

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y
MATEMÁTICAS**

**Caracterización óptica y estructural de
películas delgadas de sulfuro de cadmio crecidas
por la técnica de erosión catódica.**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADA EN FÍSICA Y MATEMÁTICAS

PRESENTA

MARÍA FERNANDA GARCÍA MEJÍA

DIRECTORES DE TESIS

Dr. JORGE RICARDO AGUILAR HERNÁNDEZ

Dr. MARCELINO BECERRIL SILVA



Junio 2019

CARTA CESIÓN DE DERECHOS AL IPN

Ciudad de México a 3 de Junio de 2019

El que suscribe:

C. María Fernanda García Mejía con número de boleta 2013330048

Egresado del Programa Académico: Lic en Física y Matemáticas

que se imparte en la Escuela Superior de Física y Matemáticas, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de tesis titulado:

"Caracterización óptica y estructural de películas delgadas de sulfuro de cadmio creadas por la técnica de erosión catódica"

El cual fue desarrollado bajo la dirección de: Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández

Dr. Marcelino Becerra Silva

Por lo anterior es mi interés manifestar que **SI** cedo los derechos del trabajo antes mencionado, al Instituto Politécnico Nacional, ello con el propósito de que lo ponga a disposición de la comunidad politécnica que requiera consultarlo con fines académicos y de investigación. Es importante aclarar que los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Dicho permiso puede ser solicitado a la siguiente dirección de correo electrónico: fermari_game@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente



María Fernanda García Mejía
Nombre y firma del alumno

Dedicatorias

*A mis padres **Carmen** y **Jaime** que sin su esfuerzo y dedicación no habría podido culminar esta meta tan importante, por las tardes y noches en las que llegaban cansados de trabajar y no olvidaban revisar mis deberes escolares, por sus consejos y enseñanzas para no decaer cuando todo parecía complicado. Los amo.*

*A mi hermana **Erika** que siempre me hace reír con sus ocurrencias que la definen, por todas las tardes de juegos y por el gran amor que le tengo.*

*A mi abuelita **Luz** (q.e.p.d) por llenarme de amor cada fin de semana con sus deliciosos platillos y su infinito cariño mientras estuvo conmigo. A mis abuelos **Ana**, **Moisés** y **Tomás** (q.e.p.d) por darme a los mejores padres.*

*A **Martha** y **Héctor** que han sido como mis segundos padres, por estar siempre compartiendo momentos felices y de tristeza, por su gran amor y cuidados. A mis tíos **Rubén**, **Héctor**, **Ma. de Jesús**, **Lidia**; a mis primos **Oswaldo**, **Abigail**, **Ernesto**, **Merín**, **Abraham** y **Ximena** por compartir los domingos nuestras buenas y malas experiencias de la vida. Los quiero.*

*A **Johanna** que ha sido como una hermana con quien compartí las más felices vacaciones de mi niñez junto con **Samantha**, **Marco**, **Rodrigo** y **Fátima**.*

*A **Hugo** mi compañero de corazón, con quien he alcanzado metas, esperando que sigamos creciendo juntos.*

*A mis amigos **Aldo**, **David**, **Iván**, **Lam** y **Jess**, con quiénes compartí momentos alegres, tristes y difíciles, dentro y fuera de las aulas, esos compañeros que se convirtieron en amigos de vida.*

*Por último a ese ser que se quedaba despierto conmigo en las noches de estudio, que ha pasado 15 años demostrándome que el amor viene en diferentes presentaciones, **Toby**.*

Agradecimientos

A mi director de tesis el Dr. Marcelino Becerril por la elección de este trabajo, por su ayuda, apoyo y por instruirme a esta área de la física.

*A mi director de tesis el Dr. Jorge Aguilar por el gran apoyo que me ha brindado desde que me incorporé a su equipo de trabajo, gracias a sus conocimientos y correcciones para culminar esta tesis.
Gracias a sus enseñanzas y motivación en esta nueva etapa.*

A mis sinodales la Dra. Concepción Mejía, el Dr. Fray de Landa, el Dr. Jorge Sastré por la revisión de este trabajo y enriquecerlo con sus conocimientos.

Al Dr. Luis Martínez, a los licenciados Daniel Palacios y David Flores por su paciencia, dedicación, apoyo incondicional y su amistad.

En especial a la M. C. Patricia Maldonado por todos sus consejos, observaciones y el tiempo dedicado para .

A la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional por formarme profesionalmente.

Al CINVESTAV por prestarme sus instalaciones.

A todos los profesores que me han visto crecer como persona, gracias a sus conocimientos hoy pude llegar a esta meta.

Índice general.

Lista de figuras	II
Lista de tablas	III
Introducción	1
1. Fundamentos teóricos	
1.1 Estructuras cristalinas.....	2
1.2 Semiconductores.....	6
2. Propiedades físicas del CdS	10
3. Técnicas experimentales	13
3.1 Síntesis de películas delgadas de CdS por erosión catódica (RF-Sputtering).....	14
3.2 Difracción de Rayos X (R-X).....	18
3.3 Microscopia electrónica (ME).....	21
3.3.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	23
3.3.2 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS).....	24
3.4 Espectroscopia de absorción UV-Vis.....	25
3.5 Fotoluminiscencia.....	31
4. Resultados	34
4.1 Síntesis de películas delgadas de CdS por erosión catódica.....	34
4.2 Difracción de Rayos-X.....	36
4.3 Espectroscopia de energía dispersiva.....	39
4.4 Espectroscopia de absorción óptica.....	42
4.5 Fotoluminiscencia.....	48
5. Conclusiones	50

Lista de figuras.

Figura 1.1: Ejemplos de una estructura amorfa y una estructura cristalina.....	2
Figura 1.2: Estructura de los sólidos a partir de red cristalina y una base atómica.....	3
Figura 1.3: a) Celdas unitarias y b) Celdas unitarias primitivas.....	4
Figura 1.4: Las catorce redes de Bravais.....	5
Figura 1.5: Planos e índices de Miller en red cúbica.....	6
Figura 1.6: Diagrama comparativo de niveles de energía de átomos aislados y en un sólido cristalino	7
Figura 1.7: Estructura de bandas de un aislante, semiconductor y un metal.....	8
Figura 1.8: Representación esquemática de la creación del par electrón-hueco en la banda de valencia y banda de conducción	9
Figura 2.1: Fase cúbica y hexagonal del CdS.....	12
Figura 2.2: Estructura de bandas del CdS a) fase cúbica y b) fase hexagonal.....	12
Figura 3.1: Diagrama esquemático del proceso de erosión catódica (sputtering en un blanco).....	14
Figura 3.2: Sistema de erosión catódica (Sputtering).....	15
Figura 3.3: Imagen de la cámara de trabajo.....	16
Figura 3.4: Imagen del sistema real de erosión catódica (Sputtering).....	17
Figura 3.5: Representación esquemática del proceso de difracción de rayos X en un arreglo cristalino.	19
Figura 3.6: Esquema de difractómetro de rayos X.....	20
Figura 3.7: Señales originadas a partir de un haz de electrones que inciden sobre una muestra.....	22
Figura 3.8: Esquema general de los componentes de un sistema MEB.....	24
Figura 3.9: Proceso de absorción de radiación electromagnética en una muestra.....	25
Figura 3.10: Esquema del mecanismo interno de un espectrofotómetro UV-Vis.....	30
Figura 3.11: Representación esquemática de los tres pasos básicos de fotoluminiscencia en un diagrama de bandas.	32
Figura 3.12: Esquema del mecanismo interno del equipo de fotoluminiscencia.....	33
Figura 4.1: Películas delgadas de CdS.....	34
Figura 4.2: Difractogramas de las 4 películas delgadas de CdS.....	36
Figura 4.3: Espectros de composición química de las películas R_1 y R_2 respectivamente.....	39
Figura 4.4: Espectros de composición química de las muestras F_1 y F_2	40
Figura 4.5 Espectros de transmitancia de todas las muestras de CdS.....	42
Figura 4.6: Espectros superpuestos de transmitancia de las muestras de CdS.....	43
Figura 4.7. Gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ en la zona del canto de absorción de las películas F_1 y F_2 . Las gráficas también muestran el ajuste lineal realizado.....	44
Figura 4.8: Gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ en la zona del canto de absorción de las películas R_1 y R_2 . Las gráficas también muestran el ajuste lineal realizado.....	46
Figura 4.9: Espectros de fotoluminiscencia a 300 K, para películas delgadas de CdS, R_1 y F_2	48

Lista de tablas

Tabla 2.1: Propiedades físicas del Sulfuro de Cadmio.....	10
Tabla 4.1: Condiciones de crecimiento para la síntesis de películas delgadas de CdS.....	35
Tabla 4.2: Posiciones de los máximos de difracción del patrón de R-X, con su correspondiente al plano y fase asociado.....	38
Tabla 4.3: Tamaño de grano de las películas de CdS.....	38
Tabla 4.4: Porcentajes (en peso y atómico) de los componentes de las muestras de CdS crecidas en atmósfera de argón.....	39
Tabla 4.5: Porcentajes (en peso y atómico) de los componentes de las muestras de CdS crecidas en atmósfera de nitrógeno.....	40
Tabla 4.6: Datos obtenidos experimentalmente de los espectros de transmitancia y el valor de E_g a partir de $(\alpha h\nu)^2$ para películas de CdS crecidas con atmósfera de nitrógeno.....	45

Introducción

Desde el siglo pasado los semiconductores han sido favorecidos en el desarrollo de nuevas tecnologías, teniendo un gran impacto en la industria y la investigación, abarcando áreas como telecomunicaciones, aparatos electrónicos, sistemas de audio en automóviles, celdas solares, etc. En la actualidad México se ha incorporado en la participación de síntesis en materiales semiconductores para después sean importados, exportados. Por ello es necesario tener un amplio conocimiento en el campo de materiales semiconductores, así como de sus propiedades ópticas, eléctricas, etc.

Esta tesis tiene como objetivo sinterizar películas semiconductoras de sulfuro de cadmio (CdS) por erosión catódica con el fin de presentar cambios en sus propiedades ópticas y estructurales, a partir de variaciones en las condiciones de crecimiento, logrando un corrimiento de la banda de energía prohibida a mayor energía.

Capítulo 1

Fundamentos Teóricos

1.1. Estructuras cristalinas

En la física del estado sólido es importante conocer la estructura cristalina que pueda presentar un material para clasificarlo como amorfo o cristalino. En el caso de los sólidos amorfos las moléculas que conforman al sólido carecen de formas y caras definidas, mostrando una estructura ordenada únicamente a muy corto alcance. En sólidos cristalinos los átomos adoptan arreglos ordenados y repetitivos a corto y largo alcance, formando una red cristalina, los sólidos cristalinos pueden clasificarse a partir de la unión firme entre los átomos que lo constituyen, es decir, el tipo de enlace predominante en la estructura: iónico, covalente, metálicos y fuerzas de Van der Waals. En la figura 1.1 se aprecian las estructuras amorfa y cristalina en los sólidos.

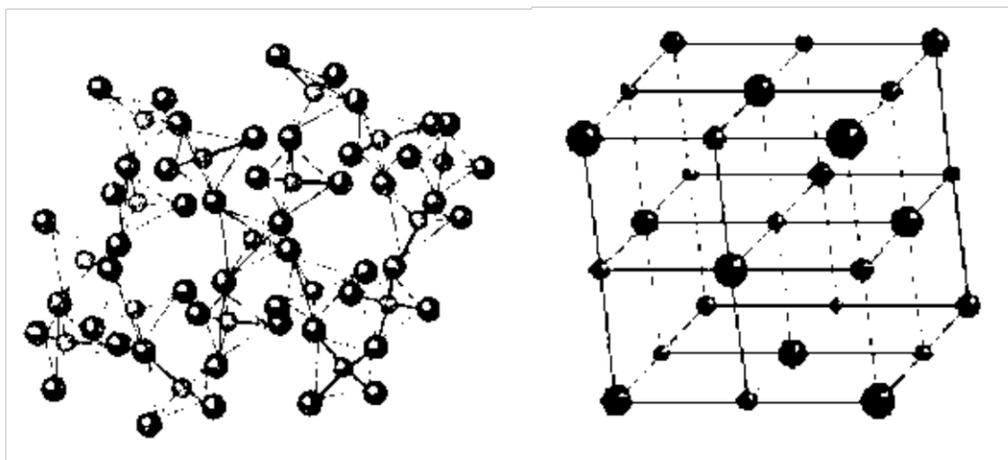


Figura 1.1: Ejemplos de una estructura amorfa y una estructura cristalina.

Un sólido cristalino perfecto está compuesto de átomos que presentan una periodicidad regular e infinita en el espacio, formado por un conjunto de pequeños paralelepípedos microscópicos. La unidad es el paralelepípedo definido por los vectores no coplanares \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} llamados **vectores base**, este paralelepípedo es la **celda unitaria**, con ellos es posible denotar cualquier punto del cristal con un vector de posición de la forma:

$$\vec{r} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c} \quad (1.1)$$

donde h , k , l son enteros, de tal forma que si los colocáramos en cualquier punto en un cristal infinito se observaría lo mismo que en otro punto en el cristal, a esto se le conoce como propiedad de traslación.

Para formar la estructura cristalina a cada punto de la red se le asocia una base, la base consiste de un átomo o varios átomos, la figura 1.2 representa un cristal bidimensional. Entonces para tener una estructura cristalina es necesario tener una red y una base.

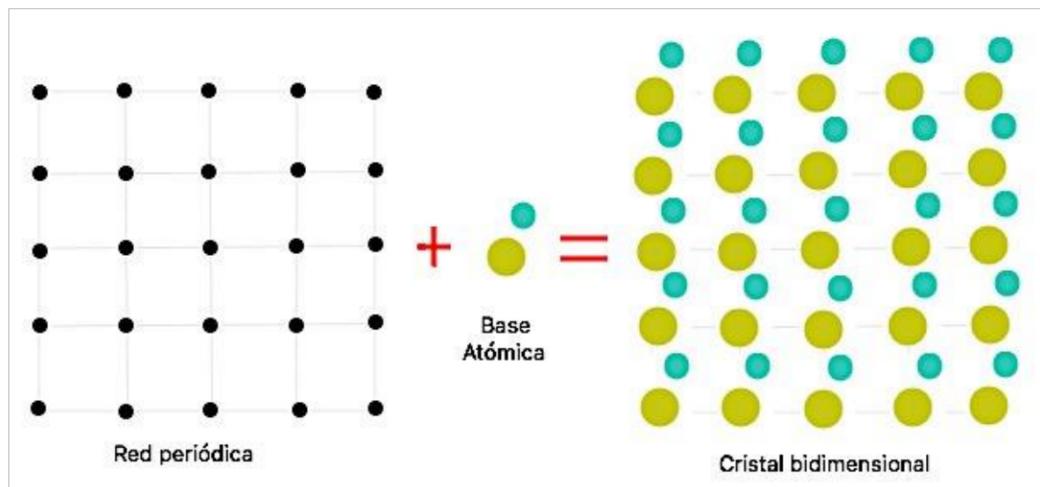


Figura 1.2: Estructura de los sólidos a partir de red cristalina y una base atómica.

