



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Física y Matemáticas



**EFFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO CON CdCl_2
EN LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ÓPTICAS
DE PELÍCULAS DE SULFURO DE CADMIO (CdS) DEPOSITADAS
POR EROSIÓN CATÓDICA (SPUTTERING) A RADIO-FRECUENCIA**

TESIS

Tesis que para obtener el título de

LICENCIADO EN FÍSICA Y MATEMÁTICAS

Presenta

Maria del Rocio Espinosa Rosas

Director de Tesis

Dr. Jorge R. Aguilar Hernández

México. D.F. Diciembre 2007

AGRADECIMIENTOS

A Dios por concederme la oportunidad de llegar a esta etapa de mi vida, con salud y por haber puesto en mi camino a aquellas personas con las que he compartido mi vida y de las cuales he aprendido.

A mis padres Jorge Espinoza y Magdalena Rosas Montilla, por los valores que desde niña aprendí a su lado y me han ayudado a llegar a esta etapa de mi vida, por enseñarme a superar los obstáculos que se presentan en la vida sin decaer. Les agradezco su confianza y el apoyo incondicional en todo momento sin importar mis errores, por todo lo que hicieron para que yo pudiera cumplir mis sueños y es a ustedes a quienes dedico mi tesis.

A mi director de tesis Dr. Jorge R. Aguilar Hernández por su constante estímulo, su enseñanza, por sus consejos que me han ayudado a superarme, su apoyo y dirección en esta tesis. Gracias Doctor por apoyarme en mi formación académica, por su valiosa amistad y sobre todo por compartirme de su experiencia.

A Max por su amistad, por el apoyo que me brindó en los momentos difíciles de mi vida. Te agradezco todo lo que a tu lado aprendí sin tus consejos mi vida no sería la misma.

A ESFM-IPN por ser parte de mi formación académica, pero sobre todo a mis profesores, que en mi estancia por la Licenciatura me enseñaron y compartieron un poco de su experiencia de los cuales tengo un grato recuerdo y les debo gran parte de mi formación académica.

A mis amigos que a su lado he compartido grandes momentos, aprendí muchas cosas y sobre todo me han mostrado su apoyo.

ABREVIATURAS

CdS	Sulfuro de Cadmio
CdTe	Telurio de Cadmio
CdCl ₂	Cloruro de Cadmio
CdO	Oxido de Cadmio
SEM	Microscopia de Barrido Electrónico
E _g	Magnitud de la banda prohibida
T.T.	Tratamiento térmico
Cu	Cobre
FL	Fotoluminiscencia
V _s	Vacancias de Azufre
I _{FL}	Intensidad de Fotoluminiscencia
I _b	Intensidad de la banda de baja energía
I _{2.0}	Intensidad de la banda de 2.04 eV
I _{laser}	Intensidad del laser

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados sobre el efecto del tratamiento térmico sin y con cloruro de cadmio ($CdCl_2$) en películas de sulfuro de cadmio (CdS) depositadas por la técnica de erosión catódica magneto planar a radio frecuencia (*sputtering*), bajo condiciones específicas de presión, atmósfera, temperatura, potencia del plasma, etc.

Se realizó un análisis con rayos-X el cual indicó que las películas crecidas por este método corresponden a una estructura hexagonal.

Se realizó un análisis estructural con el SEM (Microscopio de Barrido Electrónico) el cual mostro que la muestra as-grown presenta vacancias, la muestra con cloruro de cadmio presenta un aumento la cantidad de vacancias, produciendo una muestra mucho mas homogénea por lo cual se observo una mejora del tratamiento.

Se analizó la transmitancia de las muestra de CdS , con y sin cloruro de Cadmio, y se encontró que la banda de valencia a temperatura ambiente tiene una aproximación del 5% con respecto a la reportada que con un valor del 2.40eV.

Se observó una mejora en las propiedades ópticas de las películas de CdS . Primordialmente cambios pequeños pero perceptibles en el espectro de transmisión óptica, lo que implica pequeñas variaciones en el valor de la magnitud de la banda prohibida (E_g). El hecho más importante es la observación de emisión radiativa (luminiscencia) a temperatura ambiente, lo cual permite realizar un estudio completo en función de la temperatura, en el rango $10 \leq T \leq 300$ K. Se logran observar transiciones en la región de alta energía correspondiendo a transiciones excitónicas (baja temperatura). El análisis realizado permite establecer el origen de las transiciones observadas.

INDICE

Índice - - - - -	(i)
Índice de Figuras - - - - -	(ii)
Índice de Tablas - - - - -	(iv)
Capítulo I	
INTRODUCCIÓN - - - - -	(1)
Capítulo II	
PROPIEDADES FÍSICAS BÁSICAS: Sulfuro de Cadmio (CdS) - - - - -	(7)
Capítulo III	
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
III.1 Difracción de Rayos-X - - - - -	(10)
III.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) - - - - -	(11)
III.3 Espectroscopia de Absorción UV-VIS - - - - -	(12)
III.4 Espectroscopia de Fotoluminiscencia - - - - -	(14)
Capítulo IV	
ARREGLOS EXPERIMENTALES	
IV.1 Preparación de las Muestras - - - - -	(16)
IV.2 Mediciones de Difracción de Rayos-X - - - - -	(18)
IV.3 Mediciones de espectros Transmisión Óptica (UV-VIS) - - - - -	(19)
IV.4 Mediciones de espectros de Fotoluminiscencia (FL) - - - - -	(20)
IV.4.1 FL a Temperatura Ambiente (300 K) - - - - -	(21)
IV.4.2 FL a Temperatura Variable: $15 \leq T \leq 300$ K - - - - -	(22)
Capítulo V	
RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS	
V.1 Rayos-X - - - - -	(23)
V.2 Microscopia Electrónica de Barrido - - - - -	(26)
V.3 Trasmisión Óptica (UV-VIS) - - - - -	(28)
V.4 Fotoluminiscencia	
V.4.1 FL a Temperatura Ambiente (300 K) - - - - -	(32)
V.4.2 FL a Temperatura Variable: $15 \leq T \leq 300$ K - - - - -	(34)
Capítulo VI	
CONCLUSIONES - - - - -	(43)
Capítulo VII	
BIBLIOGRAFÍA - - - - -	(44)

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1** Representación esquemática bidimensional del enlace covalente entre átomos con cuatro electrones de valencia, en el silicio.
- Figura 2** Metales, semiconductores desde el punto de vista de la teoría de bandas.
- Figura 3** Esquema de bandas de energía.
- Figura 4** Tipos de semiconductores, ● electrones (-) y ○ huecos (+)
- Figura 5 a)** Estructura cristalina (zinc-blenda) del sulfuro de cadmio **b)** Estructura hexagonal del sulfuro de cadmio.
- Figura 6** Estructura de bandas del sulfuro de cadmio fase hexagonal.
- Figura 7** Estructura de bandas del sulfuro de cadmio fase cubica.
- Figura 8** Diagrama esquemático explicativo de la ley de Bragg.
- Figura 9** Transiciones radiativas comúnmente observadas en materiales semiconductores.
- Figura 10** Diagrama esquemático para el procesamiento de materiales por erosión catódica, (sputtering).
- Figura 11** Diagrama esquemático del dispositivo de medición de espectros de difracción de rayos X.
- Figura 12** Diagrama del funcionamiento del espectrofotómetro UV-VIS.
- Figura 13** Diagrama esquemático del sistema experimental de fotoluminiscencia.
- Figura 14** Diagrama esquemático del sistema experimental de enfriamiento a base de Helio en ciclo cerrado de 15 a 300 K.
- Figura 15** Espectros de Rayos-X de las muestras de CdS estudiadas: *as-grown*, *T.T* y *CdCl₂*.
- Figura 16** Imágenes de SEM de las muestras de CdS a) *as-grown*, b) *T.T*. y c) *CdCl₂*
- Figura 17** Espectros de transmisión muestras CdS-sputtering.
- Figura 18** Variación del coeficiente de absorción α en función la longitud de onda λ .
- Figura 19** Dependencia $(\alpha h \nu)^2$ en función de la energía $h\nu$.
- Figura 20** $d(\text{O.D}) / d(h\nu)$ vs. Energía, para las muestras *as-grown*, *T.T*. y *CdCl₂*.
- Figura 21** Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente (300 K) de las muestras: *T.T*. y *CdCl₂*.
- Figura 22** Espectros de fotoluminiscencia muestra *CdCl₂*, para valores extremos de temperatura: 10 y 300 K.

Figura 23 Conjunto de espectros de fotoluminiscencia muestra $CdCl_2$, para $10 \leq T \leq 300$ K.

Figura 24 Posición del Máximo Banda I_b , en función de T.

Figura 25 Dependencia de la intensidad de la banda I_b en función de T.

Figura 26 Espectros de fotoluminiscencia, normalizados, a 10 K, en función de $I_{\text{láser}}$.

Figura 27 Posición energética de la banda I_b como función de la intensidad del láser $I_{\text{láser}}$.

Figura 28 Dependencia de la intensidad de fotoluminiscencia I_b como función de la intensidad del láser $I_{\text{láser}}$.

Figura 29 Posición energética de la banda $I_{2,0}$ como función de la intensidad del láser $I_{\text{láser}}$.

Figura 30 Dependencia de la intensidad de fotoluminiscencia $I_{2,0}$ como función de la intensidad del láser $I_{\text{láser}}$.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Magnitud de la banda de energía prohibida (E_g) de algunos aislantes y semiconductores.

Tabla 2 Propiedades físicas del Sulfuro de Cadmio.

Tabla 3 Parámetros Estructura Cristalina Hexagonal Muestra CdS *as-grown*.

Tabla 4 Parámetros Estructura Cristalina Hexagonal Muestra CdS con *Tratamiento Térmico (T.T.)*.

Tabla 5 Parámetros Estructura Cristalina Hexagonal Muestra CdS con *Tratamiento CdCl₂*.

Tabla 6 Valores de d , n , T para las muestras de CdS *as-grown*, *T.T.*, *CdCl₂*.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La visión que se tiene de las sustancias químicas es, que los átomos se enlazan entre sí ya sea cediendo o compartiendo los electrones de valencia de cada uno de los átomos que participan en los compuestos dados, pero ¿qué pasa con los electrones y los átomos en un material cristalino?

A diferencia de las sustancias químicas comunes como el agua, o incluso algunos compuestos orgánicos complejos, en donde se enlazan algunos cuantos átomos entre sí para formar moléculas con muy poca interacción entre ellas, un cristal está formado por cadenas de alrededor de quinientos mil millones de átomos en cada cm^3 , y todos ellos enlazados entre sí, podría pensarse que se trata de una molécula gigantesca, y además colocados de manera muy regular en el interior del material. Por ejemplo, la estructura de diversos semiconductores es la de átomos arreglados en pequeños cubos que se repiten uno tras otro en forma periódica, particularmente, y considerando una propiedad de tipo eléctrico tenemos dos tipos de materiales con la configuración periódica mencionada, a saber: los materiales conductores y los aislantes. Los materiales conductores se caracterizan porque los electrones de valencia, en presencia de una influencia externa, digamos un campo eléctrico, éstos pueden ser liberados de la coraza atómica y moverse casi sin dificultad dentro del material, mientras que los núcleos atómicos permanecerán en sus posiciones de equilibrio.

En contraste en un material aislante los átomos no “sueltan” a sus electrones de valencia, sino que los comparten mediante enlaces covalentes que se extienden por todo el material. Lo anterior se presenta en forma esquemática en la figura 1. Ahí se puede observar que al aplicar un campo eléctrico no habrá electrones que puedan moverse libremente bajo su influencia, y por lo tanto no circulará corriente eléctrica alguna. Esto es lo que ocurre en el silicio (Si) y el germanio (Ge) a bajas temperaturas. Sin embargo al aumentar su temperatura, los átomos tendrán mayor energía térmica, es decir vibrarán con mayor intensidad dentro del material, causando que ocasionalmente algunos electrones se dispersen por estas vibraciones, y se separen de los átomos a los que normalmente están ligados. La cantidad de electrones, en la unidad de volumen, que se liberan por efectos térmicos es pequeña, pero suficiente para que comience a observarse una corriente al aplicar un campo eléctrico en el material. En ciertos cristales, llamados propiamente aislantes, la temperatura, mínima a la cual se observara éste fenómeno deberá ser mucho mayor a aquellas a las que estamos acostumbrados en nuestra vida cotidiana. En cambio, en materiales como el silicio, podemos detectarlo a temperatura ambiente. Aún así, la resistencia eléctrica (mejor dicho la resistividad) de un trozo de silicio es mucho mayor que la de un trozo de plata u oro, por lo que podemos decir que el silicio es un *semiconductor*.

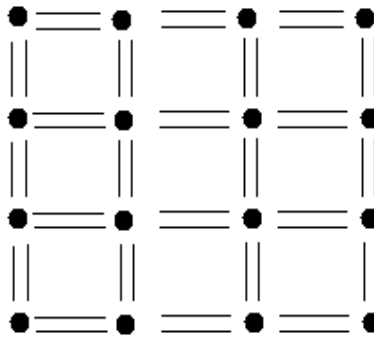


Figura 1 Representación esquemática bidimensional del enlace covalente entre átomos con cuatro electrones de valencia, en el silicio.

Debemos notar que cuando un enlace covalente se “rompe” y un electrón se libera, queda un “hueco” en el lugar correspondiente; y éste también podrá moverse al aplicar un campo eléctrico externo. Es decir debido a la presencia de los huecos mencionados, los electrones de valencia que permanecen ligados, y vecinos al hueco, al sentir la influencia de una polarización podrán moverse hacia el lugar correspondiente, dejando a su vez un hueco en una nueva posición. En otras palabras, el hueco se moverá en sentido opuesto al que se movió el electrón por el efecto del campo eléctrico; es decir en un semiconductor, además de los electrones “libres” también habrá huecos “libres” con una carga eléctrica positiva y de la misma magnitud que la de los electrones.

Metales, semiconductores y aislantes

Las bandas asociadas con las capas completas internas en los átomos originarios tienen el número exacto de electrones que les permite el principio de exclusión de Pauli. En estas bandas los orbitales no sufren alteraciones significativas y retienen su carácter atómico al formarse el sólido. Sin embargo, la banda correspondiente a la capa atómica más externa, ocupada por los electrones de valencia, es la más interesante en lo que se refiere a las propiedades de los sólidos. Si la banda más externa no está completamente llena, se denomina *banda de conducción*, pero, si está llena, se denomina *banda de valencia*.

Estamos ahora en condiciones de definir los distintos tipos de materiales de acuerdo a sus propiedades de transporte eléctrico:

- ❖ *Conductor*: es toda sustancia en que la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra inmediatamente adyacente a la energía del último estado electrónico ocupado. En otros términos, un conductor es un material en el cual la última banda ocupada no está completamente llena.

- ❖ *Aislante*: es toda sustancia en que la energía del primer estado electrónico vacío se encuentra separada, por una brecha finita, pero grande en términos de energía varios electrón-volts, de la energía del último estado electrónico ocupado.
- ❖ *Semiconductor*: es un material aislante en que el ancho de banda prohibida esté en el rango $1-3 eV$.

A fin de precisar nuestra definición de *semiconductor* recordemos que a temperatura ambiente ($300 K$) la energía térmica transferida a un electrón de la red cristalina es del orden de $27 meV$. Un cálculo estadístico, que omitiremos, muestra que ésta energía es suficiente para que una pequeña fracción de los electrones en la banda de valencia pueda “saltar” a la banda desocupada (conducción). Sin embargo, a temperatura nula ningún electrón podrá ocupar la banda superior. Por lo tanto, *los semiconductores a $0 K$ son aislantes*. Esto nos permite definir los semiconductores como *aislantes de banda prohibida angosta*. La Figura 2 muestra esquemáticamente las diferencias existentes entre las tres clases de sólidos de acuerdo a sus propiedades de transporte de carga.

