



03074 3
24

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES

UNIDAD ACADÉMICA DE LOS CICLOS PROFESIONAL Y DE POSGRADO

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
LABORATORIO DE ENERGÍA SOLAR
Maestría en Energía Solar**

**ESTUDIO DE LOS SEMICONDUCTORES ZnCdS Y CdS
PREPARADOS POR SERIGRAFÍA Y TRANSPORTE DE
VAPOR QUÍMICO POR GAS (CVTG)**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
MAESTRO EN ENERGÍA SOLAR **FOTOVOLTAICA**
P R E S E N T A
Juan Narváez Ramírez

Director de Tesis: Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph

Temixco, Morelos

Octubre de 1996.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Con amor y gratitud a mis padres y mis hermanos, quienes al inicio de la Maestría, cuando la situación era difícil para todos, extendieron sus manos generosas hacia mí, como lo han hecho siempre : ¡Para mi gran familia de la cual me enorgullezco!

Con amor y respeto para Aurora, quien ha compartido todo este tiempo conmigo y deseo que lo siga haciendo toda la vida.

Agradecimientos :

A Sebastian Pathitamattom Joseph por todo su apoyo en la elaboración de esta tesis ; a los miembros del jurado : Ramiro Pérez Campos, Antonio Del Río Portilla, Arturo Fernández Madrigal y José Campos Álvarez por sus valiosos comentarios ; a Aarón Sánchez Juárez ,Oscar Gomez-Daza Almendaro, Isaac Pilatowsky Figueroa , Roberto Best Brown, Mariano López de Haro, Jorge Hernández, Eréndira Degante, Virginia Ayala, Sabino Marbán, Daniel Franco, Marcos Baeza, Eduardo Lugo, Miguel Robles, Sergio A. Gamboa, Enrique Higuera, Alfredo Olea, Arturo Rivera, Alfonso Ramírez, Germán Cresencio, Ana María Ramírez, Andrea Carlos, Estela Calixto, Olga Lilia Arenas, Ignacio de la Guardia, Jorge Martínez, Ignacio Vargas, Gregorio Hernández, Sergio Hernández, Miguel Ríos, José García , Guillermo García, Marcos García y aquellos que involuntariamente no llegaron a mi memoria en el momento de escribir estas letras, por recibir de ellos, algunos más otros menos, pero siempre muy buena amistad que me hicieron la vida agradable en Temixco, Morelos.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 FÍSICA DE SEMICONDUCTORES

1.1 SEMICONDUCTORES.....	1
1.1.2 IMPURIFICACIÓN DE SEMICONDUCTORES.....	8
1.1.3 DENSIDAD DE PORTADORES EN SEMICONDUCTORES IMPURIFICADOS.....	22
1.2 POLICRISTALES	17

CAPITULO 2 TÉCNICAS DE MEDICIÓN Y DE DEPÓSITO

2.1 NATURALEZA DE LOS CONTACTOS Y GRAFICAS I-V	20
2.2 PRUEBA DE PUNTA CALIENTE	24
2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X	24
2.4 ANÁLISIS DE ESTRUCTURAS USANDO RAYOS-X	26
2.5 GRAFICAS I- λ	28
2.6 FLUORESCENCIA DE RAYOS-X	28
2.7 MÉTODO DE DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS	29
2.7.1 SERIGRAFÍA	29
2.7.2 DEPÓSITO DE VAPOR QUÍMICO POR GAS (CVTG)	31

CAPITULO 3 ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS

3.1 ZnCdS SINTERIZADO EN AIRE (ZnCdS-AIRE).....	36
3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL (ZnCdS-AIRE)	37
3.3 ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN (ZnCdS-AIRE)	38
3.4 CARACTERÍSTICAS DE LA FOTOCORRIENTE (ZnCdS-AIRE)...	43
3.5 ZnCdS SINTERIZADO EN ARGÓN (ZnCdS-Ar).....	45
3.6 ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN (ZnCdS-Ar)	45
3.7 CARACTERÍSTICAS DE LA FOTOCORRIENTE (ZnCdS-Ar).....	50
3.8 CdS DEPOSITADO POR TRANSPORTE DE VAPOR QUÍMICO POR GAS (CVTG)	51
3.9 OBTENCIÓN DE DIFERENTES TIPOS DE CdS	52
3.10 PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURALES DE LAS PELÍCULAS DE CdS DEPOSITADAS POR CVTG.....	52