Los vectores base definen la región del cristal, la cual es llamada celda unitaria, la cual se traslada por un múltiplo entero de los vectores base, reproduciendo una región similar. Cuando las celdas unitarias tienen el volumen mínimo, es decir, que le pertenece un solo punto de la red son llamadas celdas unitarias primitivas. La figura 1.3 ilustra el concepto de celda unitaria y celda unitaria primitiva en el caso bidimensional, a) muestra posibles celdas elementales trazándose a partir de una red y b) celdas primitivas igualmente son trazadas a partir de la red pero solo les corresponde un punto de la red.

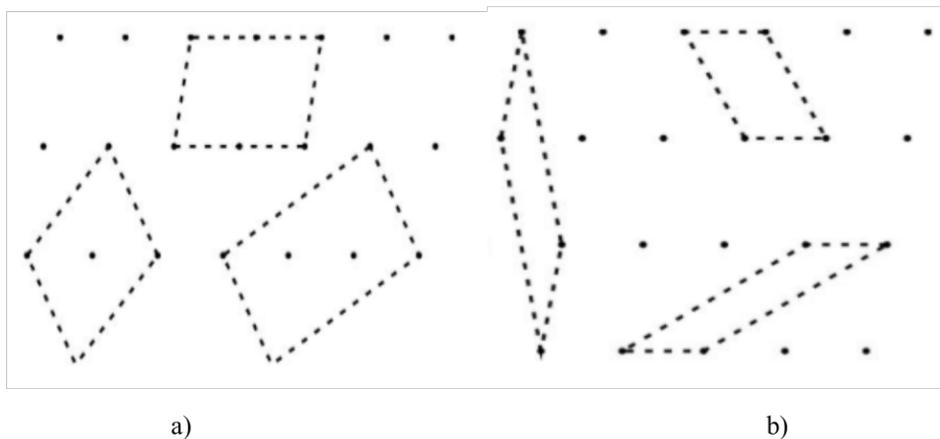


Figura 1.3: a) Celdas unitarias y b) Celdas unitarias primitivas.

En el caso de los sólidos cristalinos se demuestra la existencia de siete tipos de sistemas de coordenadas cristalográficas: cúbico, trigonal, hexagonal, triclínico, monoclinico, ortorrómbico y tetragonal; al colocar adicionalmente átomos en las caras o en el centro de los paralelepípedo, se obtienen 7 redes primitivas más, teniendo un total de 14 tipos de redes, llamadas redes de Bravais.

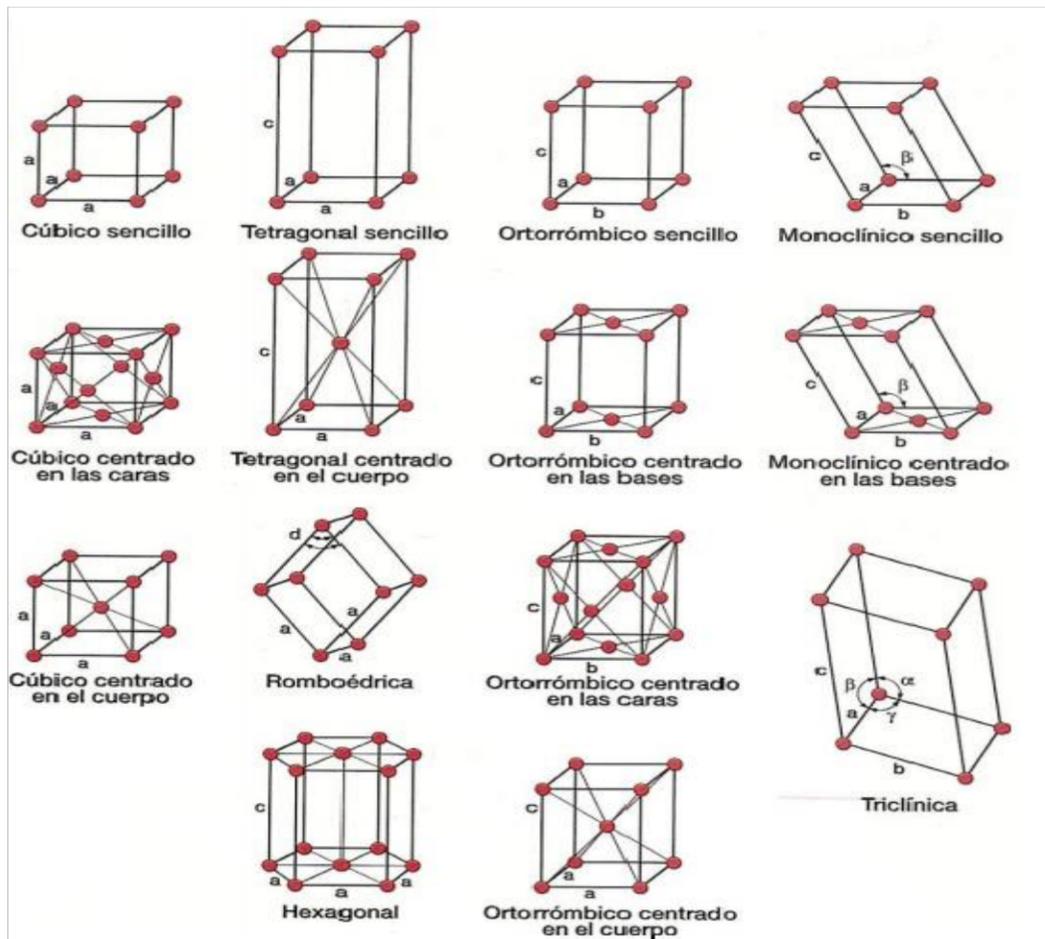


Figura 1.4: Las catorce redes de Bravais.

En toda red periódica hay planos que cortan al cristal, dichos planos están orientados y relacionados con los llamados índices de Miller. Para determinar los índices de Miller tomamos un átomo dentro del cristal, se trazan ejes de coordenadas a partir de dicho átomo en dirección a los vectores base, se determinan las intersecciones del plano con cada eje, expresándolos como múltiplos enteros de los vectores base, finalmente se calculan los recíprocos de estos tres números reduciendo a la triada más pequeña de enteros h, k, l , donde (hkl) son los índices de Miller. En la figura 1.5 se aprecian dos planos en una red cúbica con intercepciones en el plano x, y, z en los puntos $1, 1, \frac{1}{2}$ cuyos índices de Miller son (112) en a) y para b) los puntos de intercepción son $1, 0, 0$ con índices de Miller (100) .

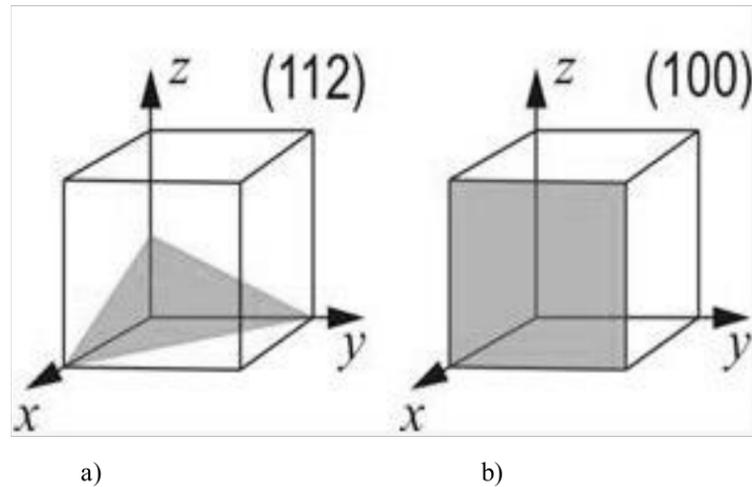


Figura 1.5: Planos e índices de Miller en red cúbica.

1.2 Semiconductores

Un material semiconductor es aquel que tiene una conductividad eléctrica menor que la conductividad de un metal pero mayor a la de un aislante. Los semiconductores elementales más conocidos son el silicio (Si), el germanio (Ge) y selenio (Se), entre otros.

Los semiconductores presentan una estructura cristalina, permitiendo diferenciar un semiconductor de otro como se mencionó en la sección 1.1 estructuras cristalinas. Un semiconductor al estar a temperatura cero absoluto (0 K) se comporta como un aislante, al aumentar la temperatura la resistencia eléctrica disminuye. De la mecánica cuántica sabemos que los electrones en un átomo poseen niveles discretos de energía cuantizados (soluciones de la ecuación de Schrödinger), en un material semiconductor los átomos por los que está compuesto son muy próximos entre ellos siendo esta interacción muy importante en estos sólidos, entonces al haber dos o más átomos suficientemente cercanos entre sí, los niveles de

energía forman un cuasi continuo de energía denominada **banda de energía**, de la figura 1.6 se ve un diagrama comparativo entre niveles de energía discretos y bandas de energía. Estas bandas de energía nos permiten clasificar a los materiales en aislantes, semiconductores y metales; son llamadas **banda de valencia**, **banda de conducción** y **banda de energía prohibida**; dependiendo del ancho de banda prohibida y de la cantidad de electrones en las bandas permitidas se logra dicha clasificación en los sólidos.

Banda de Valencia: en ella se encuentran los niveles más bajos de energía, los electrones en esta banda no tienen la energía suficiente para desplazarse entre los átomos del sólido impidiendo la conducción eléctrica.

Banda de Prohibida: son los niveles de energía en los cuales no se encuentra ningún electrón.

Banda de Conducción: los electrones en esta banda son los encargados de participar en la conducción eléctrica, ya que poseen la energía suficiente para desplazarse entre los átomos del sólido.

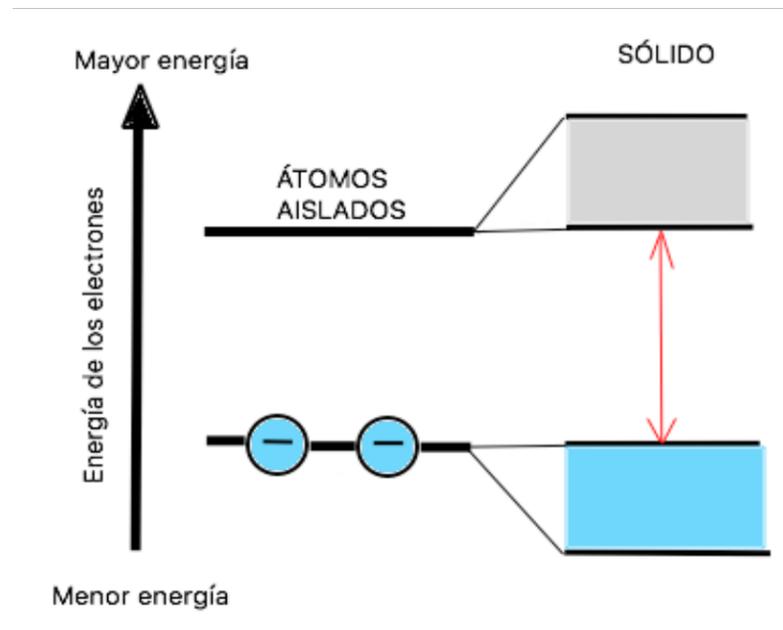


Figura 1.6: Diagrama comparativo de niveles de energía de átomos aislados y en un sólido cristalino.

En la figura 1.7 se visualizan las bandas de energía para los materiales aislante, semiconductores y metales, el aislante tiene una banda de energía prohibida mayor que el semiconductor y en el caso del metal, las bandas de valencia y conducción están traslapadas, es decir, no hay banda prohibida. La aparición de las bandas de energía es una consecuencia de la periodicidad de la red [1].

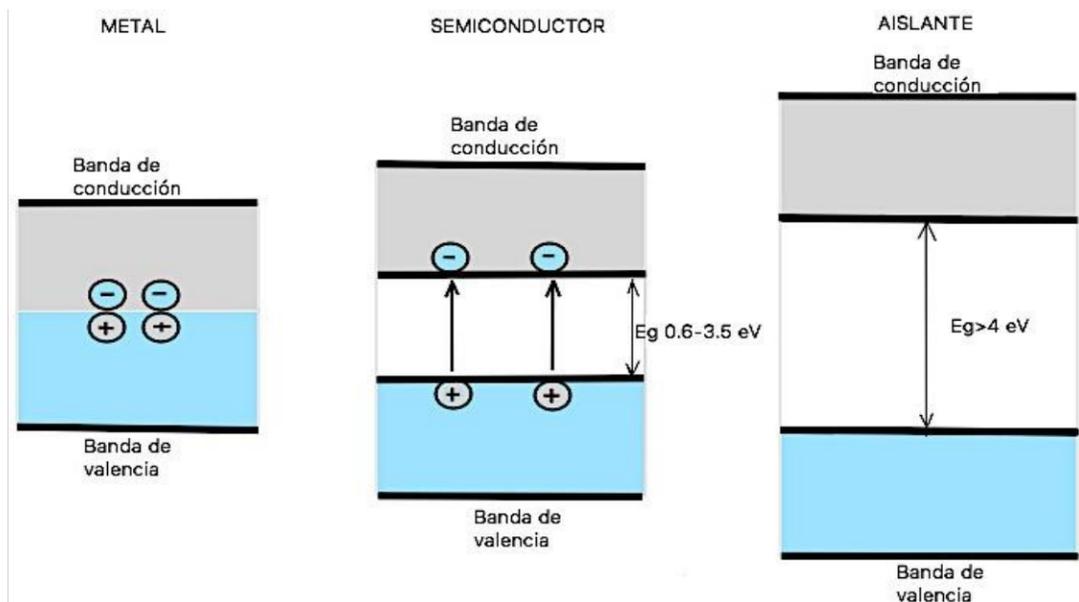


Figura 1.7: Estructura de bandas de un aislante, semiconductor y un metal.

Para que exista conductividad eléctrica los electrones de la banda de valencia son excitados mediante energía de radiación o energía térmica, adquiriendo la energía suficiente para pasar a estados electrónicos de mayor energía en la banda de conducción, la energía administrada para excitar a los electrones debe ser igual o mayor a la energía de la banda prohibida (Band gap, E_g). El electrón de la banda de valencia (B.V.) al pasar a la banda de conducción (B.C.) deja un hueco como se ilustra en la figura 1.8, un electrón en un nivel inferior de la B.V. intercambia su posición con el hueco; nuevamente al proporcionarle la energía suficiente a

dicho electrón este pasa a la banda de valencia dejando un hueco, así sucesivamente permitiendo la conductividad eléctrica.

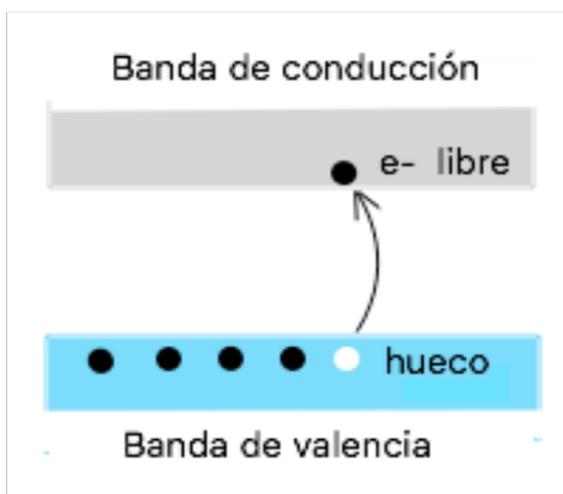


Figura 1.8: Representación esquemática de la creación del par electrón-hueco en la banda de valencia y banda de conducción.