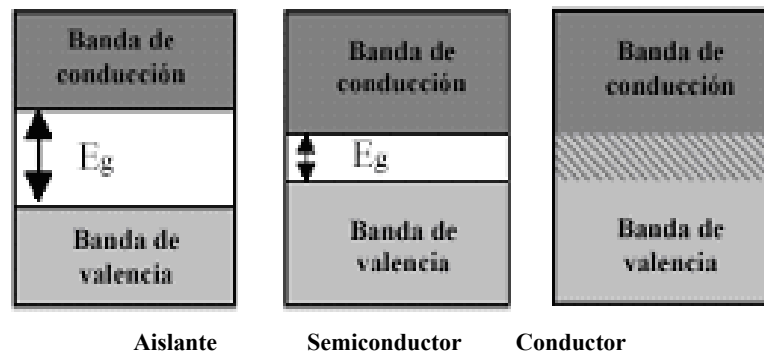


Figura 2 Metales, semiconductores desde el punto de vista de la teoría de bandas.

Tabla 1 Magnitud de la banda de energía prohibida (E_g) de algunos aislantes y semiconductores

<i>Aislantes</i>	E_g (<i>eV</i>)	<i>Semiconductores</i>	E_g (<i>eV</i>)
Diamante	5.33	Silicio	1.14
Oxido de Zinc	3.2	Germanio	0.67
Cloruro de Plata	3.2	Sulfuro de Cadmio	2.42
		Teluro de Cadmio	1.45

Conceptos de la Teoría de Bandas de Energía

La conductividad (σ) varía enormemente entre aislantes y conductores. El cociente de conductividades entre los mejores conductores (como el cobre) y el de los mejores aislantes representa el rango de valores más amplio para una propiedad física de los sólidos. La enormidad de este rango constituye un fuerte indicio de que las propiedades de transporte de carga eléctrica no son susceptibles de una explicación basada en un modelo clásico. Como veremos a continuación, una explicación adecuada para este fenómeno puede ser proporcionada por la mecánica cuántica. La teoría cuántica nos enseña que los átomos tienen niveles de energía discretos cuando están aislados unos de otros. Sin embargo, si consideramos una gran cantidad de átomos la situación cambia dramáticamente. Realicemos un experimento imaginario en el que un conjunto de N átomos idénticos inicialmente aislados son gradualmente acercados para formar una red cristalina. Observaremos los siguientes cambios en la estructura electrónica:

- ❖ Cuando los N átomos se encuentran muy próximos, las funciones de onda electrónicas se empiezan a traslapar y la interacción entre ellos ocasiona que cada nivel energético se divida en N niveles con energías ligeramente diferentes.
- ❖ En un sólido macroscópico, N es del orden de 10^{23} , de modo que cada nivel se divide en un número muy grande de niveles energéticos denominado una *banda*. Los niveles están espaciados casi continuamente dentro de una banda.
- ❖ Las bandas de energía, llamadas también bandas permitidas, se encuentran separadas unas de otras por brechas, denominadas bandas prohibidas. El ancho de estas bandas dependerá del tipo de átomo y el tipo de enlace en el sólido. Las bandas se designan por las letras s , p , d etc. de acuerdo al valor del momento angular orbital del nivel energético al cual están asociadas.

De acuerdo al principio de exclusión de Pauli, si consideramos un cristal compuesto por N átomos, cada banda podrá acomodar un máximo de $2(2l+1)N$ electrones, correspondientes a las dos orientaciones del espín y a las $2l$ orientaciones del momento angular orbital. Agreguemos que por principio de exclusión, los electrones no se aglomeran en su estado de mínima energía, haciendo imposible la formación de bandas.

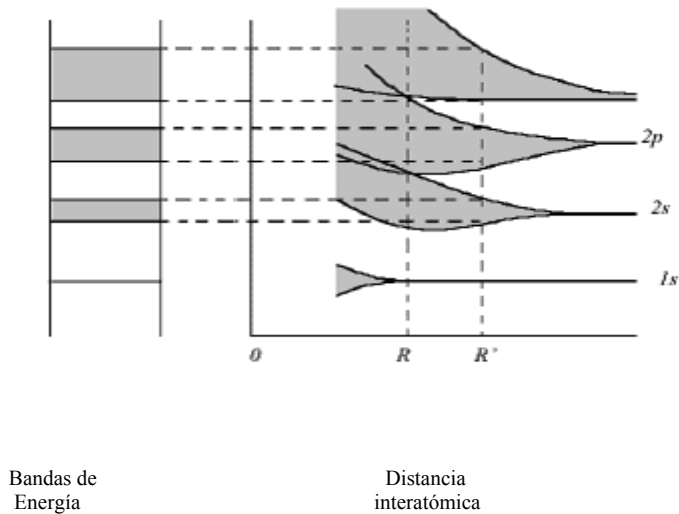


Figura 3 Esquema de bandas de energía.

Aplicaciones de los semiconductores

A partir de la década de 1950's, los dispositivos semiconductores, conocidos también como *dispositivos de estado sólido*, remplazaron los tubos electrónicos de la industria tradicional. Por la enorme reducción de tamaño, consumo de energía y costo, acompañada de mucho mayor durabilidad y confiabilidad, los dispositivos semiconductores significaron un cambio revolucionario en las telecomunicaciones, la computación, el almacenamiento de información, etc. Desde el punto de vista de su forma de operación, el dispositivo semiconductor más simple y fundamental es el *diodo*; todos los demás dispositivos pueden entenderse en base a su funcionamiento.

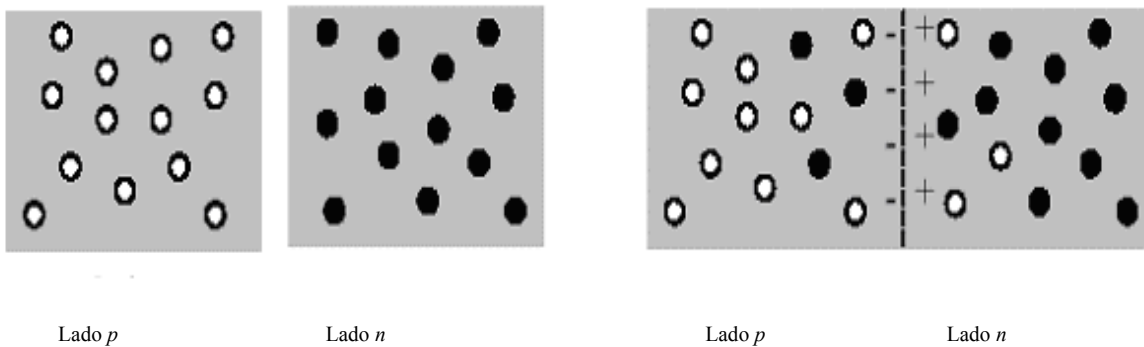


Figura 4 Tipos de semiconductores • electrones (-) y ○ huecos (+)

Cuando un semiconductor de tipo *n* y otro de tipo *p* se unen del modo indicado en la figura 4, las concentraciones inicialmente desiguales de electrones y huecos dan lugar a una transferencia de electrones a través de la unión desde el lado *p* al *n* y de huecos desde el lado *n* al *p*. Como resultado, se crea una doble

capa de carga en la unión semejante a la de un condensador de placas paralelas, siendo negativo el lado p y positivo el lado n .

Un semiconductor en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente mediante una excitación térmica a través de la banda prohibida de energía, se conoce como semiconductor intrínseco. Los huecos y los electrones creados de esta manera a menudo se denominan portadores intrínsecos de carga y de conductividad originadas por esta conductividad intrínseca. En un semiconductor intrínseco, las concentraciones de huecos y electrones siempre deben ser las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente sólo un hueco.

Considerando el caso ilustrativo de los semiconductores elementales silicio y germanio, ambos elementos del grupo IV de la tabla periódica, es relativamente fácil introducir cantidades muy pequeñas de sustancia tales como arsénico, antimonio u otros elementos pertenecientes al grupo V de la tabla periódica, como impurezas de sustitución, es decir, como átomos de impurezas que ocupan sitios de la red que normalmente estarían ocupados por átomos del semiconductor covalente. Los átomos del grupo V tienen cinco electrones de valencia. Cuatro de ellos se usan para formar enlaces covalentes con átomos circunvecinos del semiconductor, en este caso silicio o germanio, mientras el quinto se enlaza al átomo de impureza solo mediante fuerzas electrónicas que son muy débiles y, por ende se pueden ionizar con facilidad mediante la agitación térmica de la red a temperaturas ordinarias para proporcionar una conducción electrónica adicional. La componente de la conductividad eléctrica que se produce por los átomos de impureza se llama conductividad extrínseca. Una sustancia cuya mayoría de portadores se origina debido a átomos de impureza, se conoce como *semiconductor con impurezas o extrínseco*. Los átomos del grupo V de sustitución se llaman con frecuencia átomos donadores, ya que cada uno de ellos dona un electrón libre adicional al cristal produciendo semiconductores extrínsecos tipo- n (por exceso de electrones). Generalmente se necesita poca energía, del orden de meV , para ionizar un átomo de impureza donadora típica del grupo V.

Cuando elementos trivalentes como el boro (B), aluminio (Al), galio (Ga) o indio (In) elementos del grupo III de la tabla periódica, están presentes en el germanio o el silicio, por otra parte puros, los portadores en mayoría son los denominados huecos, debido a que solo tres de sus electrones se enlazan, produciendo una conductividad positiva (debida a los huecos), en este caso el material recibe el nombre de semiconductor extrínseco tipo- p (por deficiencia de electrones). Estos dos tipos de semiconductores con impurezas no son únicos pero se mencionan por que los elementos que producen estas impurezas, sus niveles establecidos están lo suficientemente cerca de la banda de conducción y de valencia, produciendo concentraciones de portadores significativas a temperaturas normales (temperatura ambiente), mientras que otros elementos, forman niveles profundos muy alejados de los bordes de la banda.

La conversión fotovoltaica de energía solar es una de las alternativas más atractivas para la generación de energía eléctrica. Un sistema muy promisorio está basado en la heteroestructura CdS/CdTe, hasta ahora la eficiencia más alta obtenida es 16.1% [1], con lo cual la eficiencia predicha de alrededor del 30% [2], aún está lejos de obtenerse. En una celda solar, al igual que para cualquier dispositivo en el que está involucrado el transporte de portadores de carga, la interfaz determina su eficiencia. En el caso de la heteroestructura CdTe/CdS la diferencia en la estructura cristalográfica del CdTe y del CdS juega un papel importante en la generación de defectos en la interfase, debido no sólo a la diferencia en los parámetros de red de ambos compuestos, sino también a que la estructura del CdTe es cúbica, mientras que la de CdS es hexagonal. Otro factor que ha sido asociado con la eficiencia limitada de la celda solar CdTe/CdS es la existencia de una composición gradual en la interfaz CdS-CdTe producida por un proceso de difusión durante su producción [3].

CAPITULO II

Propiedades Físicas Básicas del Sulfuro de Cadmio (CdS)

El CdS es un semiconductor compuesto por los elementos cadmio (Cd) y sulfuro (S) de los grupos II-VI de la tabla periódica. Tiene una banda prohibida directa cuyo valor de E_g es $2.42 eV$, a temperatura ambiente ($300 K$) [4]. Este semiconductor es utilizado como material ventana, en celdas solares del tipo CdS/CdTe gracias a que su banda de energía prohibida es ancha ($2.42 eV$), siendo mayor que la energía del máximo correspondiente del espectro solar ($\sim 1.49 eV$), por lo cual permite el paso de la mayor parte de la radiación solar hacia la unión (interfase) con el CdTe. Con las celdas solares del tipo CdS/CdTe pueden obtenerse eficiencias de conversión mayores al 15 % lo cual las hace competitivas en comparación con celdas solares de otros materiales [5][6].

Desde el punto de vista estructural este semiconductor se presenta con una estructura hexagonal altamente estable, α -CdS de la wurzita, pero también se puede obtener en la fase cúbica meta-estable β -CdS. Las películas de CdS son de naturaleza policristalina y se obtienen *tipo n* cuando se producen por erosión catódica sputtering y en general por cualquier técnica de crecimiento. Su energía de enlace es mayor a $5 eV$ lo que permite alta estabilidad térmica y química.

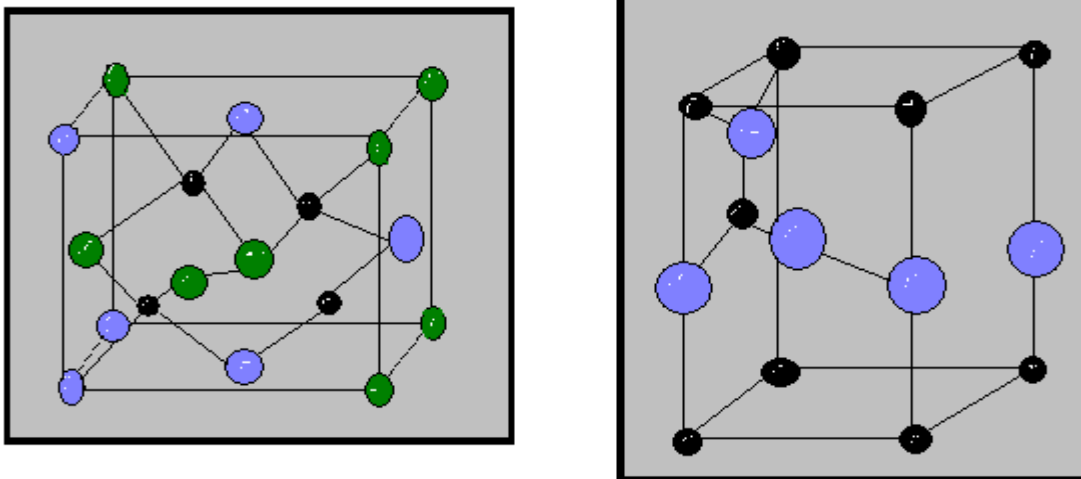


Figura 5 a) Estructura cristalina cúbica (zinc-blenda) del sulfuro de cadmio. **b)** Estructura cristalina hexagonal del sulfuro de cadmio.

La figura 6 y 7 muestran las correspondientes estructuras de banda para las fases cúbica y hexagonal, del Sulfuro de Cadmio (CdS) respectivamente.

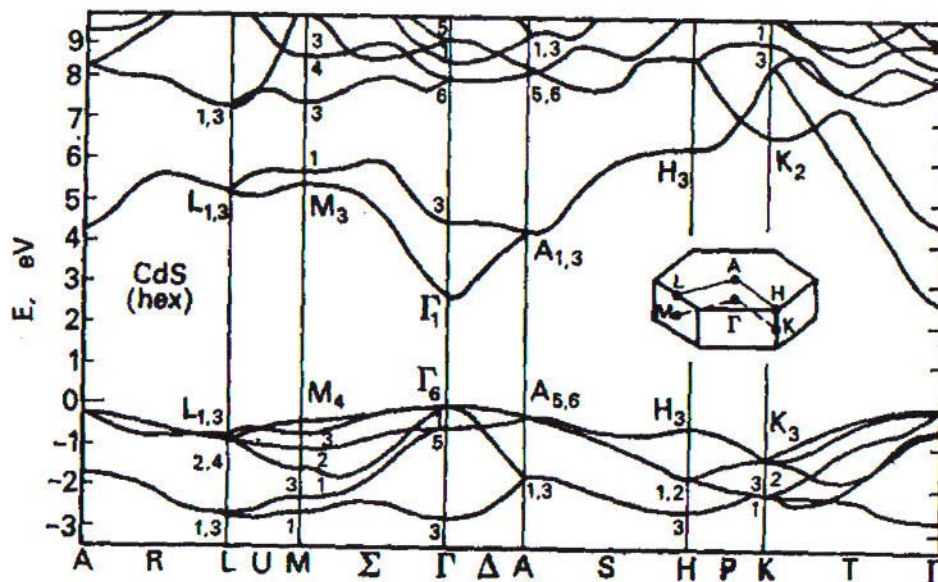


Figura 6. Estructura de bandas del sulfuro de cadmio fase hexagonal.

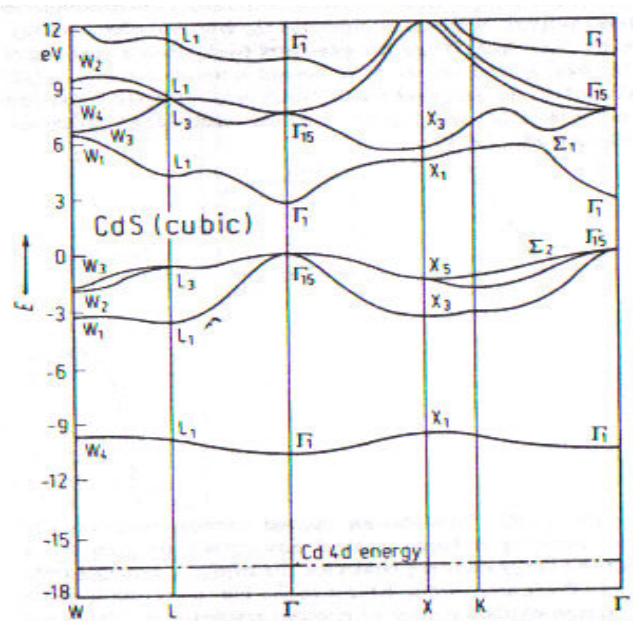


Figura 7. Estructura de bandas del sulfuro de cadmio fase cúbica.

En la siguiente tabla se resumen los valores de algunas de las más importantes propiedades del Sulfuro de Cadmio (*CdS*).[7] [8]

Tabla 2 Propiedades Físicas del Sulfuro de Cadmio

PROPIEDADES	VALOR
Estructura	Cúbica/hexagonal
Constante de red	4.1Å / $a = b = 3.81 \text{ Å}$ $c = 6.23 \text{ Å}$
Magnitud de la banda prohibida de energía (gap directo): E_g	2.42 (eV)
Masa efectiva de los “huecos” en la banda de valencia.	0.7 m_e
Masa efectiva de los electrones en la banda de valencia.	0.2 m_e
Índice de refracción : n	2.3
Movilidad de los electrones: μ_n	300 (cm ² /Vs)
Movilidad de los “huecos” : μ_p	50 (cm ² /Vs)
Constante dieléctrica : ϵ	9.12
Conductividad térmica : κ	0.2 (W/Kcm)
Temperatura de Debye : Θ_D	210 (K)
Concentración intrínseca de portadores	8.6-16.7 (10 ¹⁵ cm ³)
Movilidad Hall del electrón : $\mu_{H,n}$	0.056 (cm ² /Vs)
Movilidad de deriva de los electrones : $\mu_{dr,n}$	286 (cm ² /Vs)
Movilidad Hall de los “huecos”: $\mu_{H,p}$	6-15 (cm ² /Vs)
Movilidad de deriva de los “huecos” : $\mu_{dr,p}$	21 (cm ² /Vs)
Coefficiente de absorción : α_0	0.041 (cm ⁻¹)
Altura de la barra Schottky CdS-Au CdS-Cu	0.8 (eV) 0.35 (eV)
Susceptibilidad magnética : χ	-3.2x 10 ⁻⁶ (cm ³ /G)
Capacidad calorífica molar C_p	13.3x10 ⁻³ (K ⁻¹ mol ⁻¹)
Densidad: ρ	4.82 (gr/cm ⁻³)

CAPITULO III

Fundamentos teóricos

III.1 Difracción de Rayos X

La técnica de caracterización por medio de difracción de rayos X se basa en el principio de difracción de ondas (radiación electromagnética) al pasar a través de una sustancia cristalina, que hace las veces de red de difracción, cuya longitud de onda es igual, en orden de magnitud, a la distancia interplanar media (10^{-10} m o 1 \AA). El principal objetivo de esta técnica, es la determinación del arreglo de los átomos en la red cristalina permitiendo así determinar la estructura cristalina de las películas.

La difracción de rayos X, consiste en hacer incidir un haz de rayos X, monocromático, sobre la superficie de la muestra y analizar el espectro angular del haz difractado. Aplicando la teoría de la reflexión de Bragg se determina la posición de los planos cristalinos preferenciales de la muestra. Para el caso de las redes cristalinas se obtiene un patrón de picos, cuya posición se determina por un ángulo θ denominado ángulo de Bragg, a partir del cual se pueden conocer las características microestructurales (obtenemos la variación del tamaño de los cristales con la temperatura del depósito por ejemplo) del material bajo estudio.

Ley de Bragg

La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen}\theta \quad (1)$$

donde

- n es un número entero (orden de difracción),
- λ es la longitud de onda de los rayos X
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina y,
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

De esta forma conociendo λ , θ , n se puede determinar d y así conocer los planos correspondientes.

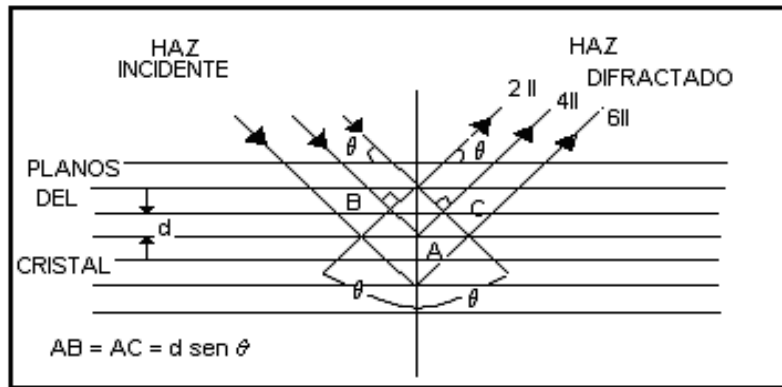


Figura 8 Diagrama esquemático de la ley de Bragg.

III.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM: Scanning Electrón Microscopy)

El **microscopio electrónico de barrido**, es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo cual significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta amplificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los microscopios electrónicos de barrido sólo requieren que éstas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa delgada metálica, y es “barrida” con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras tridimensionales, proyectados en un monitor de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

Son ampliamente utilizados en la biología celular. Aunque permite una menor capacidad de aumento que el microscopio electrónico de transmisión, este permite apreciar con mayor facilidad texturas y objetos en tres dimensiones que hayan sido pulverizados metálicamente antes de su observación. Por esta razón solamente pueden ser observados organismos inanimados, y no se puede ir más allá de la textura externa que se quiera ver. Los microscopios electrónicos sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro puesto que no utilizan radiación visible.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos

tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

III.3 Espectroscopia de Absorción Óptica UV-VIS

Los semiconductores tienen una banda de energía prohibida tal y como se describe en la figura 3. A temperaturas cerca de 0 K la banda de valencia esta llena de electrones los cuales pueden “saltar” hacia la banda de conducción bajo la influencia de una excitación externa. Esta brecha o banda prohibida, E_g , es fundamental para los semiconductores pues tiene influencia en las propiedades ópticas y electrónicas del material. La transición de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción depende de la energía suministrada al semiconductor. Recordemos que según la teoría de Einstein, la radiación puede considerarse como el flujo de partículas cuánticas llamadas fotones, donde la energía electromagnética de los fotones es proporcional a la frecuencia ν , y esta dada por:

$$E_{ph} = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

siendo h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda de radiación incidente. La energía de la luz que es absorbida por el semiconductor debe de ser mayor que E_g para que los electrones logren pasar a la banda de conducción i.e. $E_f \geq E_g$, de este modo tenemos que la longitud de onda debe de estar dada por

$$\lambda \leq \lambda_g = h \frac{c}{E_g} \quad (3)$$

Si las condiciones de absorción son conocidas, la intensidad de la radiación es reducida exponencialmente mientras viaja a través del material, si ésta fuerza es acoplada por el cristal y la transmisión del material se encuentra a una distancia d de la intensidad está dada por $\Phi = \Phi_0 \exp(-\alpha d)$, donde α es llamado el coeficiente de absorción, el cual podemos calcular mediante la siguiente expresión:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (4)$$

Para determinar las constantes ópticas asumimos que para el *CdS* la interferencia es totalmente coherente, así la localización de la interferencia máxima y mínima está dada por la parte real del índice de refracción n a través de la expresión:

$$2nd = m\lambda \quad (5)$$

donde el orden de interferencia m es un entero para máxima y un medio entero para mínimos. No existe un método para obtener n o d separadamente de la ecuación 5, de cualquier modo estos parámetros pueden ser determinados como sigue: en la región transparente donde $\alpha = 0$ el valor de n en el mínimo está dado por la siguiente relación:

$$n = [M + (M^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (6)$$

con $M = 2s / T_{min} - (s^2 - 1) / 2$ donde T_{min} es la transmitancia a los valores λ correspondientes a un mínimo y s el índice de refracción del substrato.

El índice de refracción en dos mínimos consecutivos puede obtenerse resolviendo la ec. 2. Esos valores son subsecuentemente usados para determinar el espesor de la película a través de la siguiente expresión:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (7)$$

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción en dos consecutivos mínimos y λ_1 λ_2 las correspondientes longitudes de onda.

Los valores de n y d calculados previamente en las ec. (6) y (7) determinan el orden de interferencia m . El valor de n en el total de la región de interferencia puede ser calculado sustituyendo los valores de m y d en la ec. (5). En la zona de libre interferencia: el índice de refracción n se determina extrapolando la curva de n vs. λ obtenida previamente, ajustando la dependencia $n = n(\lambda)$ por medio de la ecuación de Cauchy $n = A + B/\lambda^2$

El coeficiente de absorción en la región de alta absorción de la zona libre de interferencia se calcula usando la ecuación:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \left\{ \left[\frac{(n+3)^3 (n+s^2) \Gamma}{16n^2 s} \right] \right\} \quad (8)$$

El valor de E_g se determina usando

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (9)$$

La cual da la dependencia de α en función de $h\nu$ para transiciones directas permitidas la intersección de la curva $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ con el eje $h\nu$, la cual implica $\alpha = 0$ permite determinar el valor de E_g . [9]

III.4 Espectroscopia de Fotoluminiscencia

La espectroscopia de fotoluminiscencia en semiconductores, es una técnica de análisis espectral en la cual se analiza la emisión de luz (intensidad y posición energética) de una muestra foto-excitada con radiación en función de la energía del fotón incidente, por lo cual es una herramienta importante para el análisis de la estructura de los estados electrónicos.

Cuando se hace incidir sobre un semiconductor un fotón de energía mayor que E_g , el ancho de la banda prohibida del material, se excita un electrón desde la banda de valencia a un estado en la banda de conducción, generándose un hueco en la banda de valencia. El par electrón- hueco puede quedar ligado creándose un estado excitado llamado excitón, cuya energía es menor que E_g en una cantidad igual a la energía de enlace del par electrón-hueco. Los electrón-hueco pueden ser atrapados por un nivel de defecto un donador o un aceptor, en tal caso se designan como excitones ligados.

Los excitones decaen radiativamente, emitiendo con ello radiación (luz) con energía igual o menor a E_g . En la **figura 9** se representan de forma esquemática los diferentes tipos de transiciones electrónicas que

dan origen a las señales (bandas) de fotoluminiscencia, las cuales dependen fundamentalmente de la estructura de bandas del semiconductor particular:

- a) Se muestra esquemáticamente el proceso de absorción de fotones, mediante el cual un electrón es excitado a la banda de conducción del sólido quedando un hueco en la banda de valencia, es decir, el fotón incidente crea un par electrón – hueco.
- b) el electrón de la banda de conducción decae, térmicamente, hasta el fondo de la banda de conducción, desde esta posición (estado) puede decaer a la banda de valencia, para recombinarse con un hueco en esta banda emitiéndose así un fotón con energía E_g . Esta transición se denomina banda-banda.
- c) es la transición que involucra la recombinación de un electrón en un estado donador con un hueco de banda de valencia.
- d) en esta transición se produce la recombinación de un electrón en la banda de conducción con un hueco en el estado aceptor.
- e) por ultimo esta transición involucra la recombinación de un electrón en un estado donador con un hueco en un estado aceptor.

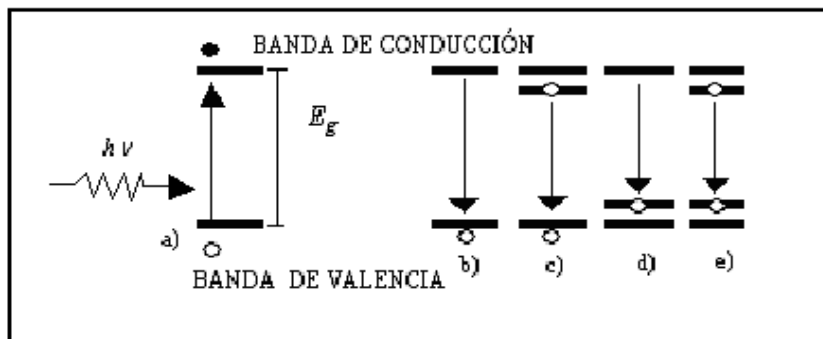


Figura 9 Transiciones radiativas comúnmente observadas en materiales semiconductores.

CAPITULO IV

Arreglos Experimentales

IV.1 Muestras

El crecimiento de películas delgadas por medio de la técnica de erosión catódica magneto-planar “sputtering” ha sido de suma importancia y de gran interés en los últimos años. Por sputtering a radio-frecuencia (*RF*), la composición de las películas obtenidas tienen, en general, la misma composición del blanco empleado, por esto es que se logra un crecimiento casi congruente. Así ha sido demostrado para metales no-activos y aislantes, que es posible fabricar películas a temperaturas relativamente bajas [10]. Otras ventajas de las películas crecidas en el sistema sputtering es que poseen muy buena adherencia al substrato y una mayor uniformidad aun en áreas grandes.

La erosión catódica o sputtering, es un proceso por el cual la superficie de un blanco, polarizado negativamente, es desintegrado bajo la acción del bombardeo de iones positivos de un gas inerte. En la teoría propuesta por Pease [11] se visualiza el proceso de erosión (sputtering), como un proceso de transferencia de cantidad de movimiento (momentum), en donde el ion a incidir sobre el blanco produce un impulso primario sobre un átomo de la superficie. El átomo golpeado puede penetrar en el blanco o ser expulsado, dependiendo de la dirección y la intensidad del impulso recibido. Los fenómenos básicos que tienen lugar en el interior de la descarga del plasma son: excitación, relajación, ionización y recombinación.