Capítulo 2. Propiedades físicas del CdS

Uno de los semiconductores del grupo II-VI más estudiados, es el sulfuro de cadmio (CdS), un compuesto binario formado por los elementos: azufre y cadmio. Es utilizado para la elaboración de fotorresistencias, transistores de película delgada, filtros ópticos, conversión fotovoltaica de energía solar, principalmente en celdas solares junto con el semiconductor telurio de cadmio, empleado el CdS como material ventana, permitiendo pasar la mayor cantidad de luz hacia el CdTe (material absorbente), por lo tanto el CdS debe poseer una alta transmitancia óptica.

El CdS es de color amarillo-naranja en presentación granular o polvo, pudiendo obtenerse en forma de película delgada partir de distintos procesos tales como: erosión catódica, sublimación, depósito por baño químico, ablación láser, entre otros. La tabla 2.1 muestra algunas propiedades del sulfuro de cadmio [2], y en la figura 2.2 se observa el diagrama de bandas para la fase cúbica y la fase hexagonal de CdS [3].

Tabla 2.1: Propiedades físicas del Sulfuro de Cadmio.

<i>Sulfuro de Cadmio (CdS)</i>		
<i>Propiedades físicas</i>		
Tipo de banda prohibida	Directa	
E_g (eV)	2.4	
Estructura cristalina	Cubica	Hexagonal
Constante de red (Å)	a=5.82	a'=4.14 c'=6.71

Masa Efectiva de Electrones en la banda de Conducción	0.21 m_e
Masa Efectiva de Huecos en la banda de Valencia	0.7 m_e
Índice de refracción	2.2-2.7
Constante Dieléctrica : $\epsilon(0)$	9.12
Conductividad Térmica : $\kappa (WK^{-1}cm^{-1})$	0.16-0.2
Coefficiente de absorción : $\alpha_0(cm^{-1})$	0.045
Densidad : $\rho (g cm^3)$	4.82
Afinidad Electrónica	4.5
Tiempo de vida media de portadores (s)	1×10^{-8}
Concentración en la banda de conducción tipo n : $N_C (cm^{-3})$	1.8×10^{19}
Concentración de estados en la banda de valencia tipo n : $N_V (cm^{-3})$	2.4×10^{18}
Concentración de Donadores : $N_D (cm^{-3})$	1×10^{17}

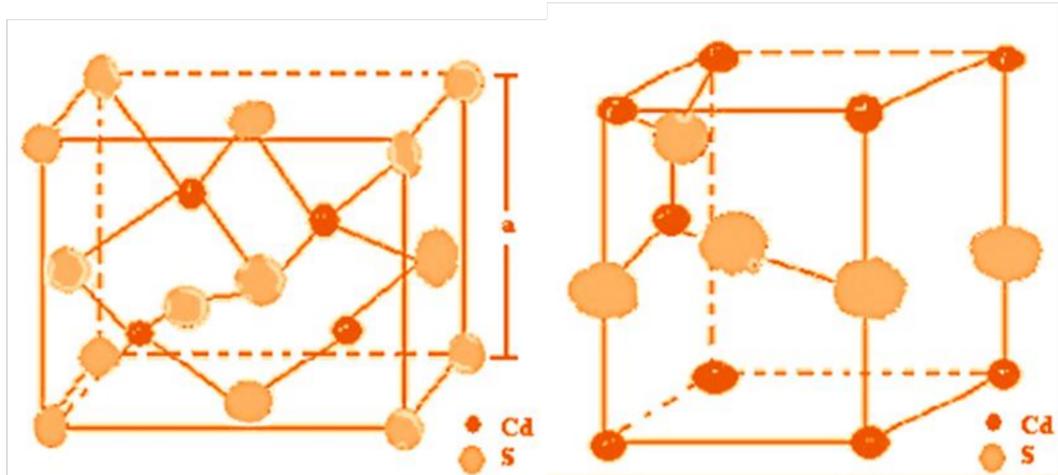


Figura 2.1: Fase cúbica y hexagonal del CdS.

El CdS es un semiconductor tipo **n**, ya que posee exceso de electrones como portadores de carga. Las vacancias de S se interpretan como excesos de átomos de Cd, que aportan cada uno de ellos 2 electrones disponibles, provocando la característica tipo **n** del material, que son los electrones los cuales facilitan el movimiento de cargas en el material.

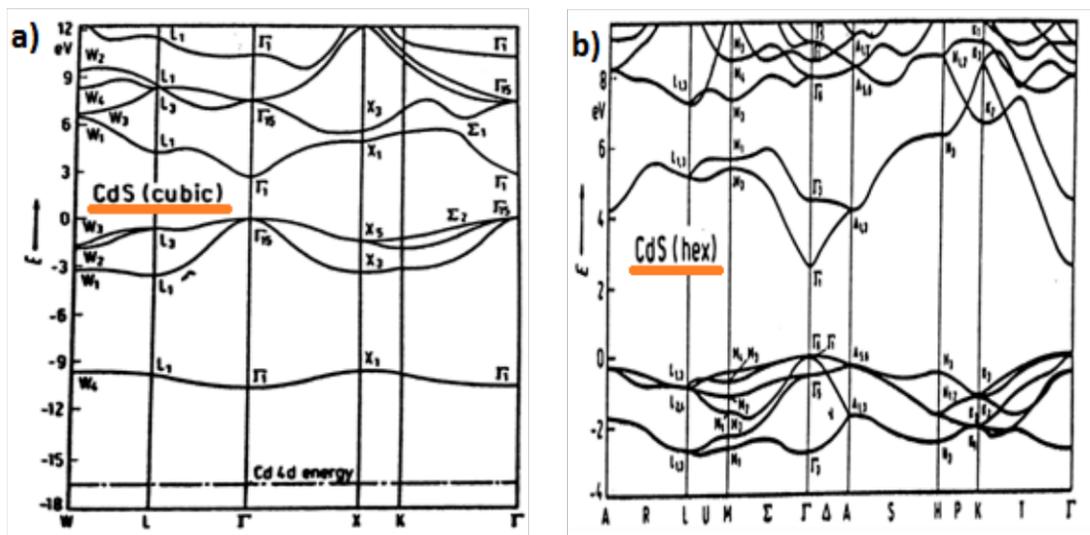


Figura 2.2: Estructura de bandas del CdS a) fase cúbica y b) fase hexagonal.

Capítulo 3. Técnicas experimentales

3.1 Síntesis de películas delgadas de CdS por erosión catódica (Rf Sputtering).

La técnica de crecimiento por erosión catódica (sputtering) se basa en la extracción de átomos de la superficie del blanco (cátodo), debido a colisiones de iones y átomos de alta energía contenidos en un gas inerte los cuales son acelerados a través de un campo eléctrico entre el cátodo y el ánodo. Los átomos desprendidos de la superficie del blanco son depositados sobre el sustrato, formando la llamada película delgada.

El proceso de depósito de las películas delgadas se lleva a cabo dentro de una cámara de trabajo, la cual se evacua llegando a una presión del orden de 10^{-6} Torr. La presión de trabajo varía entre 10^{-3} y 10^{-2} Torr, controlada mediante el flujo de un gas inerte principalmente. Dentro de la cámara de crecimiento hay dos electrodos, un cátodo polarizado negativamente donde se encuentra el blanco a erosionar, y el ánodo polarizado positivamente donde encontramos al sustrato. Al aplicar una diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo, se ionizan los átomos del gas inerte, formando un gas altamente ionizado llamado plasma. Los iones positivos son acelerados hacia el cátodo impactando con el blanco. Cuando la energía de iones no es suficiente sólo existe un intercambio de energía con los átomos de la superficie del blanco provocando un efecto de migración, pero cuando la energía de los iones es suficientemente grande, la interacción con el blanco hace que los átomos sean arrancados de la superficie; estos átomos se desplazan hacia la superficie del sustrato donde se condensan, comenzando así el depósito de la película delgada, véase figura 3.2.

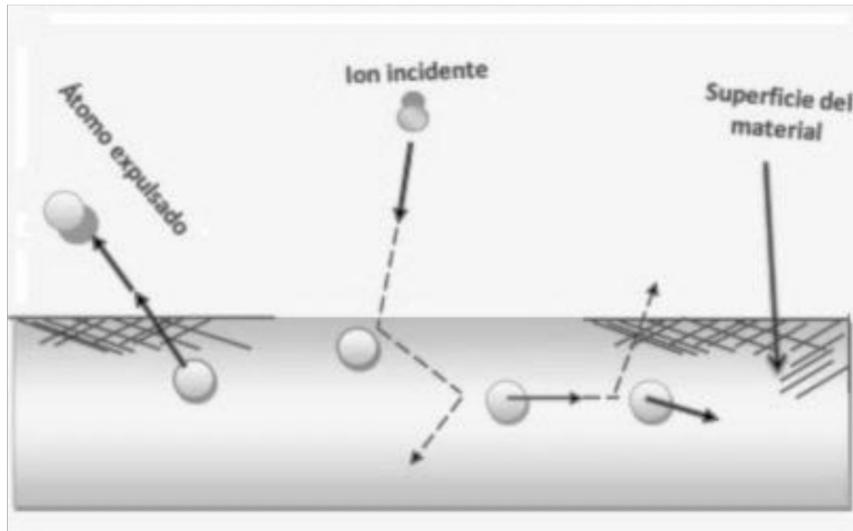


Figura 3.1: Diagrama esquemático del proceso de erosión catódica (sputtering) en un blanco.

El uso de una fuente de radiofrecuencia es la que permite que el blanco se encuentre cargado negativamente durante todo el proceso, a diferencia de la técnica de DC-Sputtering en materiales aislantes y semiconductores de alta resistividad, el blanco después del impacto de los iones positivos se neutraliza, es decir, el número de iones que impactan al blanco disminuye por lo cual el material erosionado es mínimo impidiendo el crecimiento de la película. El sistema RF realiza un intercambio de polaridad en el cátodo evitando una acumulación de iones en el blanco impidiendo así la neutralización [4,5]. Un sistema de radiofrecuencia opera con 13.56 MHz.

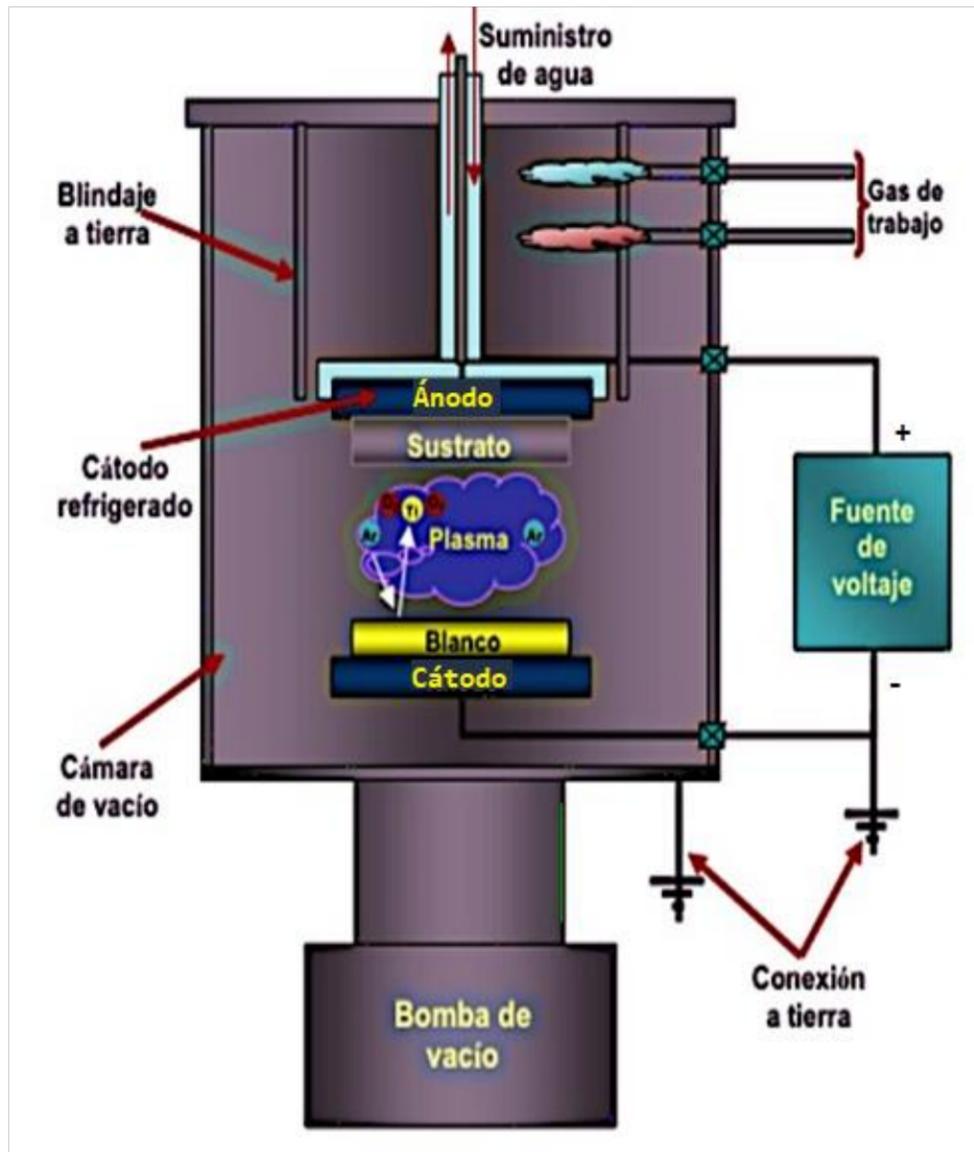


Figura 3.2: Sistema de erosión catódica (Sputtering).

El 95% de la energía de los iones incidentes se pierde en forma de calor en el blanco y un 5 % se transmite a las partículas secundarias, estos porcentajes dependen de la masa de los iones y de las características del blanco.

El equipo de erosión catódica marca VARIAN del Departamento de Física del CINVESTAV, lo compone una cámara de crecimiento al vacío, un generador de radiofrecuencia (r.f.) de 13.56 MHz, una bomba mecánica encargada de realizar un pre-vacío, una bomba difusora para un alto vacío, un blanco de forma cilíndrica de 5.8 cm de diámetro y 3 mm de espesor situado en el cátodo, un sistema de refrigeración para mantener a temperatura ambiente (300 K) el blanco durante todo el proceso, dos medidores para el monitoreo del vacío primario y la presión durante el crecimiento de la película, marca TG-70 Tc Gauge Control Veeco, y para el control de alto vacío un medidor IONIZATION Gauge Control Veeco.

El procedimiento consiste en ensamblar el blanco de sulfuro de cadmio sobre el cátodo dentro de la cámara de crecimiento, se realiza un pre-vacío de 10^{-3} Torr con la bomba mecánica, una vez alcanzada dicha presión, se procede al alto vacío con la bomba difusora hasta alcanzar una presión de 5×10^{-6} Torr, enseguida se introduce el gas hasta alcanzar 10^{-3} Torr. En el generador de frecuencias; seleccionamos la potencia (r.f.) para el crecimiento. Retiramos el obturador entre el cátodo y el ánodo y a partir de una carga estática se activa el plasma iniciando así el proceso de depósito de la película.

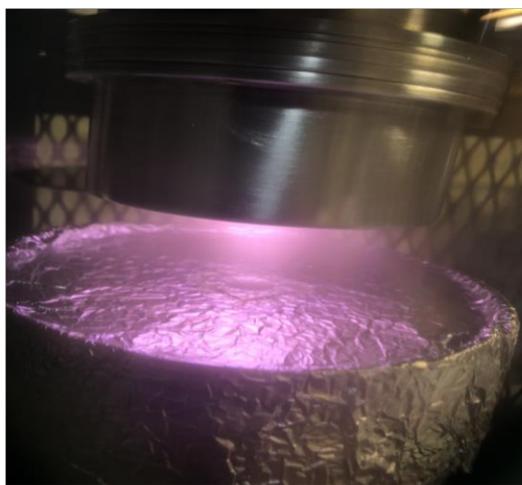


Figura 3.3: Imagen de la cámara de trabajo.

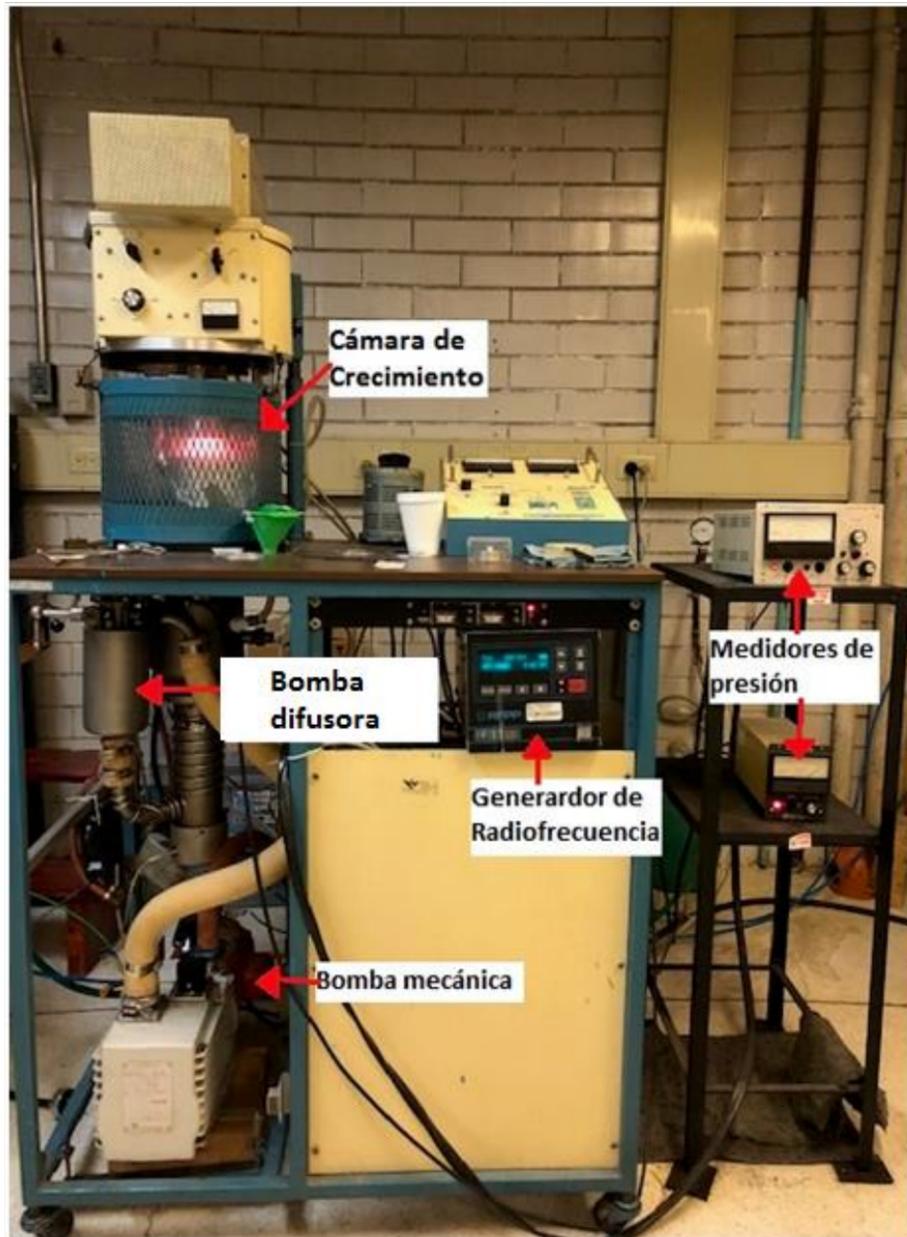


Figura 3.4: Imagen del sistema real de erosión catódica (Sputtering).

3.2 Difracción de Rayos X

Difracción de Rayos X (R-X) es una técnica experimental utilizada para la caracterización de materiales. Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán W. Röntgen. En 1912 el físico alemán Max von Laue empleó por primera vez los rayos X en sólidos cristalinos sugiriendo que los cristales podían comportarse como redes de difracción tridimensionales, proporcionando un método para investigar su estructura. Los R-X son radiación electromagnética con una longitud de onda del orden de 10^{-10} m. En el laboratorio de difracción de R-X se trabaja en un rango de 0.5-2.5 Å.

Los R-X son generados en un tubo de rayos X, consiste de un cátodo con filamento el cual emite electrones (e^-), los electrones son acelerados bajo vacío por un alto voltaje aplicado a lo largo del tubo, el haz de e^- incide sobre un ánodo donde finalmente colisionan y se emite un espectro. Como se mencionó en el capítulo 1 los sólidos cristalinos presentan una distribución regular de átomos en el espacio, mediante el vector de traslación definido por la ecuación (1.1) la celda unitaria reproduce todo el cristal. Para obtener fenómenos de difracción en un cristal la longitud de onda incidente debe ser del orden de la constante de red. Al interactuar los R-X con los electrones exteriores de los átomos del cristal, la radiación electromagnética es remitida por los átomos interfiriendo entre sí constructivamente (máximos) o destructivamente (mínimos), estas inferencias se rigen por la **ley de Bragg**.

Ley de Bragg: se puede expresar considerando planos cristalográficos en los que la radiación incidente es remitida por cada uno de los planos, si d es el espaciamiento entre los planos, la diferencia de camino óptico recorrido por el haz es $2d\sin\theta$, donde θ el ángulo formado con respecto a la superficie de la muestra y el haz difractado forma un ángulo de 2θ con respecto al ángulo incidente, la condición de que existan máximos es que la diferencia entre el camino

óptico sea un número entero n de la longitud de onda $n\lambda$, matemáticamente se expresa la ley de Bragg como [6]:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad n \text{ entero} \quad (3.1)$$

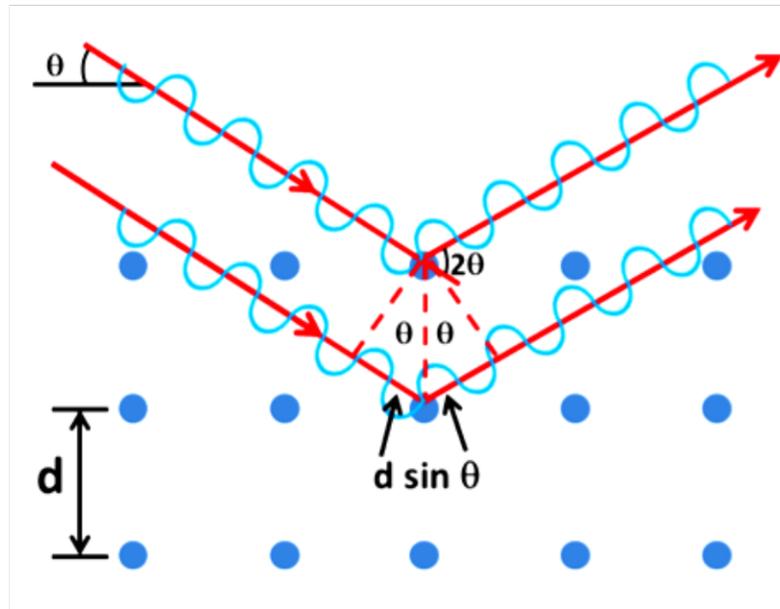


Figura 3.5: Representación esquemática del proceso de difracción de rayos X en un arreglo cristalino.

En el caso de tener un material con estructura cristalina periódica se producirá un espectro de difracción característico. Para el caso donde la muestra está constituida por diferentes fases de materiales, el difractograma corresponderá a la suma de los efectos de difracción de cada material por el cual está constituido.

En el laboratorio el instrumento utilizado para realizar los rayos X es un difractómetro, que consiste en un tubo de R-X, el cual emite un haz monocromático filtrado con el fin de reducir la radiación de fondo, el haz incide con un ángulo θ con respecto a la superficie de la muestra, el haz reemitido es enfocado por rejillas y finalmente llevado al receptor. Después se recolectan los datos de intensidad en función del ángulo de difracción 2θ obteniendo un patrón formado por una serie de picos, llamado *difractograma*.

De esta forma se garantiza la relación de θ a 2θ . La figura 3.4 muestra el esquema de un difractómetro.

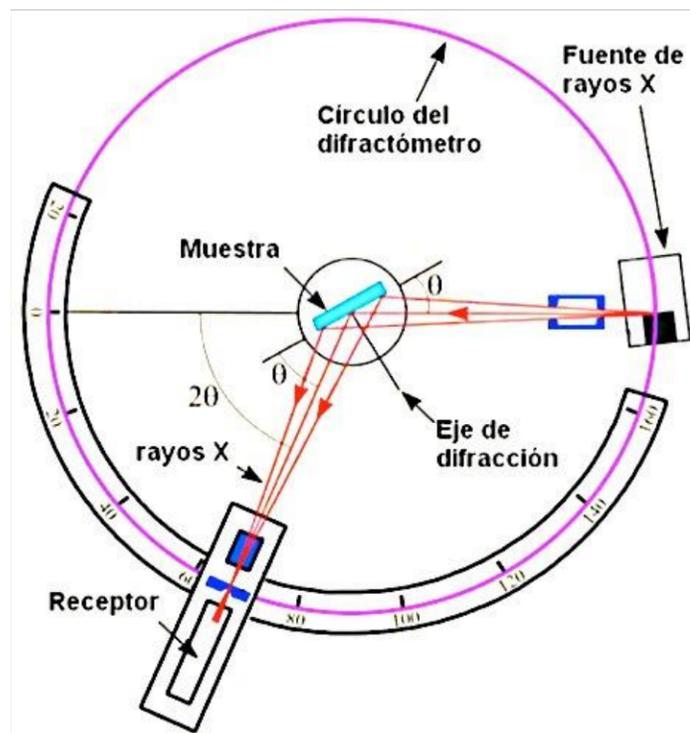


Figura 3.6: Esquema de difractómetro de rayos X.

A partir del ancho medio del máximo de difracción se puede calcular el tamaño del cristal por medio de la ecuación de Debye-Scherrer, [6].

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (3.2)$$

donde D es el tamaño del cristal, λ la longitud de onda, θ el ángulo de Bragg y B en ancho medio del máximo de difracción principal (FWHM, Full Width at Half Maximum, por sus siglas en inglés).

3.3 Microscopía Electrónica (ME).

El análisis de ME proporciona información de la morfología y estructura de una muestra, además de llevar a cabo su estudio cristalográfico. También permite realizar microanálisis químicos cualitativos y semicuantitativos, nos proporciona información acerca de los precipitados, así como su distribución de fases en el material [7,8].

Cuando el haz de electrones generado en el ME incide sobre la muestra, emite una serie de señales, las cuales proporcionan información acerca de su composición química y estructural [9].

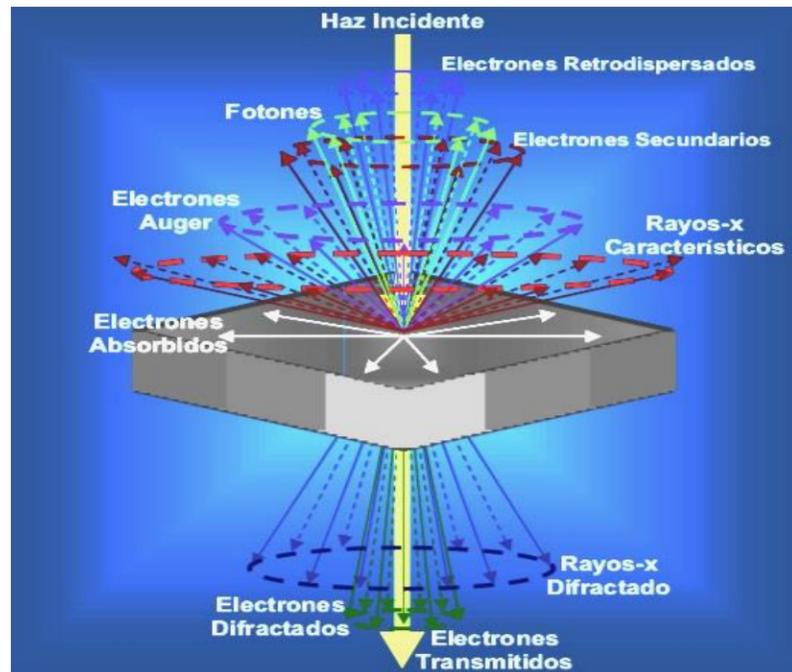


Figura 3.7: Señales originadas a partir de un haz de electrones que inciden sobre una muestra.

En el sistema hay diferentes detectores para cada tipo de señal: electrones secundarios, electrones retrodispersados ambos dan información acerca de la composición y topografía de la muestra, otras señales son rayos X característicos y electrones Auger, estas dos señales proporcionan información cualitativa y cuantitativa de la composición química de la muestra, es decir, la cantidad y el tipo de elemento presente en ella, ya que cada átomo de un elemento emite una radiación X durante la traslación de los electrones de un orbital exterior a uno interior [10]. Existen electrones que son absorbidos por la muestra los cuales proporcionan información acerca de la resistividad del material. Por último, por medio de los electrones transmitidos y difractados podemos conocer propiedades microestructurales internas de la muestra.

El espectro característico por la muestra se obtiene del choque del electrón incidente con uno de los electrones de las capas internas del átomo, produciendo la emisión del electrón excitando al átomo. El átomo excitado regresa a su estado fundamental produciendo saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco, en este proceso hay un

desprendimiento de energía igual a la diferencia de energía en los niveles donde se produce el salto electrónico. Para cada elemento de la tabla periódica le corresponde un espectro característico. El detector EDS a partir de los rayos X emitidos por la muestra permite el análisis de la composición química de la muestra.

3.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés) es utilizado para estudiar la superficie de la muestras. Las señales emitidas por la muestra cuando el haz electrónico interacciona con ella son analizadas con detectores para cada una de ellas. Las señales detectadas son amplificadas para formar una imagen superficial o morfológica de la muestra.

Los componentes de un MEB comúnmente son: un cañón de electrones el cual produce un haz de electrones acelerados mediante una diferencia de potencial, lentes condensadores usadas para enfocar el haz de electrones lo más fino posible sobre la muestra, lentes objetivo utilizadas para barrer el haz de electrones sobre el patrón geométrico en la muestra, un sistema sujetador encargado de sujetar, inclinar y rotar la base donde es colocada la muestra, circuitos electrónicos los cuales capturan y amplifican las señales provenientes de la muestra y un sistema de vacío el cual mantiene una presión típica de 10^{-3} Pa con la cual opera el MEB [11]. La figura 3.8 muestra las componentes del sistema.