De estos fenómenos el más relevante para la erosión catódica es la ionización de los átomos neutros del gas inducido que es provocada por la colisión de electrones acelerados por la diferencia de potencial entre los electrodos con dichos átomos. Cuando comienza la descarga del plasma, los iones positivos golpean el blanco y remueven principalmente átomos neutros por transferencia de momento, estos se condensan formando una película sobre el sustrato. Existen además otras partículas y radiación electromagnética que se producen en el blanco (iones, electrones secundarios rayos x, fotones), las cuales pueden afectar las propiedades de la película.

La figura 10 presenta esquemáticamente el corte transversal del sistema de crecimiento *RF-Sputtering* con el cual se realizó el crecimiento de las películas delgadas semiconductoras de sulfuro de cadmio (CdS). El blanco (ánodo) es una “pastilla” de material CdS el cual va a ser depositado, y el cual se encuentra conectado a una fuente de radio-frecuencia. El substrato se coloca justamente frente al blanco a una distancia aproximada de 5 cm. Los blancos de sulfuro de cadmio son de 6” de diámetro, 0.25” de

espesor y de 99.99% de pureza. La cámara de crecimiento se evacua a una presión residual de aproximadamente 10^{-6} Torr. Después de la cual se permite el paso del gas; argón, a razón de 20 sccm.

Para el tratamiento térmico se usaron parámetros fijos determinados con anterioridad; estos fueron; temperatura $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. De las tres muestras iniciales dos de ellas fueron sometidas a tratamiento térmico; a saber a) tratamiento térmico (T.T.) y b) tratamiento térmico con cloruro de cadmio (CdCl_2). En el caso de la muestra tratada con CdCl_2 , sobre ésta se atomizó una solución de CdCl_2 al 1 % para formar una capa uniforme sobre la superficie de la película de CdS ; posteriormente se metió al horno a la misma temperatura y tiempo que la muestra T.T.

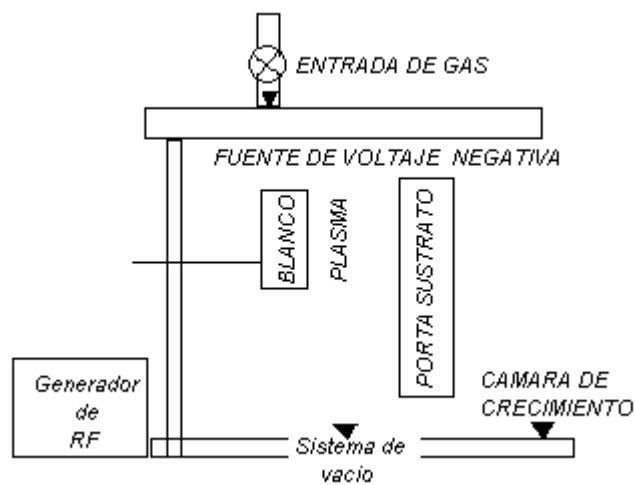


Figura 10 Diagrama esquemático para el procesamiento de materiales por erosión catódica.

IV.2 Medición de Patrones de Difracción de Rayos X

El arreglo experimental para medir el espectro de difracción de rayos X de un material, es el correspondiente a un difractómetro de rayos X Siemens Kristalloflex 500 conectado a una PC a través de una interfase mediante un sistema DACO para automatizar la captura y manejo de los espectros.

La siguiente figura muestra el arreglo típico para medir el espectro de rayos-X

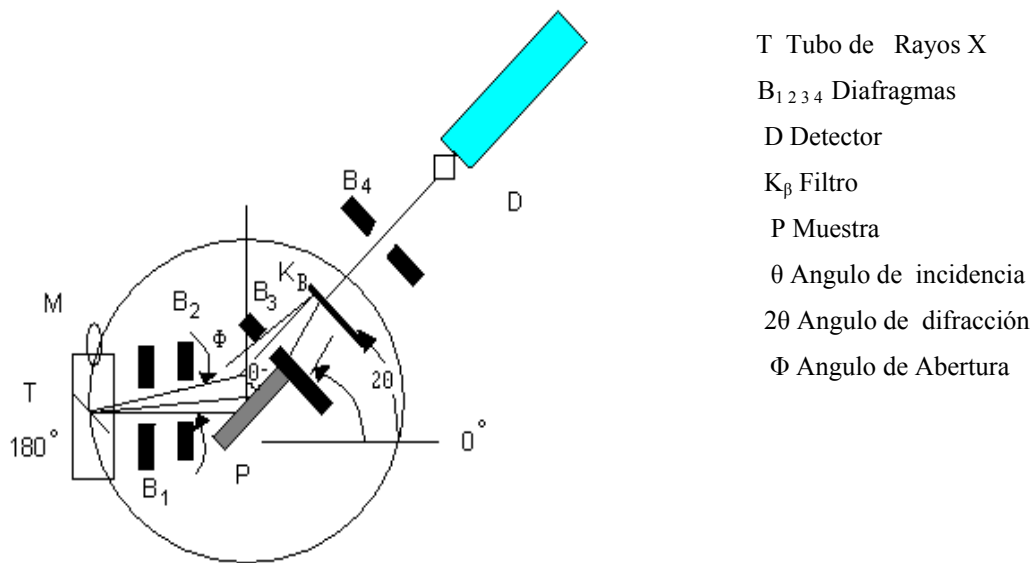


Figura 11 Diagrama esquemático del dispositivo de medición de espectros de difracción de rayos X.

IV.3 Medición de espectros Transmisión y Absorción

En el proceso de absorción un fotón de energía conocida ($h\nu > E_g$) excita un electrón desde un estado de menor energía hasta uno de mayor energía, en la estructura de bandas de un semiconductor.

La absorción de fotones con energía mayor que la magnitud de la banda de energía E_g promueve electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Por cada electrón promovido se produce un hueco en la banda de valencia, los pares electrón- hueco foto generados son portadores libres de carga opuesta que, en ausencia de un campo eléctrico, se recombinan rápidamente, liberando de esta manera el exceso de energía principalmente en forma calor y en algunos casos como fotones (recombinación radiativa)

La absorción de fotones de energía menor a E_g es prácticamente nula, mientras que la absorción aumenta drásticamente para longitudes de onda mayores o iguales a E_g ($= h\nu$)

El espectrofotómetro es un instrumento que es usado para medir la intensidad de luz transmitida en comparación con la intensidad de luz procedente de una fuente patrón. Esta comparación permite determinar la absorción óptica de la sustancia que da origen así a un espectro de transmisión.

La figura 12 muestra en detalle el arreglo óptico constituyente de un espectrofotómetro moderno. Generalmente este tipo de aparatos están completamente automatizados. El arreglo consiste esencialmente de una fuente luminosa (lámpara de deuterio) emitiendo radiación en el rango visible; una red de difracción, la cual divide la luz de la lámpara en sus diferentes componentes (longitudes de onda λ), un emisor de haz para enviar el haz en dos trayectorias distintas (referencia y muestra), así como una serie de espejos, filtros, lentes, rendijas y un par de detectores, a los cuales llega la señal de referencia y aquella procedente de la muestra. El sistema está acoplado a una computadora personal que por medio de un software maneja dicho sistema según las indicaciones del operador.

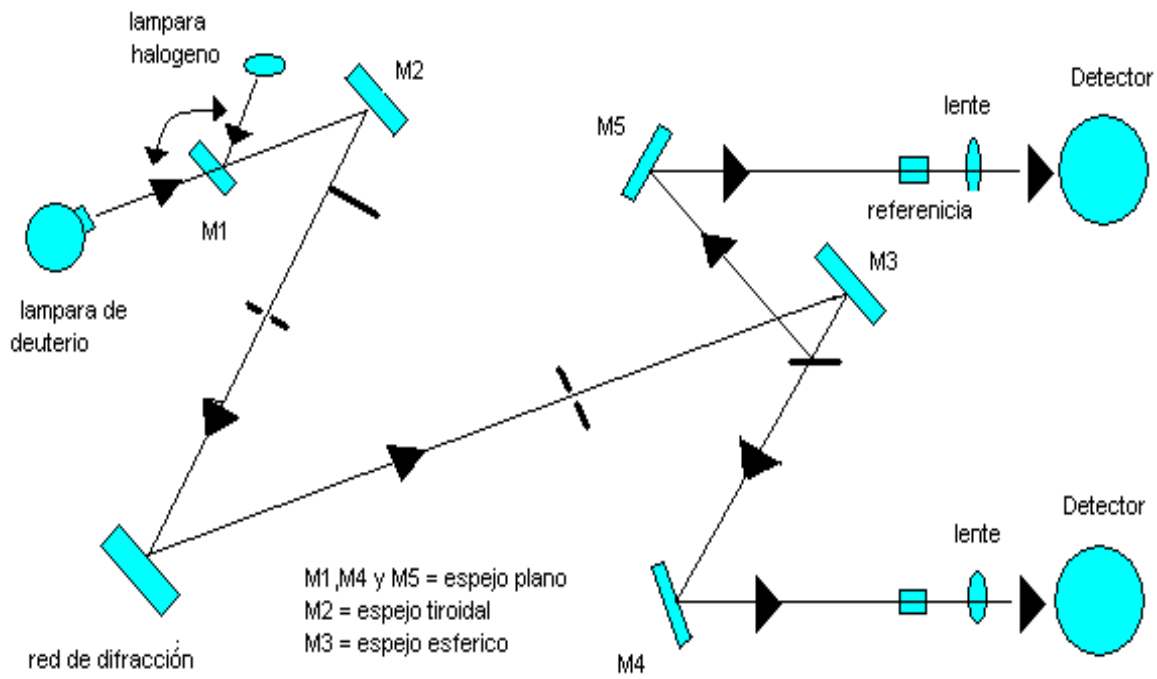


Figura 12 Diagrama del funcionamiento del espectrofotómetro UV-VIS.

IV.4 Medición de Espectros de Fotoluminiscencia

IV.4.1. FL a Temperatura ambiente

La fotoluminiscencia se refiere a la luz emitida por un material al ser excitado por una fuente luminosa de alta intensidad (láser). Este proceso consiste en que el fotón de energía $h\nu$ excita un átomo del material, es decir, se produce absorción de luz y los electrones excitados brincan de su estado base de energía a un nivel de energía diferente dejando un hueco en su lugar, después de cierto tiempo transcurrido el electrón decae al estado base emitiendo luz, produciendo así el efecto de luminiscencia. Con la técnica de fotoluminiscencia se puede obtener información sobre los niveles de energía y densidad de estados electrónicos del material así como identificación de replicas fonónicas, procesos excitónicos y en particular permite evaluar la calidad cristalina del material. El sistema de medición utilizado para obtener espectros de fotoluminiscencia de las películas semiconductoras se muestra en la figura 13. Este tiene como componentes principales un doble monocromador SPEX 1403 el cual realiza el análisis espectral de la señal (luz) proveniente de la muestra al ser irradiada. En la rendija de salida del doble monocromador se encuentra acoplado el detector el cual es un tubo fotomultiplicador, el cual envía la señal al preamplificador conectado a su vez a un contador de fotones el cual envía la señal a una computadora personal, donde finalmente se presenta la señal en tiempo real y se almacenan los datos. La fuente luminiscente de alta intensidad la provee un láser de argón (Spectra Physics) entonado en $\lambda = 4579 \text{ \AA}$ con 10 mW de potencia.

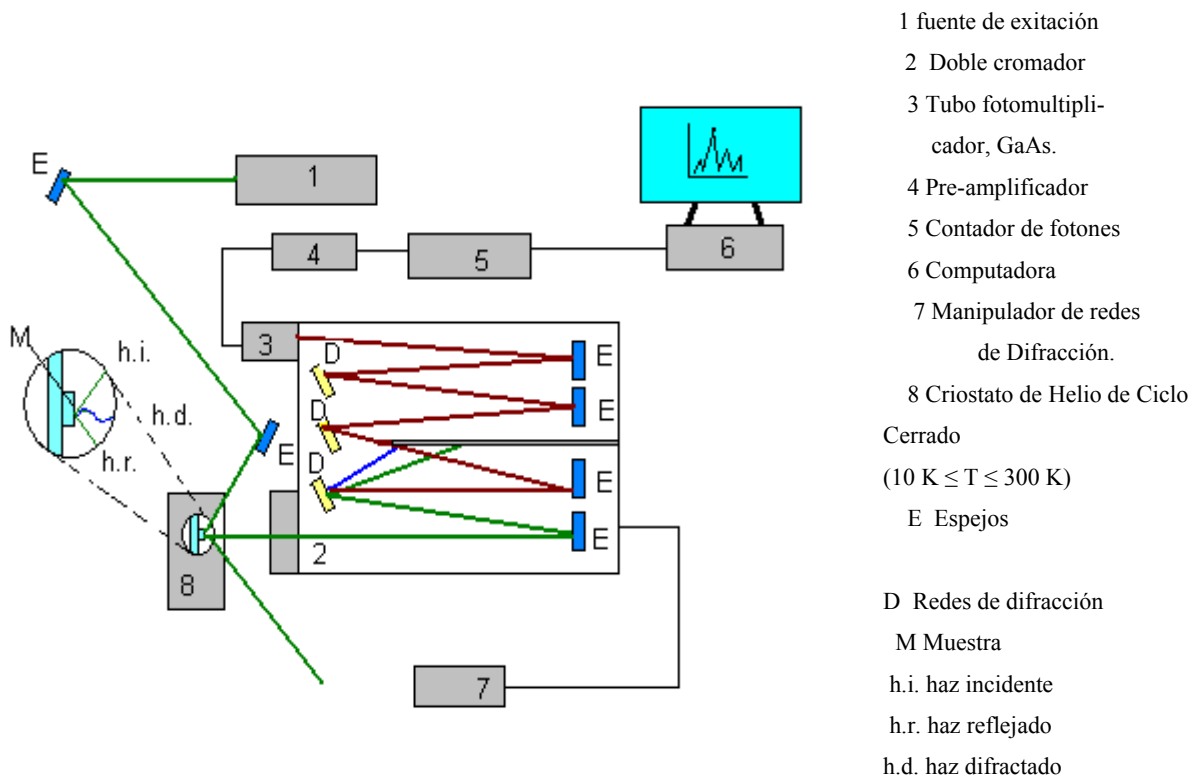


Figura 13 Diagrama esquemático del sistema experimental de fotoluminiscencia

IV.4.2. FL a Temperatura Variable.

Para cada una de las muestras se realizaron mediciones de fotoluminiscencia variando la temperatura en el rango $15-300\text{ K}$. Para estas mediciones la muestra se colocó dentro de un criostato, al cual se le hace vacío por medio de un sistema consistente de una bomba mecánica y una bomba turbomolecular. Por el “dedo frío” del criostato se hace circular helio (gas) por medio de un sistema (compresión) de ciclo cerrado. La temperatura de la muestra se monitorea por medio de un controlador de temperatura.

Para medir la presión necesaria para iniciar el enfriamiento de la muestra se utiliza el medidor de vacío Varían, modelo 801. Esta parte del sistema se muestra en el siguiente diagrama:

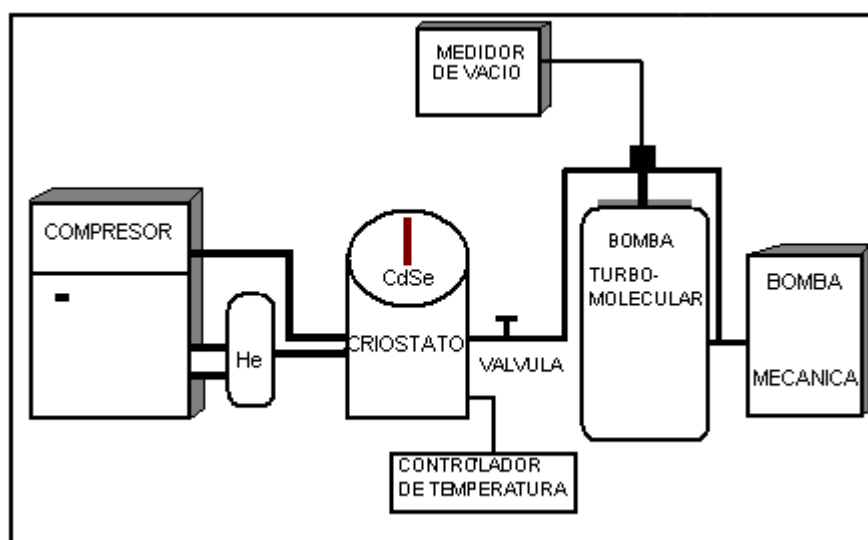


Figura 14. Diagrama esquemático del sistema experimental de enfriamiento a base de Helio en ciclo cerrado de $15\text{ a }300\text{ K}$.