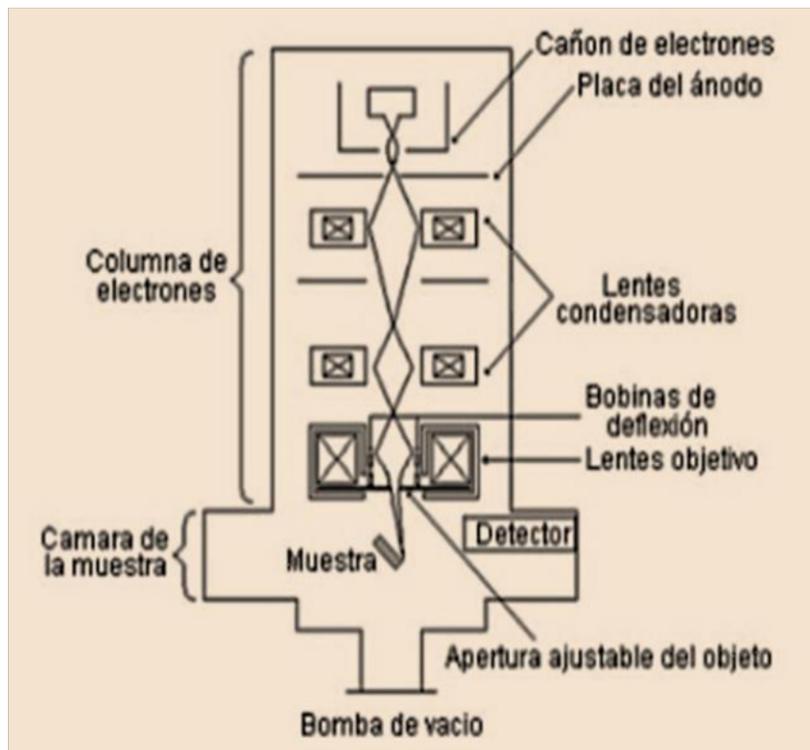


Figura 3.8: Esquema general de los componentes de un sistema MEB.

3.3.2 Espectroscopía de energía dispersiva

El análisis por espectroscopía de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) nos proporciona información acerca de los elementos y el porcentaje de ellos en la muestra analizada. El detector para llevar a cabo esta técnica es acoplado al MEB, como ya se había mencionado la emisión de rayos X se utiliza para identificar la composición elemental de la muestra. Un espectro de EDS exhibe picos, las posiciones de estos picos dan información sobre la composición cualitativa y el número de cuentas de rayos X corresponden a la concentración de los elementos.

3.4 Espectroscopía de absorción UV-Vis

La medición del espectro de absorción es un método por el cual se puede comprobar la estructura de bandas, así como calcular constantes ópticas (índice de refracción, coeficiente de absorción, etc.) de un semiconductor.

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad del compuesto presente. Cuando se incide radiación electromagnética sobre la materia sufren los siguientes procesos: *absorción*, *transmisión*, *reflexión* y *re-emisión (refracción)*, ver figura 3.9.

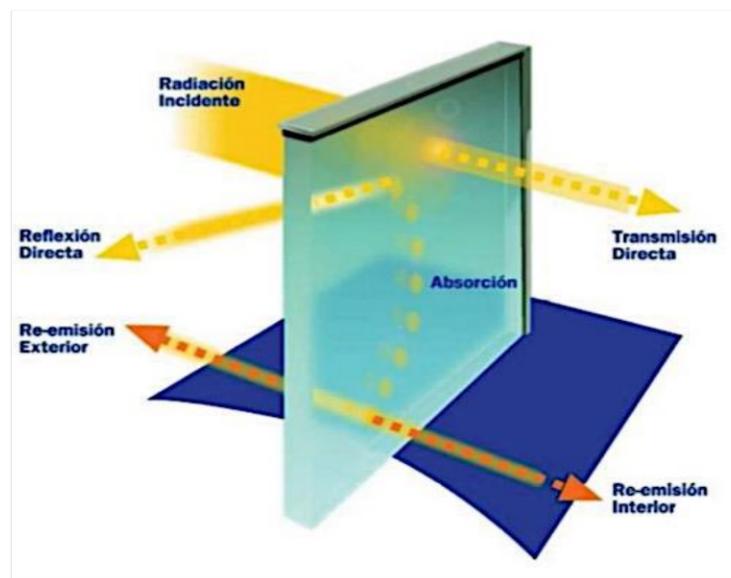


Figura 3.9: Proceso de absorción de radiación electromagnética en una muestra.

El espectro de absorción es un método por el cual se puede comprobar la estructura de bandas de un semiconductor. El proceso consiste en excitar a un electrón por medio de radiación UV-Visible ($200-900\text{ nm}$), excitándolo desde su estado de menor energía (en la banda de valencia)

a uno de mayor energía (en la banda de conducción), es decir, proporciona la energía suficiente dependiendo de la longitud de onda de los fotones para que los electrones de la banda de valencia pasen a la banda de conducción, esta energía debe ser mayor o igual al ancho de banda prohibida, E_g .

La energía de los fotones se expresa por la ecuación:

$$E_{\text{fotón}} = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.3)$$

Cuando el haz de luz de intensidad I_0 incide sobre el material una parte de dicho haz de luz es transmitida con intensidad I_t y la otra es absorbida, esto ocurre cuando el fotón tiene asociada una energía mayor ó igual a la energía de la banda prohibida del material, lo que conlleva a que los electrones de la B.V. pasen a la B.C., obteniendo así una transición electrónica. De esta forma los fotones son absorbidos provocando que la intensidad disminuya de I_0 a I . Expresamos la absorción en términos de un coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$, definiendo la fracción de luz incidente absorbida por unidad de longitud del material, analíticamente:

$$\alpha(h\nu) = \frac{1}{I} \frac{dI}{dx} \quad (3.4)$$

integrando la ecuación 3.4 obtenemos

$$I = I_0 e^{(-\alpha d)} \quad (3.5)$$

La intensidad del haz se reduce de forma exponencial (ley de Beer-Lambert). Por lo tanto, el espectro de absorción de un material semiconductor presenta un cambio muy rápido en el coeficiente de absorción a una longitud de onda que corresponde a la energía de la banda prohibida E_g , para longitudes de onda más cortas el material presenta mayor absorción,

debido a que el fotón ($h\nu$) es más energético y se comporta casi transparente para longitudes de onda más largas. La región de cambio que lleva de la opacidad a la transparencia se denomina *borde o canto de absorción* [1], caracterizado en el espectro por un cambio abrupto. Para determinar el coeficiente de absorción cuando el espectro de transmitancia carece de oscilaciones definidas en la zona transparente se utiliza la siguiente ecuación, [12]:

$$\alpha = -d^{-1} \text{Ln} \left[\frac{[(1-R)^4 + 4T^2R^2]^{1/2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right] \quad (3.6)$$

Donde d es el espesor óptico, el coeficiente de absorción se calcula directamente a partir de los datos de transmitancia (T), donde el coeficiente de transmisión $T \equiv \frac{I}{I_0}$, para múltiples reflexiones dentro de la película el coeficiente de transmisión está dado por:

$$T = \frac{(1-R^2)\exp(-\alpha d)}{1-R^2\exp(-2\alpha d)} \quad (3.7)$$

Considerando la zona transparente ($\alpha \approx 0$) la ecuación 3.7, el coeficiente de transmisión para múltiples reflexiones en la película es:

$$T = \frac{1-R}{1+R} \quad (3.8)$$

donde T depende de λ , del promedio de los valores de la transmitancia T_{prom} en la región transparente, podemos determinar el valor del coeficiente de reflexión R de la ecuación 3.8. Sustituyendo en la ecuación 3.6 pero ahora considerando los valores de la transmitancia T en la zona del canto de absorción y conociendo el espesor de la película se calcula el coeficiente de absorción α .

Para determinar el valor de la magnitud de la banda de energía prohibida E_g en semiconductores de banda prohibida directa [13] usamos la ecuación 3.9:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3.9)$$

Al hacer el coeficiente de absorción α próximo a cero de la ecuación 3.9 determinamos el valor de E_g .

Un segundo análisis para determinar E_g , cuando las oscilaciones en la zona transparente del espectro de transmitancia de la muestra están bien definidas, consiste en determinar el índice de refracción n . Al existir dentro de la muestra interferencia, relacionamos el índice de refracción con los máximos y mínimos de acuerdo a la ecuación [14]:

$$2nd = mx \quad (3.10)$$

cuando hablamos de un máximo el número m es un entero, para un mínimo m es un semientero, en la zona transparente, $\alpha \approx 0$, el índice de refracción en un mínimo es:

$$n = \left[M + (M^2 - s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

el coeficiente M está dado por:

$$M = \frac{2s}{T_{\min}} - \frac{s^2 + 1}{2} \quad (3.12)$$

donde T_{\min} es el mínimo valor de la transmitancia para una determinada longitud de onda λ y s el índice de refracción del sustrato. Para obtener el espesor de la película d delgada hacemos uso de la siguiente ecuación:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (3.13)$$

donde λ_1 y λ_2 son las longitudes de onda asociadas a los valores de transmitancia T_{\min} en los mínimos de interferencia, y n_1, n_2 son los valores del índice de refracción asociados a los valores de T_{\min} .

De las ecuaciones (3.11) y (3.12) para dos mínimos consecutivos se obtiene el valor del espesor de la película.

Considerando la zona libre de interferencia en el espectro, extrapolamos el índice de refracción n en función de la longitud de onda λ y ajustando a una ecuación polinomial de Cauchy [14,15] de la forma:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (3.14)$$

con A y B constantes. Situándonos en el canto de absorción se calcula el coeficiente de absorción por medio de la ecuación [14]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \left\{ \ln \left[\frac{(n+1)^3 (n+s^2) T}{16n^2 s} \right] \right\} \quad (3.15)$$

una vez determinado α , se calcula el valor de la banda de energía de material usando la ecuación 3.9.

El equipo que se utiliza para medir el espectro de transmitancia es un espectrofotómetro ultravioleta-visible, la figura 3.7 muestra las principales componentes de un espectrofotómetro, el cual está constituido por dos fuentes de luz, regularmente una lámpara de tungsteno y otra de arco de deuterio, para longitudes de onda en el visible y ultravioleta respectivamente, una red de difracción, espejos que redireccionan los haces de luz, un soporte

para la muestra y tiene dos detectores los cuales permiten medir la intensidad de la luz incidente I_0 y la intensidad I del haz incidente que atraviesa la muestra, permitiendo hacer comparaciones entre las intensidades, la transmitancia es $T = \frac{I}{I_0}$.

El espectrofotómetro convencional abarca desde el infrarrojo a 1200 nm, el visible de 700-400 nm y el ultravioleta en 200 nm.

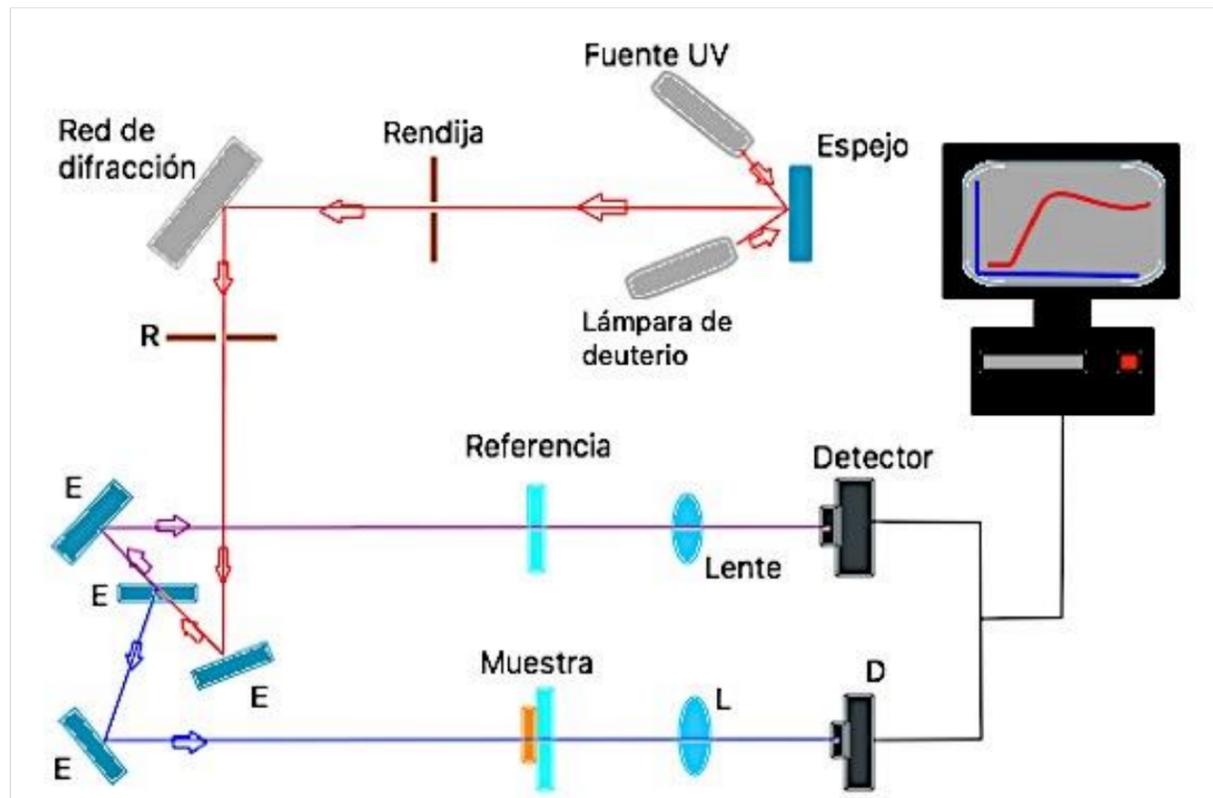


Figura 3.10: Esquema del mecanismo interno de un espectrofotómetro UV-Vis.

3.5 Fotoluminiscencia

Luminiscencia es el fenómeno por el cual un material emite luz, terminológicamente podemos diferenciar la luminiscencia en función de cuál es el estímulo que provoca la emisión de la luz, por ejemplo: *catodoluminiscencia* es la emisión de la luz provocada por un haz de electrones que inciden en el material, *electroluminiscencia* es la emisión de la luz provocada por corriente eléctrica o campo eléctrico y la *fotoluminiscencia* la cual consiste en provocar la emisión de luz mediante iluminación (fotones) que inciden en la muestra, entre otras [16].

Esta técnica es empleada en la caracterización óptica de materiales y en el caso de semiconductores nos permite, identificar defectos y/o impurezas presentes en el material.

La fotoluminiscencia consiste en hacer que el material que se quiere estudiar absorba energía en forma de luz, para que después pierda energía de igual forma, siendo el resultado de una excitación a base de radiación con fotones.

El proceso de fotoluminiscencia en un semiconductor consiste en excitar los electrones de la muestra por un haz de fotones, creando pares de *electrón-hueco*, esto ocurre ya que los electrones absorben la energía del fotón (E_γ) si esta energía es mayor o igual a la energía de separación entre las bandas de energía o band gap, (E_g), de esta manera los electrones pasan de la banda valencia a la banda de conducción dejando huecos en la B.V. siendo esto el proceso de *absorción*, los electrones excitados regresan al equilibrio al cabo de un cierto tiempo, *tiempo de relajación*, decayendo a la banda de valencia emitiendo un fotón con energía igual al ancho de banda prohibida de la muestra E_g , llamando este proceso *emisión espontánea* [17]. En la figura 3.8 se observa el proceso de fotoluminiscencia en un diagrama de bandas.