La muestra se encuentra libre de esfuerzos mecánicos, montada en el porta-muestras sujeto a la base del dedo frío del criostato. La temperatura de la muestra se mide con un par de sensores, cuyo elemento principal es un diodo de silicio.

CAPITULO V

Resultados Experimentales

V.1 Espectros de Difracción de Rayos X

La estructura cristalográfica de las películas de CdS estudiadas (tal y como fue crecida: *as-grown*; tratada térmicamente: *T.T.*; y tratada con cloruro de cadmio: $CdCl_2$) fue analizada por medio de difracción de Rayos-X, empleando la línea K_{α} del cobre (Cu) con una longitud de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Los correspondientes espectros de difracción para cada una de estas muestras se presentan en la figura 15. Cabe mencionar que existe una diferencia muy pequeña ($\sim 0.021^\circ$) entre la posición del plano (111) de la estructura cúbica (ZB) y el plano (002) de la estructura hexagonal (W), lo cual dificulta la asignación precisa de la estructura cristalina.

En nuestro caso tenemos que el difractograma de la muestra *as-grown* tiene el máximo principal en la posición $2\theta = 26.82$, que de acuerdo con las tablas ASTM correspondería con el plano (111), $2\theta = 26.505$, de la estructura cúbica o con el plano (002), de $2\theta = 26.39$, de la estructura hexagonal.

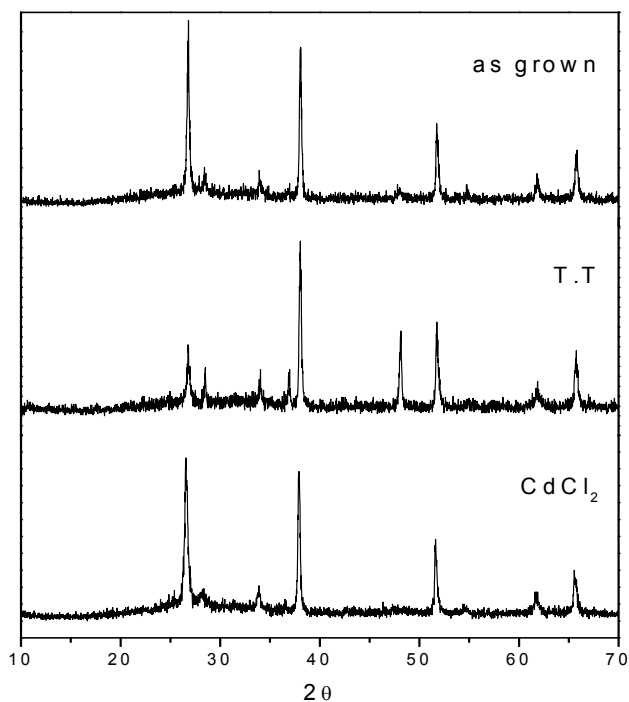


Figura 15 Espectros de Rayos-X de las muestras de CdS estudiadas: *as-grown*, *T.T.* y $CdCl_2$.

Es un hecho que se deben considerar los restante picos de difracción para realizar una mejor asignación de la estructura cristalina, de esta manera, al considerar el resto de máximos de difracción tenemos que se tienen los planos (101): $2\theta = 28.188$, (112): $2\theta = 51.72$, (004): $2\theta = 54.84$, (104): $2\theta = 61.8$, (203): $2\theta = 65.82$. Estos valores tienen una desviación promedio del 2% de los reportados en las tablas. De esta manera se pueda afirmar que la muestra *as-grown* crecida por la técnica de sputtering cristaliza en la estructura hexagonal (wurzita), en la dirección preferencial (002). Los picos de difracción en $2\theta = 34$ y $2\theta = 38$ corresponden a los planos (111) y (200) respectivamente del *CdO*, lo cual implica la presencia de este óxido en las películas de *CdS* estudiadas.

Los valores de los espaciamentos interplanares correspondientes, determinados a partir de la ley de Bragg, se resumen en la Tabla V.3, junto con los planos correspondientes:

Tabla 3 Parámetros Estructura Cristalina Hexagonal Muestra *CdS as-grown*

2θ	θ	$\text{sen}(\theta)$	$d / \text{Å}$	Plano (h, k, l)
26.82	13.41	0.23191	3.32	(002)
28.19	14.095	0.24353	3.16	(101)
33.92	16.96	0.29107	2.64	(111) <i>CdO</i>
38.08	19.04	0.32622	2.36	(200) <i>CdO</i>
51.72	25.86	0.43617	1.77	(112)
54.84	27.42	0.4605	1.67	(004)
61.80	30.90	0.51354	1.50	(104)
65.82	32.91	0.54332	1.42	(203)

El correspondiente patrón de difracción de la muestra de *CdS*, después de haberla sometido a tratamiento térmico (*T.T.*), se presenta en la figura 15 b). Se tienen prácticamente los mismos picos de difracción con un aumento considerable en la formación de *CdO*, siendo esta la fase predominante. En la Tabla 4 se resumen las asignaciones de los planos en función del valor de 2θ , para la muestra *CdS T.T.*

Tabla 4 Parámetros Estructura Cristalina Hexagonal Muestra CdS con *Tratamiento Térmico (T.T.)*

2θ	θ	$\text{sen}(\theta)$	d / Å	Plano (h, k, l)
26.82	13.41	0.23191	3.32	(002)
28.46	14.23	0.24581	3.13	(101)
34.04	17.01	0.29258	2.63	(111) CdO
38.04	19.02	0.35589	2.16	(200) CdO
48.12	24.06	0.40769	1.89	(103)
51.74	25.87	0.43633	1.76	(112)
61.88	30.94	0.51414	1.50	(104)
65.76	32.88	0.54288	1.42	(203)

El pos-tratamiento con cloruro de cadmio (CdCl_2) reordena nuevamente la red cristalina de la película, volviendo a la orientación preferencial a lo largo del plano (002) de la estructura hexagonal. La Tabla 5 se resumen las asignaciones de los planos correspondientes.

Tabla 5 Parámetros Estructura Cristalina Hexagonal Muestra CdS con *Tratamiento CdCl₂*

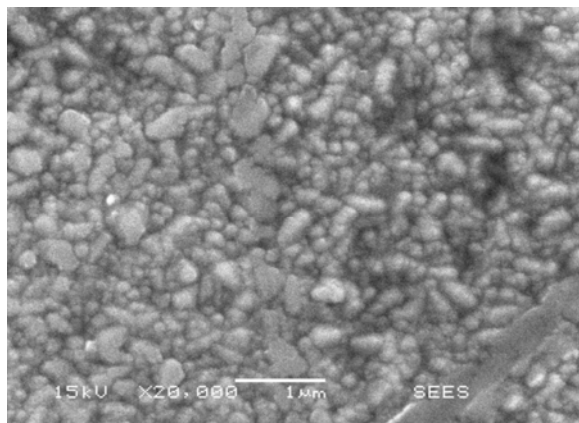
2θ	θ	$\text{sen}(\theta)$	d / Å	Plano (h, k, l)
26.52	13.26	0.22937	3.36	(002)
28.48	14.24	0.24598	3.13	(101)
33.78	16.89	0.29053	2.65	(111) CdO
37.92	18.95	0.32474	2.37	(200) CdO
47.82	23.91	0.40530	1.89	(103)
51.62	25.81	0.43538	1.77	(112)
54.74	27.37	0.45973	1.67	(004)
61.62	30.81	0.51219	1.50	(104)
65.62	32.81	0.54185	1.42	(203)

Como se observa de los tres difractogramas siempre existe la presencia de CdO. Se ha reportado que la formación de CdO resulta de someter la película de CdS a temperaturas $T \geq 370$ °C por tiempos mínimos de 5 minutos [12]. Este compuesto es un óxido conductor transparente con un ancho de banda de 2.3 eV. La identificación mas precisa de este compuesto va mas allá del alcance de esta tesis.

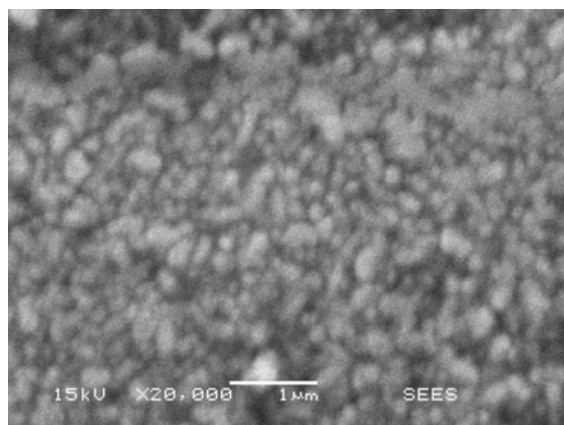
V.2 Espectros de Microscopia Electrónica de Barrido

Con la finalidad de visualizar la morfología de la superficie de las películas de CdS (*as-grown*, *T.T.* y $CdCl_2$) se exploró la superficie por medio de microscopia electrónica de barrido. La figura 16 presenta tres imágenes cada una correspondiendo a las muestra estudiadas a) *as-grown*, b) *T.T.* y c) $CdCl_2$

a)



b)



c)

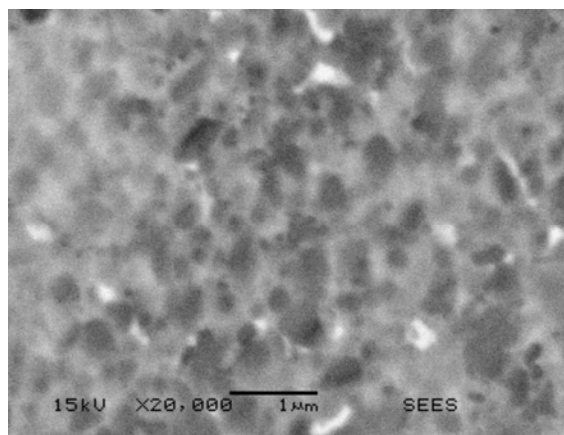


Figura 16. Imágenes de SEM de las muestras de CdS a) *as-grown*, b) *T.T.* y c) $CdCl_2$

En la imagen a) de la figura 16, para la muestra *as-grown*, se observa una superficie homogénea totalmente cubierta compuesta de cristales con una distribución de tamaños de grano variando desde los 500 nm (0.5 μm) hasta unos 100 nm (0.1 μm). La mayoría de los cristales están bien definidos y agrupados formando aglomerados. No se logra observar que los cristales individuales posean una geometría definida.

La imagen b) de la misma figura 16 corresponde a la muestra tratada térmicamente (*T.T.*). Se observa prácticamente lo mismo que en la imagen correspondiente a la muestra *as-grown* salvo que se presentan inhomogeneidades, principalmente, la evaporación del material debido a la temperatura del tratamiento es decir, existen o se forman “pinholes”.

Para el caso de la muestra tratada térmicamente con CdCl_2 , la imagen c) de la figura 16 pone de manifiesto el aumento del tamaño debido a la coalescencia de cristales contiguos; el tamaño promedio alcanzado es aproximadamente 250 μm . Se observa así mismo la generación de un mayor número de “pinholes” en la superficie de la película.

V.3 Espectros de Trasmisión

Las características ópticas básicas se estudiaron por medio de absorción óptica vía la determinación del espectro de transmisión.

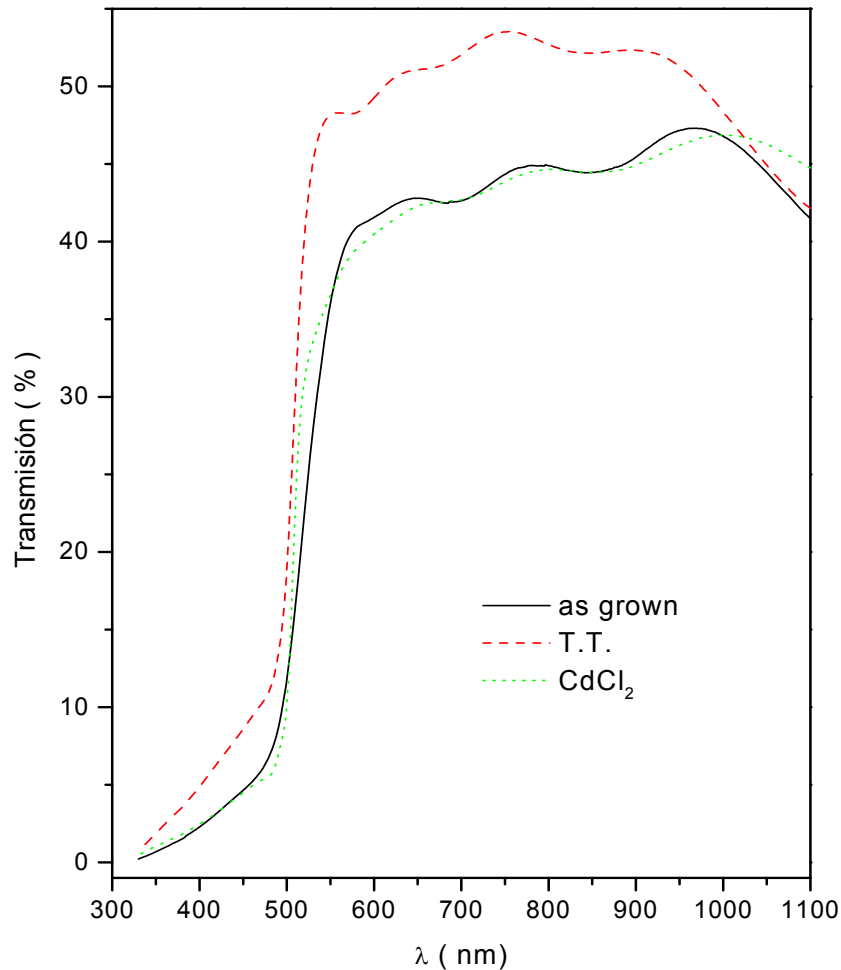


Figura17 Espectros de transmisión muestras CdS-sputtering.

La figura 17 presenta los espectros de transmisión, en la región visible del espectro electromagnético, para cada una de las tres muestras estudiadas: *as-grown*, *T.T.*, *CdCl₂*.

Las características generales de los tres espectros son prácticamente las mismas : i) una región de baja absorción ($\alpha \rightarrow 0$) en la parte de longitud de onda larga ($\lambda > 560$ nm), presentando una serie de máximos y mínimos (mas o menos bien definidos) lo cual indica una uniformidad en el espesor de la muestra, ii) la región del canto de absorción, $\Delta \lambda \sim 75$ nm., donde el valor de la transmisión (absorción) cambia en mas de un 75 %. En esta región el valor de la energía $h\nu$ del fotón incidente es mayor o igual que

la magnitud de la banda prohibida E_g , siendo absorbidos estos fotones por los electrones en la banda de valencia y pudiendo “saltar” hacia la banda de conducción (niveles electrónicos de mayor energía).

Las características de estos espectros de transmisión (patrón de interferencia en la zona de baja absorción y pronunciado canto de absorción) permiten aplicar la metodología presentada en III.3

El patrón de interferencia (máximos y mínimos) nos permite, a partir de la ecuación 7 (sección III.3), calcular el espesor de la película, determinando previamente el índice de refracción correspondiente, por medio de la ecuación 6 (sección III.3) conocido el factor M. En la tabla 6 se resumen los valores de T , M , n , d para cada una de las muestras (*as-grown*, *T.T.*, $CdCl_2$).

Tabla 6 Valores de d , n , T para las muestras de CdS *as-grown*, *T.T.*, $CdCl_2$

as-grown				
λ (nm)	T	n	$d(m) \times 10^{-7}$	M
970	0.473	3.03	3	2.17
772	0.448	3.63	3	2.73
647	0.428	3.72	3	3.34
T.T.				
λ (nm)	T	n	$d(m) \times 10^{-7}$	
905	0.523	2.81	4	2.09
760	0.535	3.317	4	3.09
630	0.507	3.40	4	3.83
CdCl₂				
λ (nm)	T	n	$d(m) \times 10^{-7}$	
1010	0.468	3.05	3	1.60
779	0.444	3.64	3	2.60

La determinación del coeficiente de absorción en la zona del canto de absorción depende del conocimiento del índice de refracción n como función de la longitud de onda (λ), para lo cual hacemos uso del hecho de que en esta parte del espectro la dependencia de n con λ viene dada por la ecuación de Cauchy: $n(\lambda) = A + B/\lambda^2$, conocidos algunos valores de n (en la zona de interferencia), y a partir del ajuste por mínimos cuadrados de la dependencia n vs. $1/\lambda^2$ obtenemos:

$$\text{as-grown: } n(\lambda) = 2.589 + 5.23 \times 10^{-13} / \lambda^2$$

$$\text{T.T.: } n(\lambda) = 2.402 + 5.24 \times 10^{-13} / \lambda^2$$

$$\text{CdCl}_2: n(\lambda) = 2.178 + 5.13 \times 10^{-13} / \lambda^2$$

Con la expresión 8 (Sec. III .3) podemos determinar $\alpha = \alpha (\lambda)$ en la región del canto de absorción. La grafica siguiente, figura 18, presenta α vs. λ en la región del canto de absorción: 475 a 570 nm.

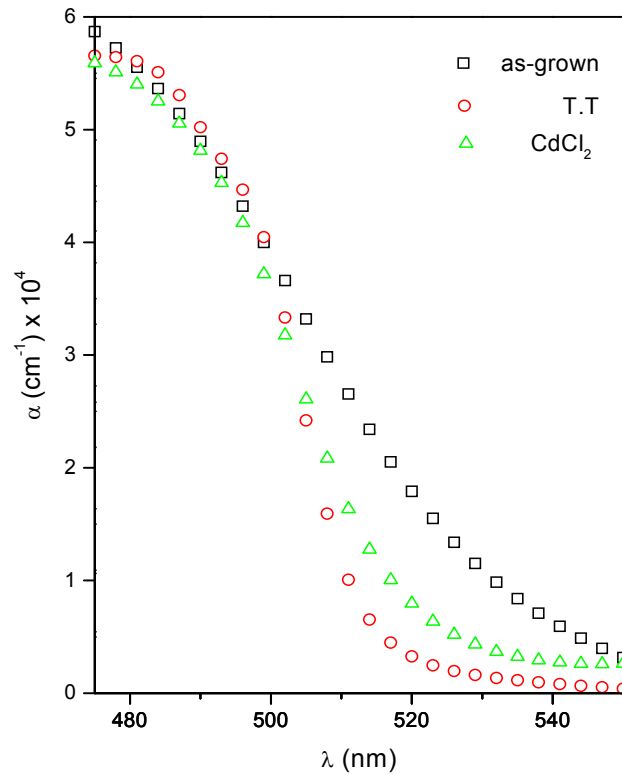


Figura 18. Variación del coeficiente de absorción α en función la longitud de onda λ .

Finalmente la dependencia del coeficiente de absorción α en función de la energía, en caso de transiciones directas permitidas, se expresa por la ecuación 9 (Sec. III .3), a partir de la cual se construye la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs. E , tal y como se muestra en la figura 20:

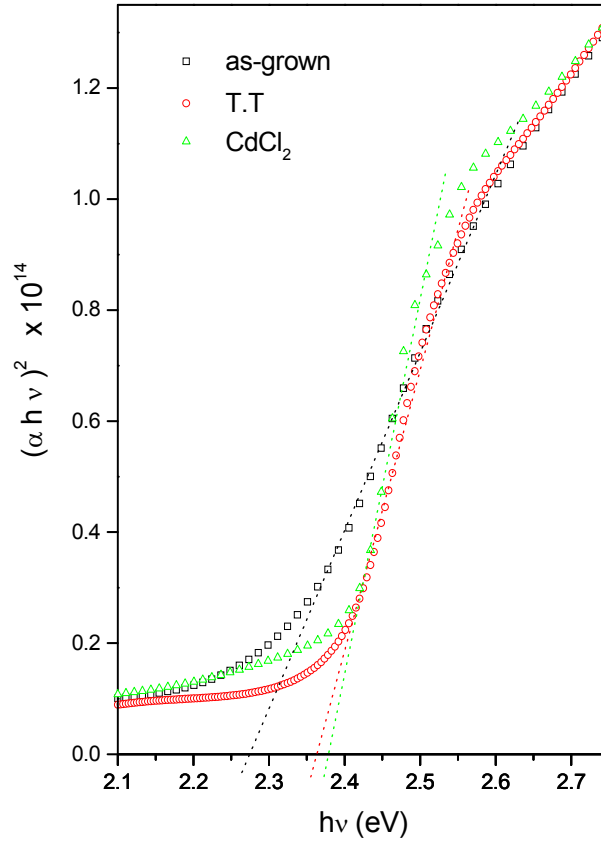


Figura 19 Dependencia $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía $h\nu$.

La extrapolación de la parte lineal de esta gráfica a $\alpha = 0$ permite determinar el valor de E_g , tal y como se observa en la misma figura, línea recta punteada. Los valores así determinados para cada una de las muestras son: *as-grown*: 2.277 eV; T.T: 2.366 eV; CdCl_2 : 2.384 eV.

Los valores calculados de E_g para las muestras estudiadas son aproximadamente un 5 % menores que el valor para el monocristal: 2.40 eV. Sin embargo, esta aproximación desecha posibles efectos excitónicos, los cuales pueden estar presentes en el material, y los cuales no pueden ignorarse totalmente. Para considerar estos efectos debe considerarse que, en general, en la región del canto de absorción el espectro de transmisión puede separarse en dos partes, a saber una con a) curvatura positiva (pendiente creciente) y otra con b) curvatura negativa (pendiente decreciente). Cada una de estas partes está descrita por ecuaciones diferentes:

$$a) \quad \alpha = \alpha_0 \exp\left[\frac{b}{KT}(h\nu - h\nu_0)\right]$$

la cual se obtiene a partir de la regla de Urbach [13] y

b)

$$\alpha = A^* \frac{2\pi E_b^{1/2}}{1 - \exp\left(\frac{-2\pi E_b^{1/2}}{\sqrt{h\nu - E_g}}\right)}$$

para la absorción por arriba de la banda-prohibida (transiciones banda-banda), siendo E_b la energía de enlace más baja del excitón. De esta manera, la magnitud de la banda prohibida, la cual representa el inicio de la absorción banda-banda, es aquella energía para la cual la curva cambia de positiva a negativa, o equivalentemente la energía a la cual la razón de cambio de absorción es máxima.

Bajo estas condiciones se calculó:

$$\frac{d(O.D)}{d(h\nu)}$$

Para cada espectro de la figura 19, obteniéndose los resultados representados en la siguiente grafica:

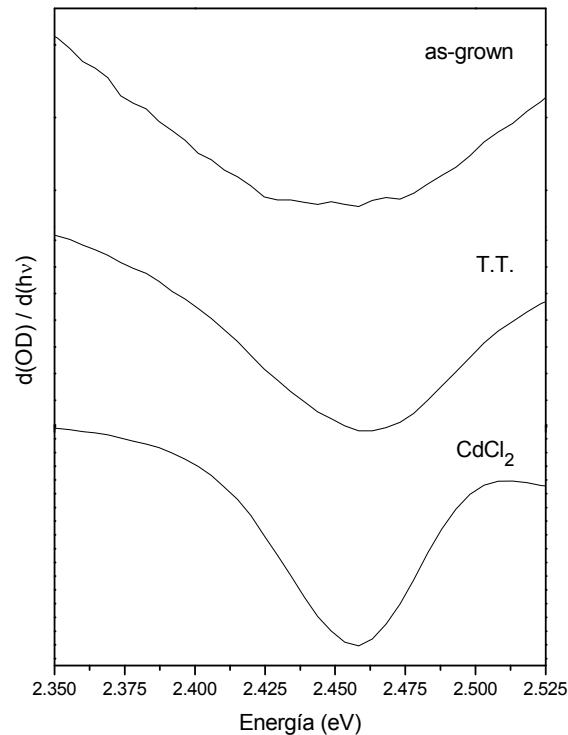


Figura 20 $d(O.D) / d(h\nu)$ vs. Energía de las muestras as-grown, T.T y CdCl₂.

Por medio de este método es más preciso encontrar el valor de E_g para cada una de las muestras sin que intervengan los errores de apreciación, obteniendo los siguientes valores: *as-grown*: 2.451 eV; *T.T.*: 2.461 eV; *CdCl₂*: 2.458 e .

V.4 Espectro de Fotoluminiscencia (FL)

V.4.1 FL a Temperatura Ambiente

El proceso inverso a la absorción óptica es la recombinación radiativa, la cual estudiamos por medio de la técnica de fotoluminiscencia. Independientemente de la técnica de procesamiento de películas policristalinas de sulfuro de cadmio, éstas tienen generalmente una gran cantidad de defectos (defectos naturales o nativos) los cuales generan niveles electrónicos que participan en transiciones no-radiativas, disminuyendo la probabilidad de transición radiativa. Particularmente películas de *CdS* crecidas por la técnica de erosión catódica (sputtering) presentan una gran cantidad de fronteras de grano, debido al diminuto tamaño de los policristales (del orden de decenas de nanómetros), lo cual las hace que sean poco o nada luminiscentes; la luminiscencia puede observarse en este material solo a muy bajas temperaturas, del orden de 10 K.

La figura 21 representa los espectros (normalizados) de *FL* a temperatura ambiente de las muestras *T.T.* y *CdCl₂*. En el caso de la muestra *as-grown*, ésta no mostró señal de *FL*.

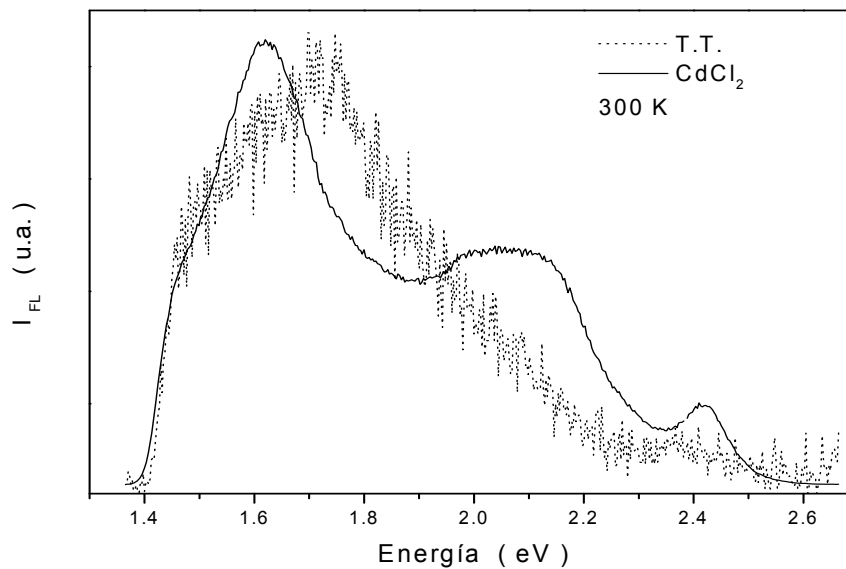


Figura 21 Espectros de fotoluminiscencia a temperatura ambiente (300 K) de las muestras : *T.T.* y *CdCl₂* .

El hecho de que no se haya observado emisión luminiscente, a 300 K, en la muestra *as-grown*, pone de manifiesto que las muestras de *CdS* tal y como son crecidas (casi por cualquier técnica) tienen una gran

cantidad de defectos (fronteras de grano, vacancias de cadmio, vacancias de azufre, etc.) las cuales generan centros de recombinación no-radiativos [14].

Después del tratamiento térmico existe fundamentalmente una disminución sustancial de las fronteras de grano debido a la coalescencia de los cristales de CdS ; esto genera un aumento considerable del tamaño de los cristales [13], además tiene lugar un ligero reacomodos de átomos de cadmio y azufre de posiciones intersticiales hacia posiciones correctas en la red cristalina. El resultado total es una disminución de los centros de recombinación no-radiativos. El espectro de FL de la muestra de $T.T.$ presenta, además de poca intensidad ($\sim 10^2$), una banda ancha (~ 470 meV) y asimétrica centrada alrededor de 1.72 eV, cuyo origen esta relacionado fundamentalmente con la transición hacia un nivel profundo creado por vacancias de azufre (V_s) [12]. En la región de alta energía ($h\nu > 2.2$ eV) se tiene una banda débil (del orden del nivel del ruido de la señal) con un máximo aparente alrededor de 2.35 eV. En contraste a este espectro, el correspondiente a la muestra tratada térmicamente con cloruro de cadmio ($CdCl_2$) muestra varias bandas de emisión con mucha mayor intensidad (dos ordenes de magnitud más intensas que la correspondiente intensidad de la muestra $T.T.$)

Las bandas presentes en el espectro de FL de la muestra de $CdCl_2$ están localizadas en las posiciones de energía 1.63, 2.06 y 2.42 eV, cada una de las cuales esta asociada con un cierto tipo de defecto, a saber, la banda de menor energía, 1.63 eV, se asocia con vacancias de azufre (V_s), la banda en 2.06 eV está relacionada con transiciones radiativas desde niveles donadores, generados por átomos de cadmio en posiciones intersticiales (I_{Cd}), a la banda de valencia, mientras que la banda en 2.42 eV, conocida como la banda verde, se atribuye a niveles generados por átomos de azufre en posiciones intersticiales (I_S) [15].