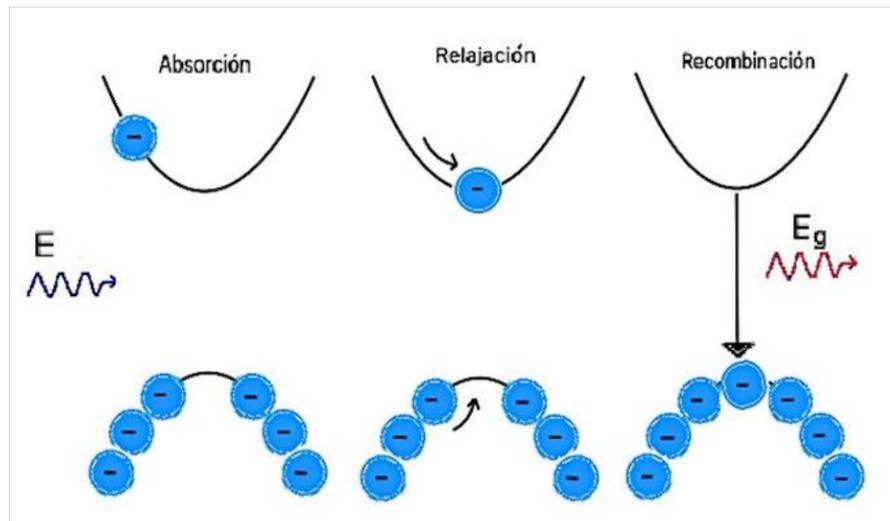


Figura 3.11: Representación esquemática de los tres pasos básicos de fotoluminiscencia en un diagrama de bandas.

Existe también la emisión estimulada, es un proceso inverso a la absorción, un fotón con energía E interfiere con el electrón en la banda de conducción, estimulando al electrón a hacer una transición a la banda de valencia, la radiación generada durante este proceso se conoce como radiación estimulada, y tiene características de ser un haz monocromático y coherente por consiguiente todos los fotones tienen la misma energía.

El sistema experimental de la técnica de fotoluminiscencia está compuesto por un láser, espejos encargados de direccionar el haz, lentes para enfocar el haz a la muestra, un monocromador, un fotomultiplicador, un preamplificador y un contador de fotones.

El proceso consiste en hacer incidir el haz del láser enfocado por una lente sobre la superficie de la muestra, la emisión de la muestra es enfocada por lentes esféricas y dirigida hacia el monocromador, la emisión entra al fotomultiplicador encargado de intensificar la señal, la señal se envía al contador de fotones pasando antes por un preamplificador. El contador de fotones está conectado a una computadora, donde podemos visualizar, en tiempo real, el espectro de fotoluminiscencia a partir de la intensidad (u.a.) en función de la energía (eV). En la figura 3.9 se presenta el esquema del equipo de fotoluminiscencia.

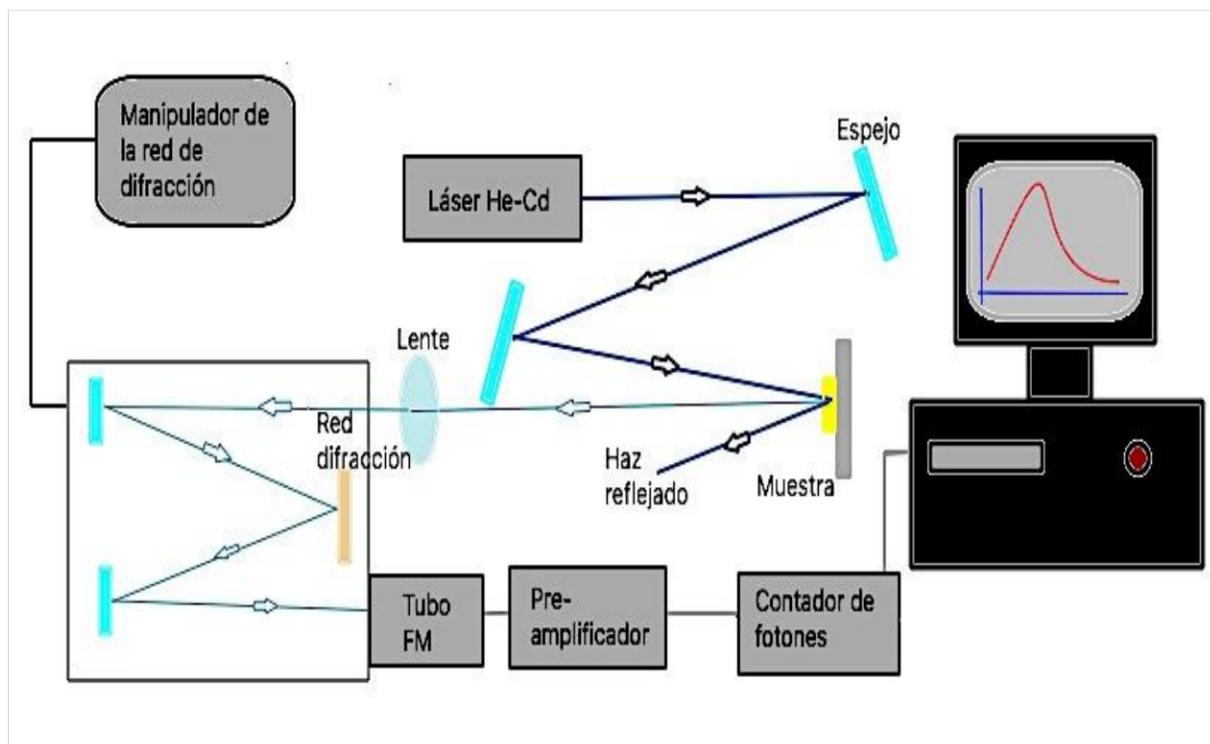


Figura 3.12: Esquema del mecanismo interno del equipo de fotoluminiscencia.

Capítulo 4. Resultados

4.1 Síntesis de películas delgadas de CdS por erosión catódica.

El procedimiento consistió en ensamblar el blanco de sulfuro de cadmio sobre el cátodo dentro de la cámara de crecimiento, se hizo un pre-vacío de 10^{-3} Torr con la bomba mecánica, una vez alcanzada dicha presión, se realizó un alto vacío con la bomba difusora hasta alcanzar una presión de 5×10^{-7} Torr, se introdujo el gas hasta alcanzar una presión 10^{-3} Torr. En el generador de frecuencias; se seleccionó la potencia (r.f.) para el crecimiento. Se retiró el obturador entre el cátodo y el ánodo, a partir de una carga estática el plasma fue activado iniciando así el proceso de depósito de la película.

Se obtuvieron dos películas de sulfuro de cadmio crecidas en atmósfera de Ar^+ (gas) denotadas como R_1 y R_2 , y dos películas de CdS crecidas en atmósfera de N_2 (gas) denotadas como F_1 y F_2 , todas sobre sustratos de vidrio Corning con dimensión de 2 pulgadas de cada lado y sobre silicio, se crecieron sobre Si para que en las mediciones de fotoluminiscencia y análisis de EDS el vidrio no interfiriera. La siguiente tabla resume las condiciones de crecimiento de cada película.

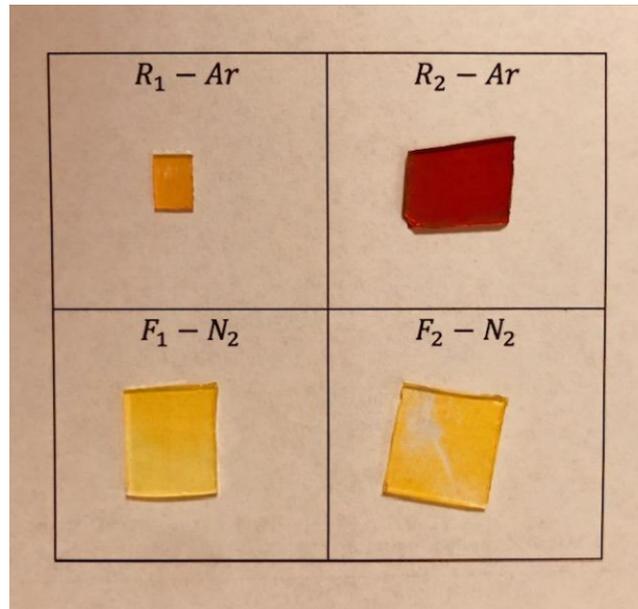


Figura 4.1: Películas delgadas de CdS

Tabla 4.1: Condiciones de crecimiento para la síntesis de películas delgadas de CdS.

Muestra	R_1	F_1	R_2	F_2
Condiciones de crecimiento				
Sustrato	Corning y silicio	Corning y silicio	Corning y silicio	Corning y silicio
Potencia (Watts)	20	20	20	20
Presión (mTorr)	1	1	1	1
Tiempo de crecimiento (min)	90	90	60	60
Gas	Ar	N_2	Ar	N_2

4.2 Difracción de Rayos X

Para la obtención de los difractogramas de rayos X se empleó la línea K_{α} del cobre con una longitud de onda de 1.54 Å, con el difractómetro Rigaku del departamento de física de CINVESTAV.

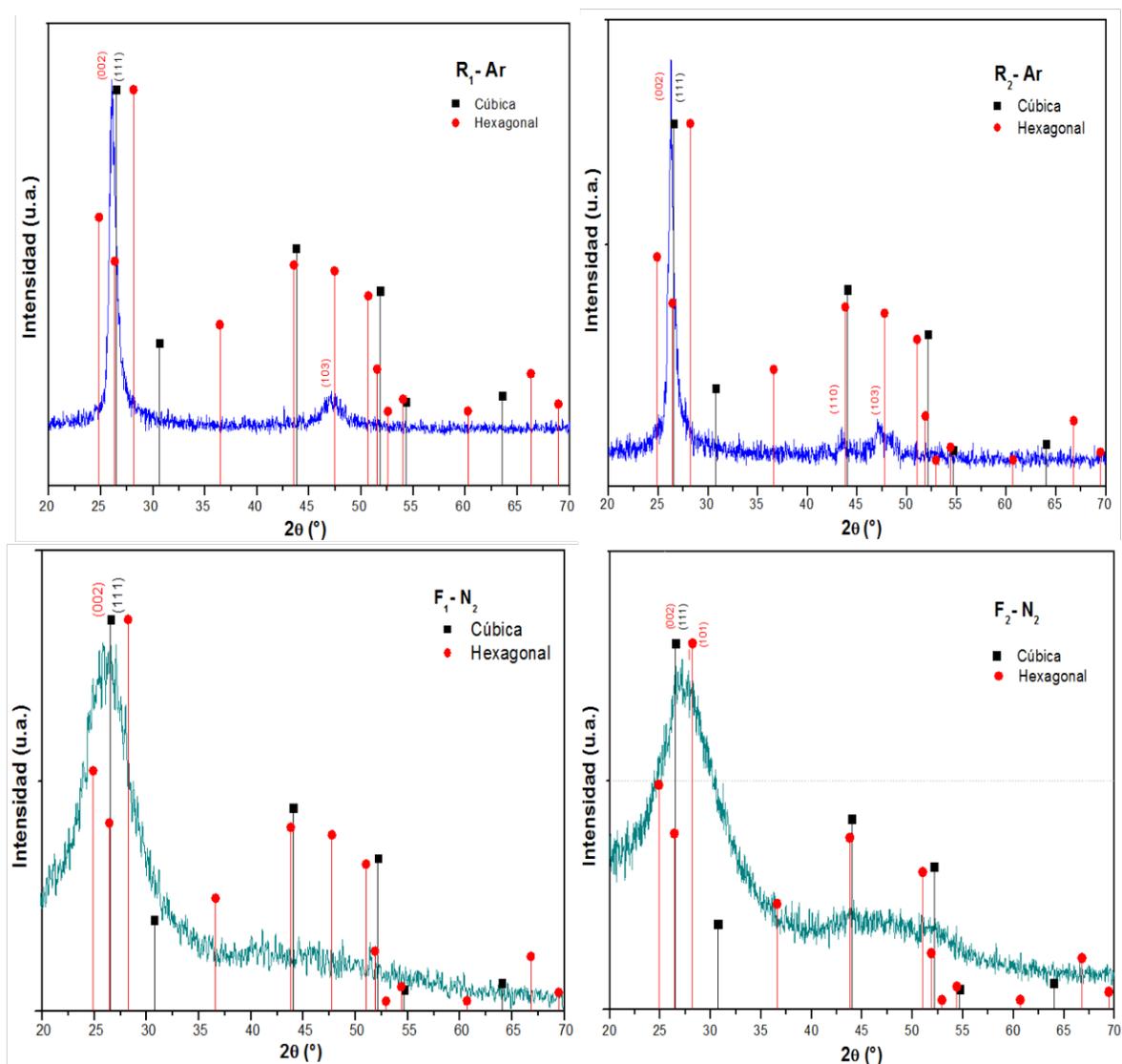


Figura 4.2: Difractogramas de las 4 películas delgadas de CdS.

En la figura 4.2 se muestran los difractogramas obtenidos para las 4 películas sintetizadas. En el difractograma de la muestra R_1 se observan dos máximos, el pico de mayor intensidad se encuentra en $2\theta = 26.31^\circ$, el cual puede estar asociado al plano cristalino (002) de la fase hexagonal de acuerdo a las cartas cristalográficas, la fase hexagonal del CdS presenta un pico de difracción en $2\theta = 26.54^\circ$. El segundo pico de difracción está en $2\theta = 47.35^\circ$, asociado al plano cristalino (103) de la fase hexagonal del CdS. En el difractograma de la muestra R_2 se observan tres picos de difracción, el de mayor intensidad en $2\theta = 26.35^\circ$ asociado al plano cristalino (002) de la fase hexagonal, los otros dos picos restantes en $2\theta = 43.63^\circ$ y $2\theta = 47.33^\circ$, correspondientes a la fase hexagonal de acuerdo a las cartas cristalográficas [18,19].

Las muestras crecidas con atmósfera de argón, denotadas por F_1 y F_2 de los difractogramas de ambas películas delgadas muestran un ensanchamiento en el pico de difracción, lo cual es indicativo de pérdida de cristalinidad. La muestra F_1 presenta un pico de difracción en $2\theta = 26.18^\circ$ asociado al plano cristalino (002) o (111) de la fase hexagonal o cúbica respectivamente de CdS. La muestra F_2 también presenta un pico de difracción muy ancho en $2\theta = 27.28^\circ$, asociado al plano (002) o (111) de las fases hexagonal o cúbica respectivamente. En la tabla 4.2 se resume las posiciones de los máximos de difracción asociados a los planos cristalinos

A partir de la ecuación de Debye-Scherrer (3.2) se puede determinar el tamaño de cristal de las películas, considerando el ancho medio del (FWHM) de difracción de mayor intensidad en cada muestra, es aceptable determinar el tamaño de grano para los difractogramas de las películas F_1 y F_2 a pesar de que los picos son anchos y que la línea base presente una inclinación; esto se debe a la reducción del tamaño de grano y a la distribución aleatoria provocando mayor dispersión. Los resultados se resumen en la tabla 4.3.

Tabla 4.2: Posiciones de los máximos de difracción del patrón de R-X, con su correspondiente plano y fase asociado.

Muestra	$2\theta_{exp}$ (°)	$2\theta_{teo}$ (°)	Plano cristalino asociado
R_1	26.31	26.41 (H) 43.79 (H) 47.74 (H)	(002)
	47.35		(103)
F_1	26.18		(002)
R_2	26.35		(002)
	43.63		(110)
	47.33		(103)
F_2	27.28		(002)
	43.78		(110)

Tabla 4.3: Tamaño de cristal de las películas de CdS.

Muestra	2θ (°)	t (nm)
R_1	26.31	12.06
R_2	26.35	15.83

No se determinó el tamaño de cristal de las películas crecidas en atmósfera de nitrógeno debido a que el ancho de pico es mucho mayor y que no hay una línea base en los difractogramas.

4.3 Energía de dispersión

La composición química de cada muestra se analizó por medio de espectroscopía de energía dispersiva (EDS), las muestras empleadas para esta técnica son aquellas depositadas sobre silicio. La figura 4.3 muestra los espectros de la composición química de las películas de R_1 y R_2 , así como la tabla 4.4 los porcentajes (en peso % y atómico %) de su composición química.

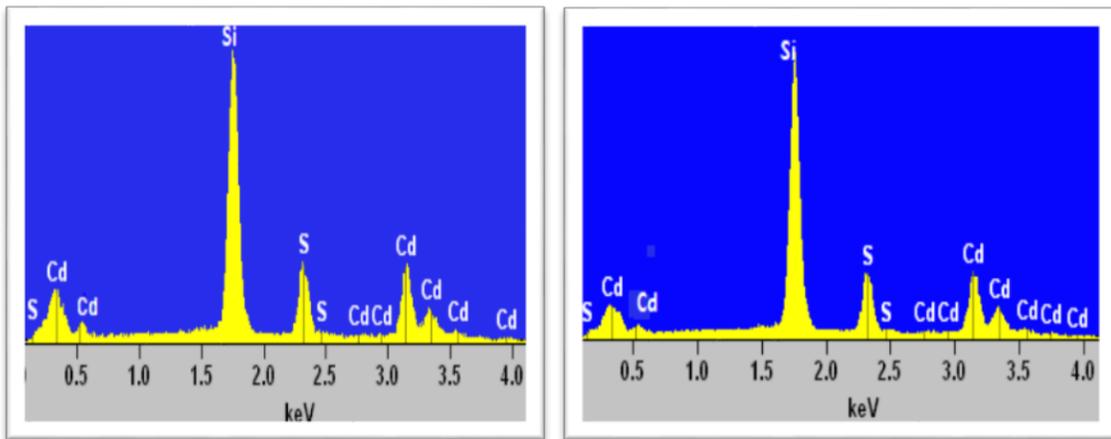


Figura 4.3: Espectros de composición química de las películas R_1 y R_2 respectivamente.

Tabla: 4.4 Porcentajes (en peso y atómico) de los componentes de las muestras de CdS crecidas en atmósfera de argón.

Muestra	Elemento	Peso [%]	Atómico [%]
R_1	S <i>K</i>	20.81	47.96
	Cd <i>L</i>	79.19	52.04
	Total	100	100
R_2	S <i>K</i>	20.75	47.86
	Cd <i>L</i>	79.25	52.14
	Total	100	100

En la figura 4.4 se observan los espectros (en peso % y atómico %) de la composición química para las muestras de CdS etiquetadas como F_1 y F_2 , y la tabla 4.5 los porcentajes en peso y atómico de los elementos que componen las películas delgadas.

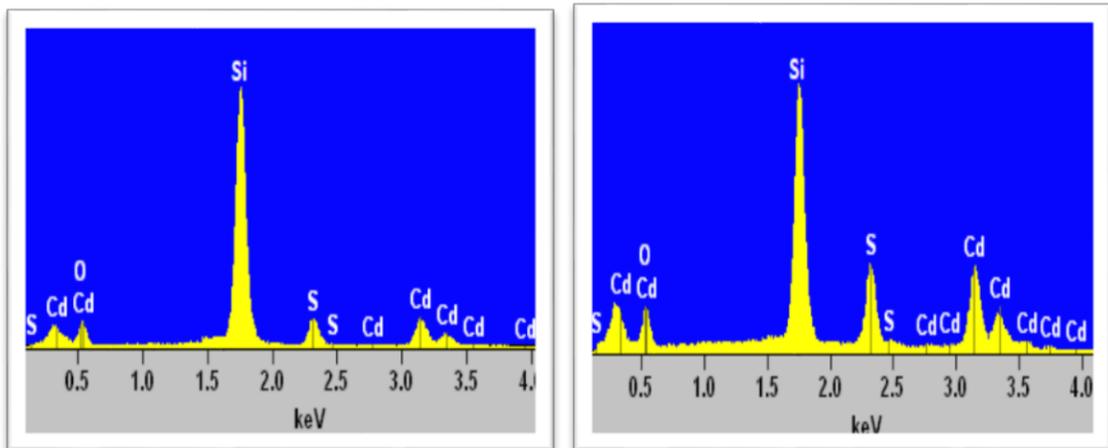


Figura 4.4: Espectros de composición química de las muestras F_1 y F_2 .

Tabla 4.5: Porcentajes (en peso y atómico) de los componentes de las muestras de CdS crecidas en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	Elemento	Peso [%]	Atómico [%]
F_1	S <i>K</i>	17.22	25.37
	Cd <i>L</i>	63.03	28.16
	O <i>K</i>	15.75	46.47
	Total	100	100
F_2	S <i>K</i>	15.26	20.39
	Cd <i>L</i>	64.15	24.45
	O <i>K</i>	20.59	55.15
	Total	100	100

De la tabla 4.5 se observa que en las muestras F_1 y F_2 está presente el elemento oxígeno en su composición química, lo cual era esperado al crecer las películas en atmósfera de nitrógeno [20], el oxígeno residual en la cámara de trabajo del equipo de erosión catódica, podría deberse a que el nitrógeno no desplaza al oxígeno como lo hace el argón ya que el tamaño de las moléculas del gas de argón son mayores a las del gas nitrógeno, y las del gas de oxígeno son muy cercanas, en tamaño a las de nitrógeno. Sin embargo es complicado estimar con precisión el porcentaje exacto de oxígeno en la muestra, ya que al ser expuesta al medio ambiente, se forma una capa delgada de un óxido sobre la película sin incorporarse en ella y al realizar el análisis de EDS, el porcentaje de oxígeno de la película es afectado por el oxígeno presente en la capa delgada de óxido.

4.4 Espectroscopía de absorción óptica

Para la medición del espectro de transmitancia se utilizó el espectrómetro LabTron (Física Avanzada-ESFM) en un rango de 330 a 1100 nm. La figura 4.4 muestra los espectros de transmitancia de cada muestra.

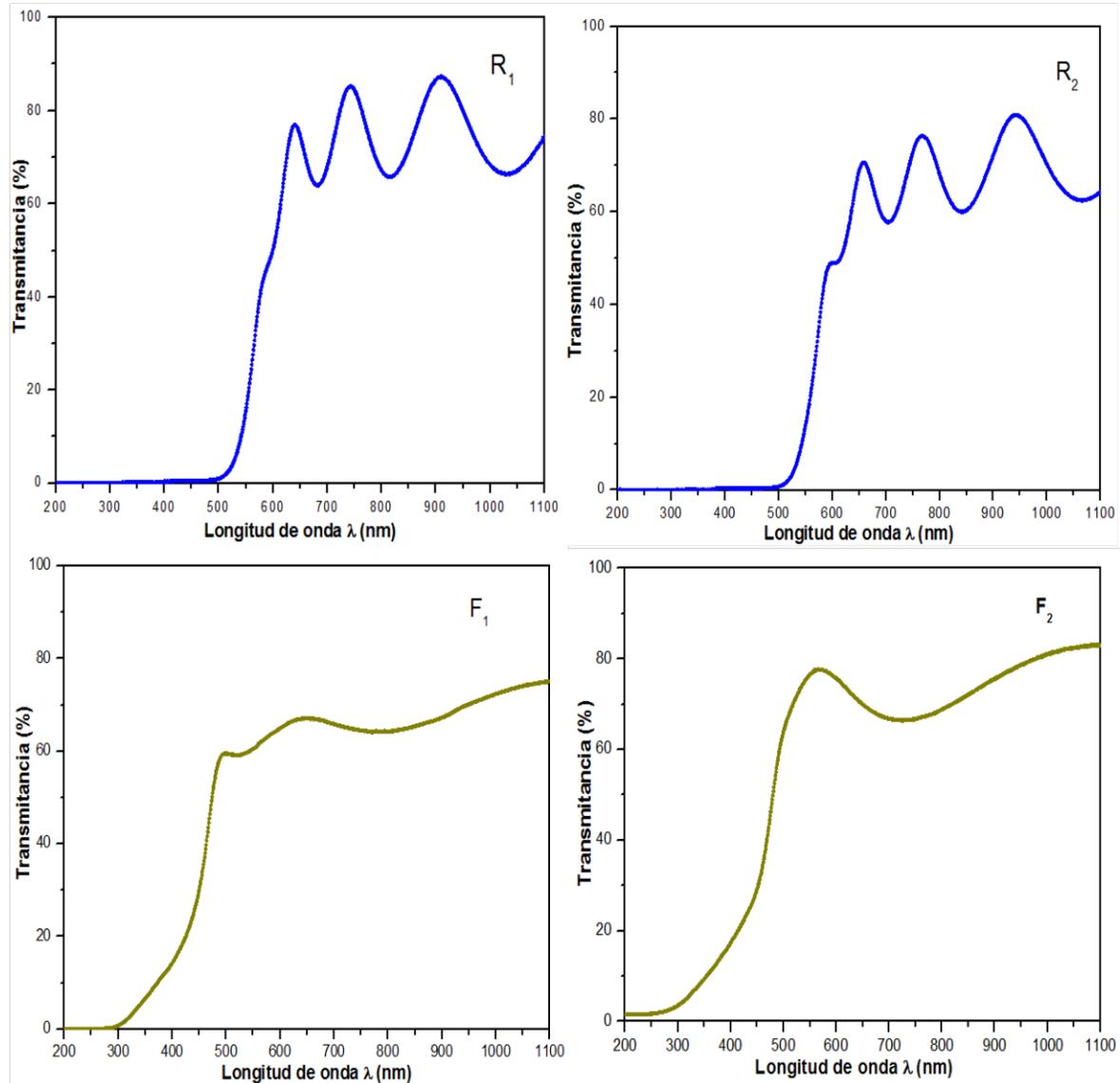


Figura 4.5 Espectros de transmitancia de todas las muestras de CdS.

En todos los espectros se observan tres regiones bien definidas: la región transparente (longitud de onda larga) en la cual se observan oscilaciones generadas por interferencia constructiva debido a la uniformidad del espesor de las películas. En esta región las películas permiten el paso de la radiación incidente (energía pequeña, menor a 2 eV), permitiendo el “paso” libre de los fotones. La siguiente región se caracteriza por un cambio abrupto (disminución de la transmitancia) debido a que los fotones comienzan a ser ópticamente absorbidos por la muestra, esta zona es llamada *el canto de absorción*, su energía es tal que $h\nu > E_g$. Después tenemos la región opaca, la transmitancia es prácticamente cero, los fotones más energéticos son absorbidos (ópticamente) por la muestra.

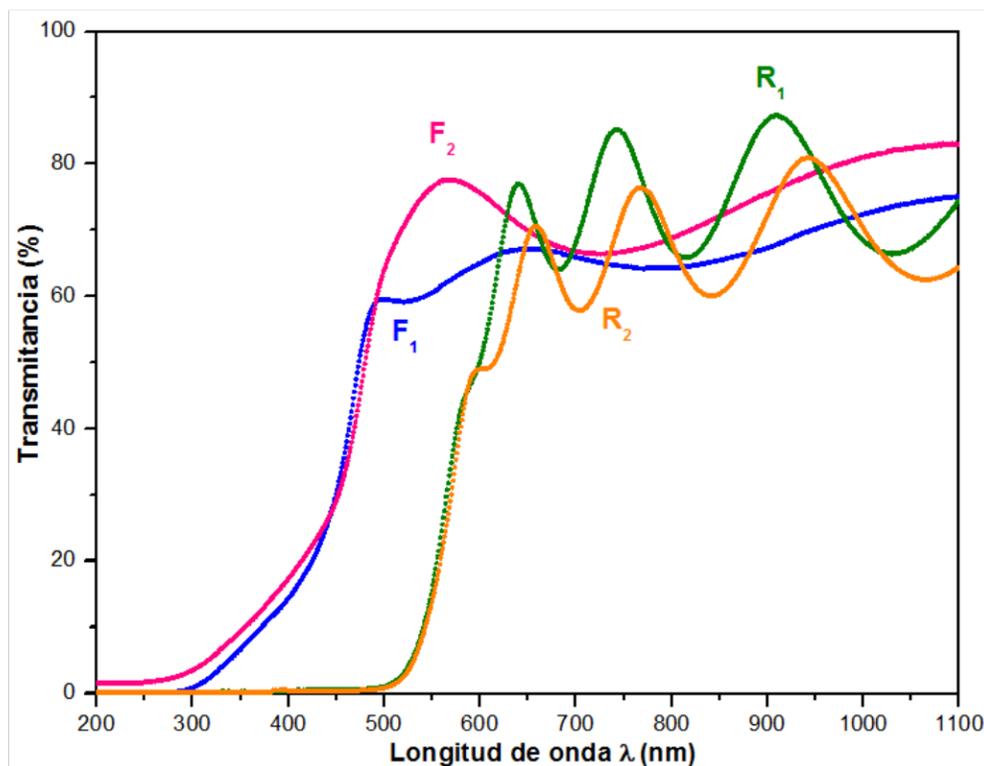


Figura 4.6: Espectros superpuestos de transmitancia de las muestras de CdS

De la figura 4.6 se observa claramente un corrimiento al azul del canto de absorción de las películas de CdS crecidas con atmósfera de nitrógeno denotadas por F_1 y F_2 . A partir de estos resultados, y aquellos obtenidos de EDS podemos asociar este corrimiento a la presencia de oxígeno en la estructura cristalina de las películas [21].

Las muestras crecidas en atmósfera de argón R_1 y R_2 presentan en los espectros de transmitancia interferencias (máximos y mínimos) bien definidas pero un número pequeño de oscilaciones permitiendo hacer uso del segundo análisis [14].

A partir de la ecuación (3.13) obtenemos el espesor óptico de las películas considerando el índice de refracción del vidrio $s=1.5$:

$$d_{R_1} \approx 77.34 \text{ nm}$$

$$d_{R_2} \approx 68.98 \text{ nm}$$

Haciendo un ajuste para el índice de refracción n en función de la longitud de onda a partir de ecuación polinomial de Cauchy (3.14) se obtuvo el índice de refracción para cada película crecida en atmósfera de argón:

$$n_{R_1} = 2.251 + 6280022/\lambda^2 \quad (5.1)$$

$$n_{R_2} = 2.197 + 1525504/\lambda^2 \quad (5.2)$$

Una vez obtenidos los valores del índice de refracción en función de la longitud de onda se sustituyen en la ecuación 3.15, considerando T en la zona del canto de absorción. De la ecuación 3.9 se obtienen las gráficas de la figura 4.7.