V.4.2 Fotoluminiscencia a Temperatura Variable: $10 \leq T \leq 300$ K

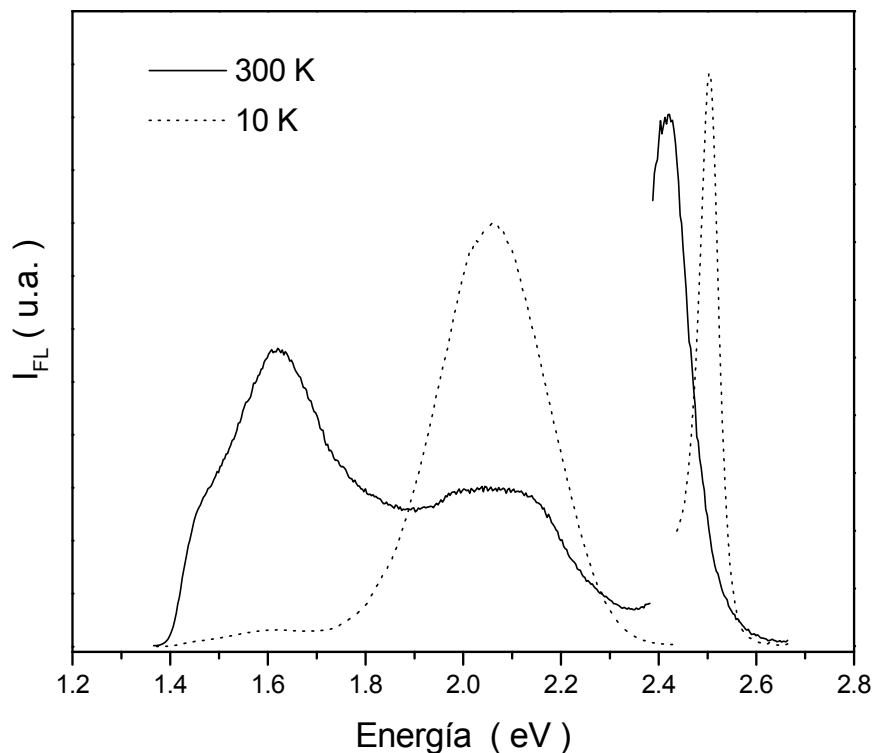


Figura 22 Espectros de fotoluminiscencia muestra $CdS-CdCl_2$, para valores extremos de temperatura: 10 y 300 K.

Debido a las características del espectro de FL (a temperatura ambiente) de la muestra tratada térmicamente con $CdCl_2$ es posible realizar un estudio sistemático de fotoluminiscencia en función de la temperatura. Para efectos de comparación cualitativa, en la figura 22 se presentan los espectros de fotoluminiscencia (normalizados) para los valores extremos de temperatura: 10 y 300 K. La diferencia de intensidades es de dos ordenes de magnitud entre ambos espectros. Pueden observarse los cambios de cada una de las bandas de fotoluminiscencia, concretamente la posición del máximo y ancho medio, sobre todo para la banda de alta energía, de 2.422 eV (300 K) a 2.505 eV (10 K) además de la intensidad misma (I_{FL}).

La figura 23 muestra el conjunto completo de espectros de fotoluminiscencia en todo el rango de temperaturas: 10-300 K.

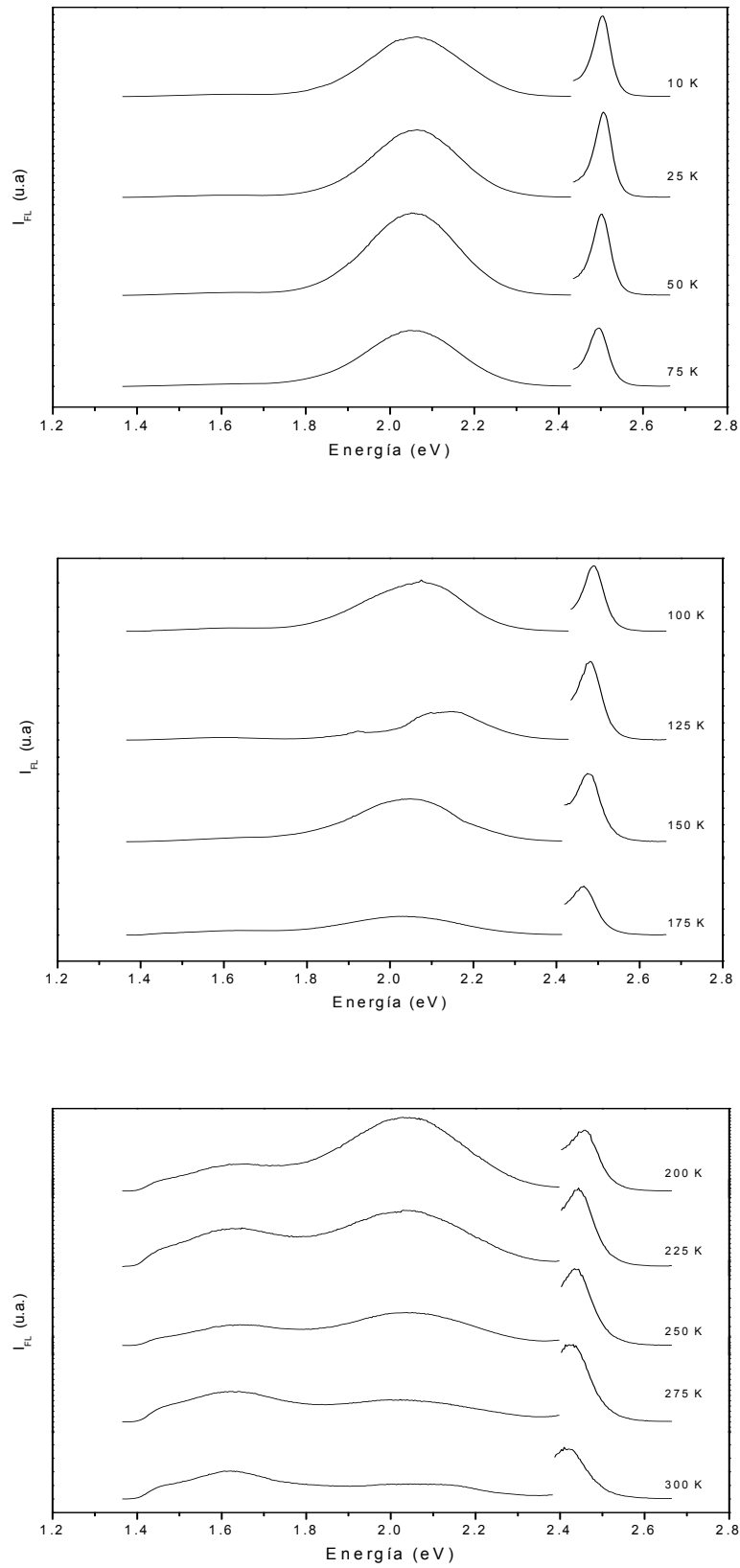


Figura 23 Conjunto de espectros de fotoluminiscencia muestra $CdS-CdCl_2$, para $10 \leq T \leq 300$ K.

En todos los casos los puntos experimentales de la región de alta energía ($h\nu > 2.4$ eV) se multiplicaron por un factor de 5 para resaltar la banda de emisión. Del conjunto de espectros puede observarse claramente el corrimiento que experimenta la banda de luminiscencia de alta energía ($\Delta E \sim 83$ meV), mientras que el ancho medio se reduce de 50 eV a 300 K a 30 meV a 10 K. A 10 K la banda de emisión en 2.505 eV, cercano al valor de la magnitud de la banda prohibida del CdS a esta temperatura, se atribuye a un excitón ligado [16].

Los excitones solo se observan para el caso en el cual se cumple que $T \leq E_{be}/k$, donde E_{be} es la energía del excitón ligado. El tiempo de vida del excitón disminuye cuando la temperatura se incrementa, por lo cual el ancho medio de la banda de emisión tiende a aumentar, esto de acuerdo con el principio de incertidumbre $\Delta E = \hbar / \Delta t$, siendo Δt el tiempo de vida del excitón.

La figura 24 muestra el comportamiento de la posición de la banda de FL de alta energía I_b ($h\nu > 2.4$ eV) en función de la temperatura ($10 \leq T \leq 300$ K), observándose un corrimiento a mayores energías conforme T disminuye, siguiendo este comportamiento la tendencia de la magnitud de la banda prohibida, E_g , en función de la temperatura. Esta variación de la posición de la banda I_b de la FL se analizó considerando el modelo propuesto por O'Donnell et al. [21]:

$$E_g(T) = E_b(0) - S \langle \hbar\omega \rangle \left[\coth \left(\frac{\langle \hbar\omega \rangle}{2k_B T} \right) - 1 \right]$$

donde $\langle \hbar\omega \rangle$ es la energía del fonón longitudinal óptico (LO), en el compuesto binario CdS, e igual a 37 meV; $E_{be}(0)$ la energía del excitón ligado, extrapolada, a 0 K, con un valor límite de 2.54 eV y S un parámetro adimensional relacionado con el coeficiente de temperatura de acuerdo a la expresión: $dE_g/dT = 2k_B S$.

En la figura 24 se observa la línea sólida la cual representa el ajuste a los puntos experimentales. Debido a que E_g tiene el mismo comportamiento que el máximo de la banda de FL asociada al excitón ligado la parte lineal para $T > 75$ K, podemos calcular el coeficiente de temperatura, dE_g/dT ajustando esta parte de la curva a una línea recta. El ajuste arroja el valor de -3.35×10^{-4} eV/K, valor del mismo orden de magnitud al comúnmente aceptado de -4×10^{-4} eV/K [17].

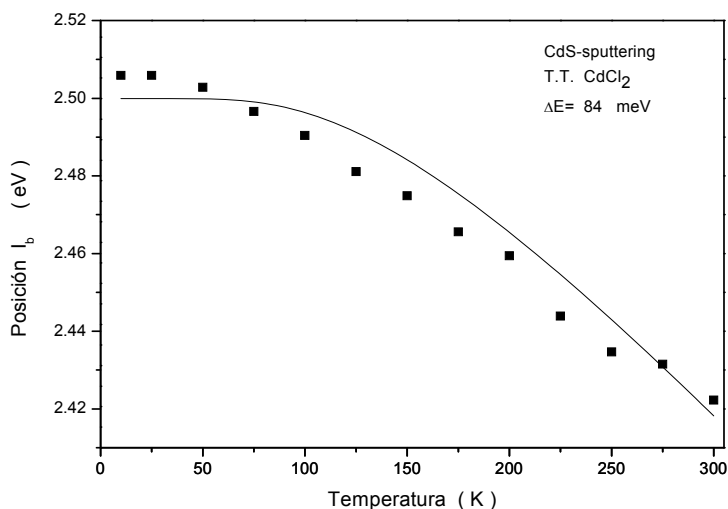


Figura 24 Posición del máximo banda I_b .

Simultáneamente al corrimiento que presenta la denominada banda I_b , esta misma experimenta un cambio en la intensidad conforme la temperatura T varia. Cuando T decrece la intensidad I_b aumenta, debido principalmente al aumento en la probabilidad de transición radiativa.

La figura 25 muestra la representación tipo Arrhenius de la intensidad de la banda I_b en función de la temperatura ($1/T$) .

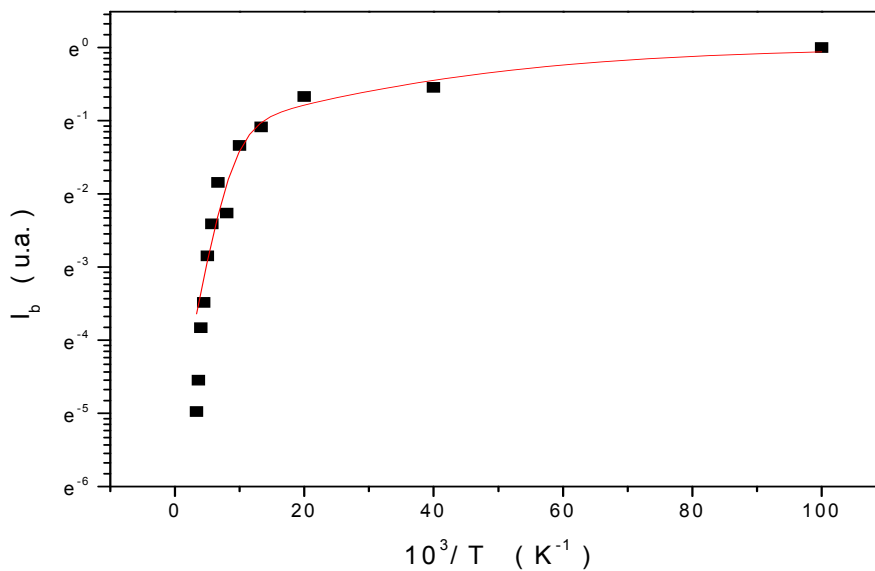


Figura 25 Dependencia de la intensidad I_b en función de T .

Estos resultados experimentales de I_b vs. T ponen de manifiesto la existencia de dos procesos térmicamente activados, cada uno para un rango específico de temperatura. El análisis de la variación de I_b vs. T se realizó considerando el modelo teórico propuesto por Bimberg et al. [18]:

$$\frac{I(T)}{I_0} = \frac{1}{1 + C_1 \exp(-\varepsilon_1 / k_B T) + C_2 \exp(-\varepsilon_2 / k_B T)}$$

donde ε_1 y ε_2 son las energías de activación y C_1, C_2 son parámetros de ajuste relacionados con las degeneraciones de los estados inicial y final de cada una de las transiciones radiativas. El ajuste a los puntos experimentales se muestra por la línea continua en la misma figura 24. Los valores obtenidos para las energías de activación son $\varepsilon_1 = 3.19 \times 10^{-3}$ eV, $\varepsilon_2 = 41.74 \times 10^{-3}$ eV. El mayor valor de la energía de activación corresponde a la disociación térmica del excitón al estado base del mismo. Albin et. al. [20] mostraron que en el caso de las muestras de CdS crecidas por *CSV*T (Close Space Vapor Transport: transporte de vapor en espacio cercano) tratadas térmicamente con $CdCl_2$, se forma un defecto tipo donador neutral debido al exceso de cadmio. En consecuencia hablamos de un excitón ligado a un donador neutral siendo la energía $\varepsilon_2 = 41.74 \times 10^{-3}$ eV la energía de activación de este excitón.

La naturaleza excitónica de esta banda I_b se confirmó analizando, fundamentalmente, la dependencia de su intensidad como una función de la intensidad de láser, I_{laser} , para una temperatura fija de 10 K, debido a que a ésta temperatura I_b tiene su máximo valor, ver figura 25. La figura 26 muestra el correspondiente conjunto de espectros de fotoluminiscencia en función de I_{laser} . Se pueden apreciar algunos aspectos interesantes: existe una dependencia de I_b en función de I_{laser} , debido a la disminución en la densidad de fotones por unidad de área y unidad de tiempo que irradian la muestra, lo cual a su vez disminuye el número de portadores de carga que participan en la emisión luminiscente. Además de esto, ciertos niveles no serán saturados, lo cual permitirá que estos niveles no llenos o saturados, participen en transiciones radiativas, lo cual se refleja en el espectro de *FL* como la aparición de nuevas bandas. Esto se observa claramente en el espectro de *FL* cuando I_{laser} es uno o dos órdenes de magnitud menor a la intensidad inicial (20 mW), aparece una nueva banda alrededor de 2.45 eV y de 1.6 eV, las cuales están relacionadas con azufre intersticial y vacancias de azufre respectivamente [16].

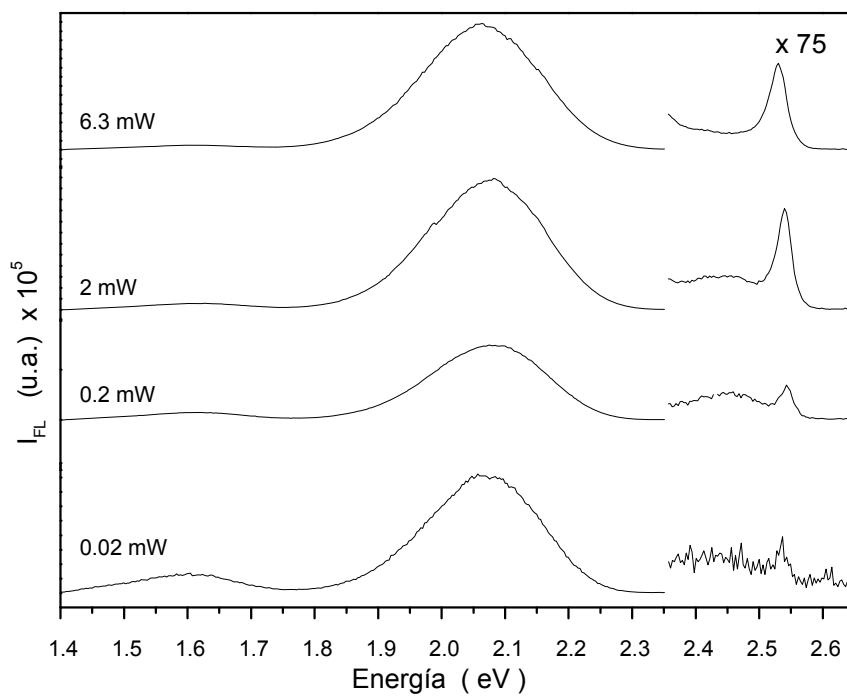
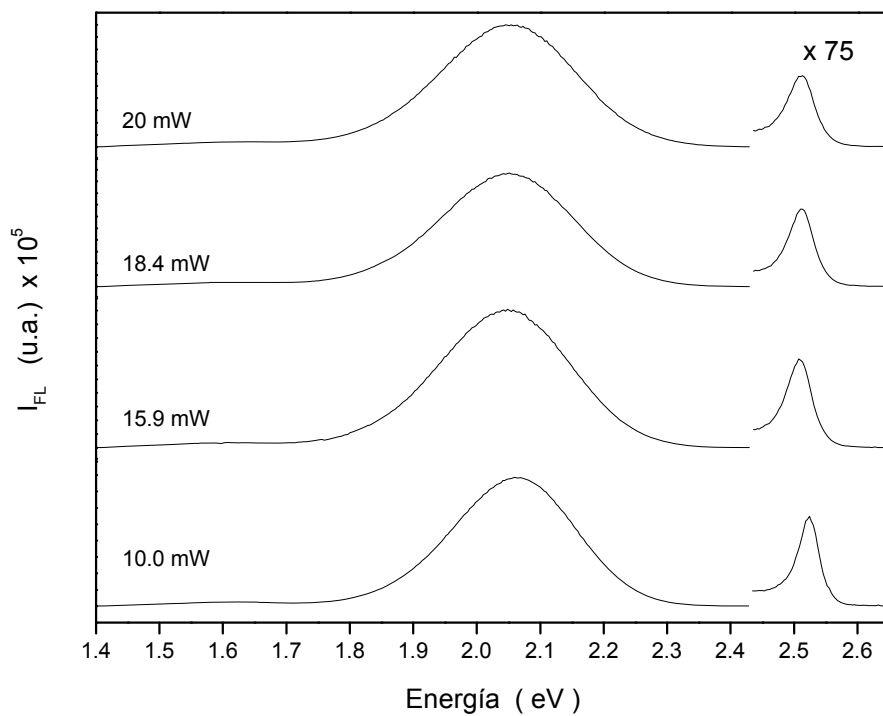


Figura 26 Espectros de fotoluminiscencia, normalizados y a 10 K, en función de I_{laser} .

En lo que respecta a la posición de los máximos de las bandas de *FL*, existe un pequeño corrimiento de la posición energética de la banda I_b , en función de I_{laser} , tal y como se observa en la figura 27. El mayor cambio se presenta para valores de I_{laser} pequeños ($5 \text{ mW} < I_{laser}$), siendo el corrimiento total igual a 39 meV, para una variación de tres órdenes de magnitud de I_{laser} .

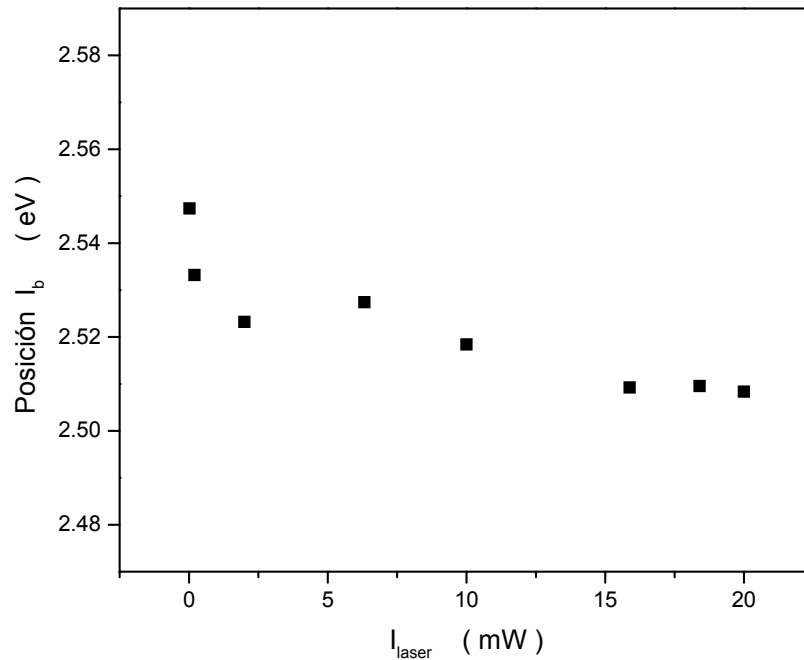


Figura 27 Posición energética de la banda I_b como función de la intensidad del láser I_{laser}

En relación a la variación de la intensidad en función de I_{laser} , la figura 27 muestra esta dependencia en una gráfica log-log, lo cual define una dependencia potencial entre ambas variables I_b e I_{laser} de la forma $I_b = I_{laser}^\nu$ de acuerdo a la teoría de Litschka et al. [22]. El ajuste a estos puntos experimentales arroja un valor de $\nu = 1.23$, lo cual indica un comportamiento superlineal asociado con la generación de excitones a partir de electrones libres y huecos [21].

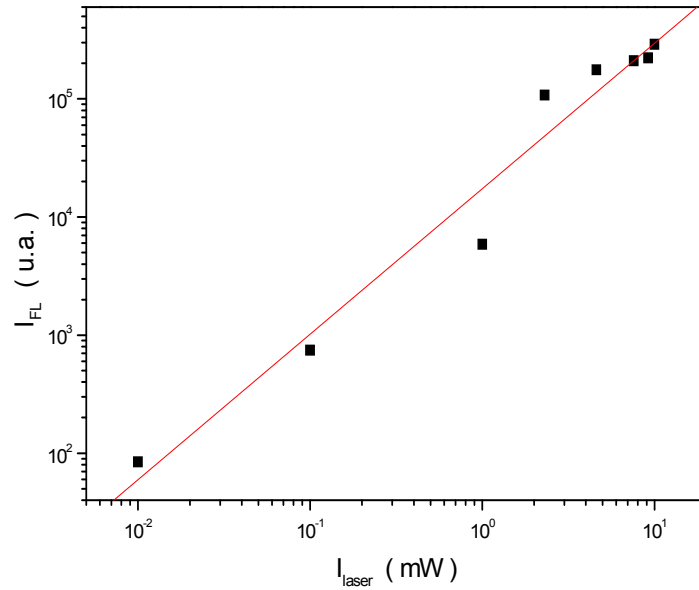


Figura 28 Dependencia de la intensidad de fotoluminiscencia I_b como función de la intensidad del laser I_{laser}

En el caso de la banda más intensa, $I_{2,0}$, existe también un corrimiento en la posición del máximo, del mismo orden que I_b , 37 meV, tal y como se observa en la figura 29.

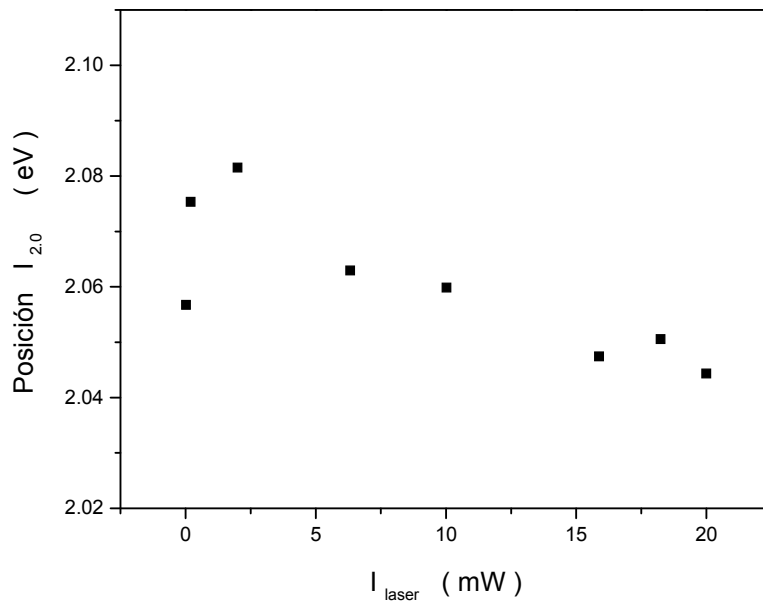


Figura 29 Posición energética de la banda $I_{2,0}$ como función de la intensidad del laser I_{laser}

Sin embargo la dependencia de la intensidad de esta banda en función de I_{laser} , arroja un valor del exponente ν , pendiente de la recta en la gráfica log-log, menor que uno, $\nu < 0.8$, lo cual de acuerdo a la teoría de Litschka et al. está asociado con transiciones radiativas de tipo banda-defecto [21]. La figura 30 presenta los correspondientes puntos experimentales $I_{2,0} = I_{laser}^\nu$:

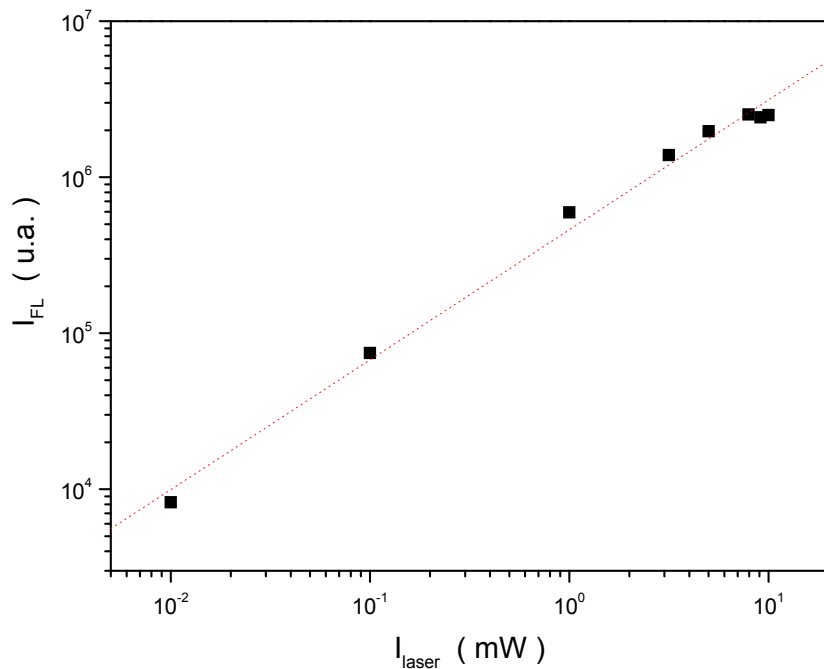


Figura 30 Dependencia de la intensidad de fotoluminiscencia $I_{2,0}$ como función de la intensidad del laser I_{laser}

CONCLUSIONES

Se depositaron películas semiconductoras de sulfuro de cadmio por la técnica de erosión catódica magneto planar a radio frecuencia (sputtering) obteniéndose películas uniformes y homogéneas.

El tratamiento térmico con cloruro de cadmio induce una mejor en la calidad cristalina así como en las propiedades ópticas de las películas, mostrando que las tratadas térmicamente, tienen emisión luminiscente a temperatura ambiente.

A partir de este hecho es posible realizar un estudio extenso de la fotoluminiscencia pudiendo determinar el nivel de impureza al cual está ligado el par electrón-hueco (excitón), que genera la emisión a alta energía y baja temperatura.

Se aplican los modelos conocidos y se obtienen valores razonables del coeficiente de temperatura, magnitud de la banda prohibida y energías de activación, por ultimo se realizo un análisis para la naturaleza excitónica de la banda I_b el cual nos indico que se tiene un comportamiento superlineal asociado con la generación de excitones a partir de electrones libres y huecos mientras que la banda más intensa de 2.0 eV la cual se llamo $I_{2.0}$ está asociada con transiciones tipo banda-defecto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Aramoto et al., Jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997) 6304.
- [2] A. de Vos, J.E. Parrot, P. Baruch y P.T. Landsberg, 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Amsterdam (1994) 1315.
- [3] N. Nakayama et al., Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980) 703.
- [4] K.W. Mitchell, "Evaluation of the CdS/CdTe Heterojunctions Solar Cell", Garland Pub. Co. 1979.
- [5] C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma., L. Killian, Proc 23rd IEEE PV Spec. Conf., (1993) 389-393.
- [6] J. Britt, C. Ferekides, Appl. Phys Lett., **62**, (1993) 2851.
- [7] A. L. Fahrenbruch, Richard H. Bube, Fundamentals of Solar Cells, Academic Press, 1983.
- [8] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, A Wiley – Interscience publication, 1998.
- [9] G. Gordillo, C. Calderón, F. Rojas, Revista Mexicana de Física, **49** (1994) 329-334.
- [10] L. Maissel, in Handbook of Thin Film Technology, Eds. L. Maissel Y R. Glang. Mc Graw- Hill, New York (1979).
- [11] D.A. Frank – Kamenetski, "El plasma, cuarto estado de la materia" Editorial MIR, Moscú, 1970.
- [12] P. Nair, O. Gómez-Daza, A. Arias-Carbajal, J. Campos, M. Nair, Semic. Sci. Technol., **16** (2001) 651.
- [13] F. Urbach, Phys. Rev., **92** (1953) 1324.

-
- [14] A. Morales-Acevedo, O. Vigil-Galán, J. Aguilar-Hernández, M. Tufiño-Velazquez, E. Calixto, G. Contreras-Puente “Current Research of CdS Films for their Application to Solar Cells” Chapter 2 in “Semiconductor Research Trends, Editor K. G. Sachs, Nova Science Publishers, Inc. 2007
- [15] H. Ariza-Calderón, R. Lozada-Morales, O. Zelaya-Angel, J. Mendoza-Alvarez, L. Baños, J. Vac. Sci. Technol. A, **14** (1996) 2480.
- [16] J. Aguilar-Hernández, J. Sastré-Hernández, R. Mendoza-Pérez, M. Cárdenas-García, G. Contreras-Puente, Phys. Stat. Sol., (c) **2** (2005) 3710.
- [17] K. O'Donnell, X.Chen, Appl. Phy. Lett., **58** (1991) 2924.
- [18] V.V. Sobolev, V.I. Donetskina, E.F. Zagainov, Sov. Phys. Semicond., **12** (1978) 646.
- [19] D. Bimberg, M. Sondergeld, E. Grobe, Phys. Rev. B, **4** (1971) 3451-3455.
- [20] D. Albin, D. Rose, R. Dhere, D. Levi, NRLE-Report Septiembre 1997 (NRLE/CP-520-22949).
- [21] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner, Phys. Rev. B, **45** (1988) 8989.