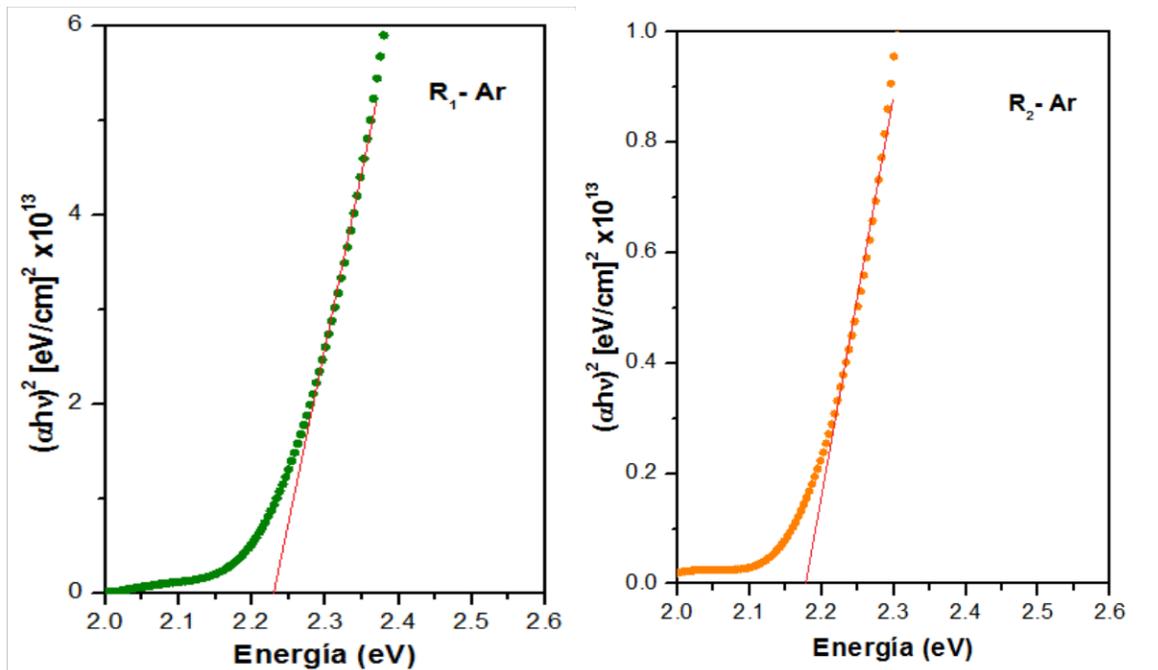


Figura 4.8: Gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ en la zona del canto de absorción de las películas R_1 y R_2 . Las gráficas también muestran el ajuste lineal realizado.

Se realiza un ajuste a una recta en la dispersión de puntos que muestran un comportamiento lineal, el ancho de banda prohibida se encuentra en la intersección del ajuste con el eje de la energía, obteniendo los valores para el ancho de banda prohibida, E_g , de las películas R_1 y R_2 de 2.23 eV y 2.19 eV, respectivamente

También podemos notar que las oscilaciones de las muestras F_1 y F_2 no están bien definidas, de la ecuación 3.6 determinamos el coeficiente de absorción α para poder calcular el valor de la banda prohibida, E_g , de las películas de acuerdo a la ecuación 3.9, a partir de los datos obtenidos en los espectros de transmitancia de cada una de las películas F_1 y F_2 , primero calculamos el valor promedio de transmitancia, T_{prom} , en la zona transparente de cada muestra, para así calcular el valor del coeficiente de reflexión R de la ecuación 3.8, ambos valores se sustituyen en la ecuación 3.6 con los valores de T de la zona del canto de absorción, se obtienen las gráficas de $(\alpha h\nu)^2$ para cada película (F_1 y F_2) véase figura 4.7.

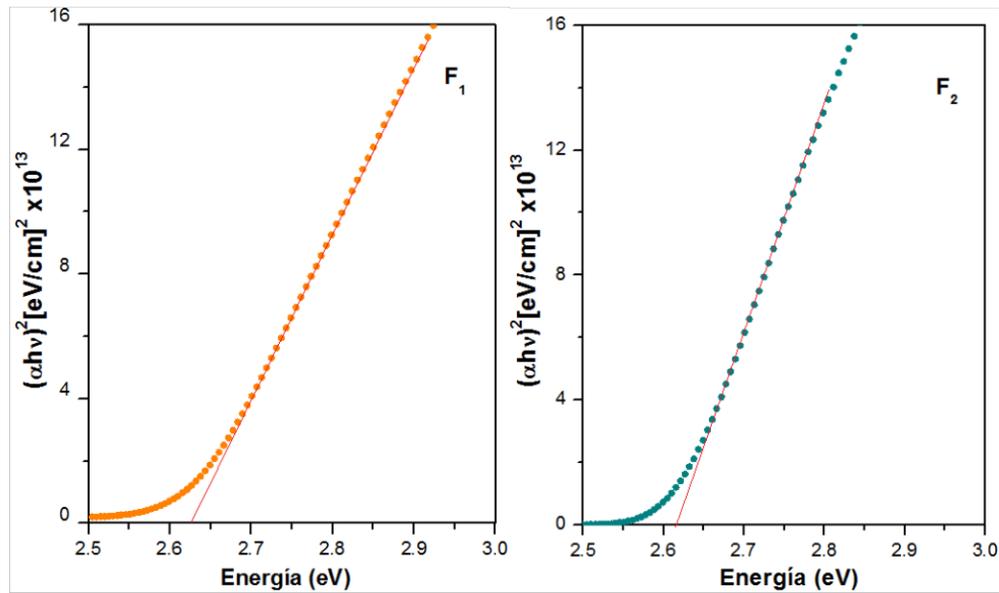


Figura 4.7: Gráficas de $(\alpha hv)^2$ vs (hv) en la zona del canto de absorción de las películas F_1 y F_2 . Las gráficas también muestran el ajuste lineal realizado.

A partir de la ecuación (3.9) de las gráficas obtenidas, se realiza un ajuste a una recta, considerando los puntos con un comportamiento lineal, el valor del band gap se encuentra en la intersección con el eje de la energía, de la condición $\alpha=0$, de esta forma los valores obtenidos para el ancho de banda prohibida, E_g , son alrededor de 2.62 eV para las muestras F_1 y F_2 respectivamente.

Los datos obtenidos para las películas crecidas con atmósfera de nitrógeno se resumen en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: Valores obtenidos experimentalmente a partir de los espectros de transmitancia para las películas de CdS crecidas con atmósfera de nitrógeno.

Muestra	Zona transparente (nm)	$T_{prom}/100$	R	Zona de canto de absorción (nm)	Espesor óptico de muestra (nm)	E_g (eV)
F₁	492-1100	0.687	0.185	403-492	77.34	2.62
F₂	498-1100	0.747	0.144	400-498	68.98	2.62

4.5 Fotoluminiscencia

Las mediciones de fotoluminiscencia se realizaron empleando como fuente de excitación un láser He-Cd, entonado a la línea 442 nm, en el rango de 1.5-2.8 eV a temperatura ambiente (300 K). Los espectros de cada muestra se observan en la figura 4.9.

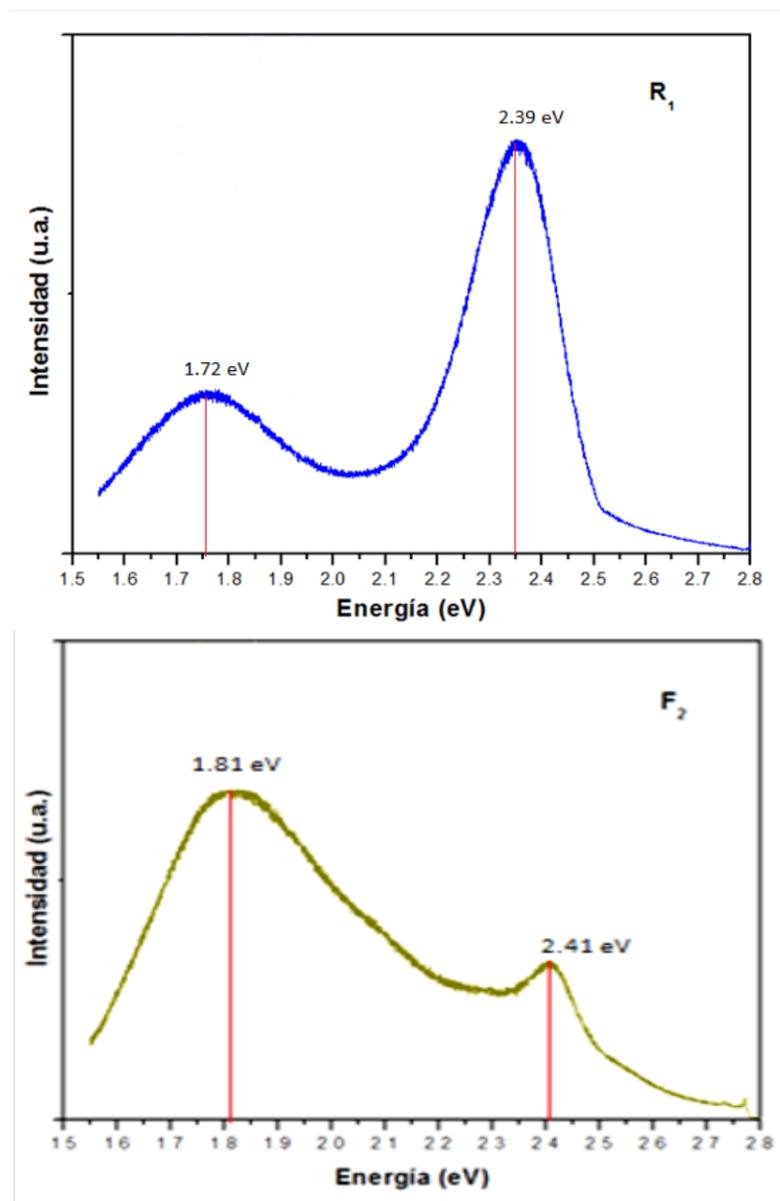


Figura 4.9.: Espectros de fotoluminiscencia a 300 K, para películas delgadas de CdS, R_1 y F_2 .

En los respectivos espectros de fotoluminiscencia de cada una de las películas de CdS, R_1 y F_2 , se observan dos bandas características: en la muestra R_1 , la primera banda en el rango de menor energía, alrededor de 1.72 eV conocida como la emisión al rojo está asociada a estados de superficie originados por vacancias de azufre (V_s), [22,23]. La segunda banda en el intervalo de 2.39 eV, se caracteriza por ser una banda ancha y está relacionada con transiciones radiativas desde niveles donadores hacia la banda de valencia. Para el caso de la muestra F_2 se observa un corrimiento hacia 2.41 eV debido a la incorporación de O_2 , generado posiblemente por la colocación de átomos de oxígeno en posiciones intersticiales, originando así la llamada banda verde [23], la cual también está relacionada con átomos de azufre en posiciones intersticiales [24]. No fue posible observar una emisión clara de PL en las muestras R_2 y F_1 por ello no se tienen espectros de las películas.

Capítulo 5. Conclusiones

Se aprendió el proceso de erosión catódica de síntesis de películas delgadas, al igual que el manejo de los equipos para caracterizaciones ópticas y estructurales de las películas obtenidas por este proceso.

Se crecieron películas delgadas de CdS por la técnica de erosión catódica sobre sustratos de vidrio Corning, fueron crecidas en atmósfera de argón con pureza del 99.99 %, y las otras películas en atmósfera de nitrógeno con pureza del 99.99 %.

Por medio de un análisis de rayos X se dedujo que las muestras obtenidas son películas policristalinas de sulfuro de cadmio con un crecimiento preferencial en la fase hexagonal. Las películas denotadas por F_1 y F_2 muestran una pérdida de cristalinidad debido a la presencia de oxígeno de acuerdo a los datos obtenidos en EDS.

De los espectros de transmitancia por medio de UV-Vis, los espectros de transmitancia de las películas F_1 y F_2 presentan un corrimiento a mayor energía, en comparación a las películas crecidas en atmósfera de argón.

Las películas R_1 y F_2 presentaron emisión de fotoluminiscencia a temperatura ambiente, 300 K, permitiendo observar las bandas de energía características de CdS.

El nitrógeno utilizado para el crecimiento de las muestras favoreció a la incorporación de oxígeno en las películas de CdS.

Referencias.

- [1] J. P. Mckelvey, *Física del estado sólido y de semiconductores*, Cap. 10, 1ra. ed. Limusa, (1976)
- [2] J. Sastré, Tesis de Maestría “*Influencia de parámetros de crecimiento por sublimación en las propiedades ópticas y morfológicas de películas delgadas de CdS y su uso como material ventana en celdas solares*”, ESFM-IPN, 11-13 (2009)
- [3] Landolt-Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, **17**, Chapter Semiconductors, Springer, 409-417 (1982)
- [4] J. L. Vossen, W. Kern, *Thin films Processes II*, Chapter The cathodic are deposition of thin films, Academic Press, 1st ed., (1991)
- [5] H.R. Koenig, L. I. Maissel, J. Res. Develop. **14**, 168-170 (1970)
- [6] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, Addison-Wesley publishing company inc., 86-88 (1978)
- [7] J. Yacamán, J. Reyes, *Microscopía Electrónica, una visión del microcosmos*, Fondo de cultura económica, 79 (1995)
- [8] H. Norden, A. Tholen, *Electron Microscopy & Microanalysis*, Compendium Chalmers University of Technology, Sweden, 50-52 (1997)
- [9] A. H. Calderón, J. Yacamán, *Electron Microscopy*, **2**, Institute of Physics Publishing, 117-126 (1998)
- [10] A. Márquez-Herrera, Tesis de Maestría “*Crecimiento y caracterización de películas delgadas ferroeléctricas de $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ por la técnica de RF-Sputtering*”, CICATA-IPN, (2005)
- [11] J. O. Arias, Tesis de Maestría “*Desarrollo de materiales para celdas solares basadas en Kesteritas*”, CICATA-IPN, (2015)
- [12] J.M. Essick, R.T. Mather *Am. J. Phys.* **61**(7), 646-649 (1993)
- [13] J. M. Khan, M Zakria, M Ahmad, *Journal of Luminescence* **147**, 97-106 (2014)

-
- [14] G. Gordillo, C. Calderón, F. Rojas, *Rev. Mex. de Física* **49**(4) 329-334 (2003)
- [15] A. J. Aristizábal, M. A. Mikan. *Optical Properties of CdS films By Analysis Of Spectral Transmittance*, IOSR-JAP e-ISSN: 2278-4861, **8**(4), 24-31(2016)
- [16] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, 2nded. New York, 370-377 (1975)
- [17] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties*, Springer, 4th ed., 345-349 (2005)
- [18] R. J. Traill, R. W. Boyle-Hawleyite, *Hawleyite Isometric cadmium sulphide, a new mineral*, *American mineralogist* **40**, 555-559 (1955)
Data base code: 0000070
- [19] F. Ulrich, W. Zachariasen, *American mineralogist* **78**, 1104-1107 (1993)
Data base code: 101105
- [20] F. Caballero, A. Zapata, *Rev. Mex. de Física*, **44**, 268-272 (1998)
- [21] M. Loeza-Poot, *Comparación de las propiedades ópticas y morfológicas de las películas delgadas de CdS y CdS:O depositadas por RF-Sputtering*, *Acercamiento al Sol: calor y electricidad para vivir mejor*, Instituto de Energías Renovables, 95-100 (2017)
- [22] J. Aguilar-Hernández, J. Sastré-Hernández et al. *Solar Energy materials & solar cells*, **90**, 704-712(2006)
- [23] S. Achour, G. H. Talat, *Thin Solid Films*, **144**(1), 1-6(1986)
- [24] Kenneth G. Sachs, *Semiconductors research trends*, 1st ed., Nova 73-77 (2007)
-