CAPÍTULO 4 APLICACIONES Y CONCLUSIONES

4.1 RESULTADOS	56
4.2 APLICACIONES	58
4.2.1 FOTODETECTOR (ZnCdS-AIRE)	58
4.2.2 CELDAS SOLARES (CdS)	58
4.3 CONCLUSIONES Y TRABAJOS A FUTURO	58
BIBLIOGRAFIA.....	60

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, en el campo de la industria electrónica se están realizando estudios para buscar materiales de bajo costo con propiedades adecuadas para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos. Algunos ejemplos de estos dispositivos son los fotodetectores basados en un semiconductor fotosensible, éste es, un semiconductor que presenta un aumento significativo de su corriente como respuesta de la incidencia de una onda electromagnética (radiación visible, infrarroja, ultravioleta, o de algún rango de longitud de onda específico); los diodos, que son elaborados con semiconductores, cuya función consiste en obstruir o permitir la conducción de la corriente; las celdas solares que necesitan para su fabricación algún tipo de unión semiconductor, entre otros elementos, lo cual les permite convertir la energía luminosa en energía eléctrica.

El Grupo de Sistemas Fotovoltaicos del Laboratorio de Energía Solar de la UNAM tiene como una de sus principales líneas de investigación la elaboración y el estudio de semiconductores de bajo costo que puedan ser aplicados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.

Esta tesis se enfoca sobre esta línea investigación y sus objetivos fundamentales son la elaboración de dos películas policristalinas semiconductoras: una de sulfuro de zinc-cadmio (ZnCdS) y la otra de sulfuro de cadmio (CdS); y el estudio de sus propiedades optoelectrónicas para su posible aplicación como un dispositivo óptico y/o electrónico.

La película de ZnCdS es una película gruesa (con un espesor del orden de 10-20 μm) elaborada por un método muy simple llamado serigrafía, la cual es sometida a tratamiento térmico en diferentes ambientes (aire y argón); la película de CdS corresponde al tipo de películas delgadas (esto es, con un espesor del orden de 1 μm o menos) y se elabora por un método nuevo llamado Transporte de Vapor Químico por Gas (CVTG, por sus siglas en inglés) [Sánchez et al, 1994].

El contenido de esta tesis está distribuido en cuatro capítulos: el primero trata acerca de la teoría básica de semiconductores cristalinos, así como de los semiconductores intrínsecos y extrínsecos, y finaliza con alguna información que se tiene de películas policristalinas, ya que los materiales en estudio (ZnCdS y CdS) pertenecen a éste tipo de películas. El segundo capítulo

describe algunas técnicas de medición para conocer la estructura, composición, así como el tipo de conductividad de las películas. También se describen en este capítulo las técnicas de depósito de las mismas. En el tercer capítulo se analizan la estructura, composición y propiedades optoelectrónicas; y para finalizar, el cuarto capítulo trata de las aplicaciones que pueden tener estas películas con base en sus propiedades optoelectrónicas, así como las conclusiones de este trabajo.

CAPÍTULO 1

FÍSICA DE SEMICONDUCTORES

En este capítulo se hará una revisión acerca de la teoría de los semiconductores cristalinos, para tener una idea cualitativa acerca del comportamiento de los semiconductores policristalinos, de los cuales no se tiene una teoría completa que los describa correctamente. Al finalizar el capítulo se abordarán algunos aspectos conocidos de los semiconductores policristalinos para relacionarlos más tarde en el estudio de los semiconductores CdS y ZnCdS.

1.1 SEMICONDUCTORES

Los semiconductores son aquellos materiales que tienen una conductividad cuyo valor está entre la de los metales y los aislantes, aproximadamente entre 10^{-10} y 10^4 $(\text{ohm cm})^{-1}$ [Pávlov y Jojlov, 1987]. Sin embargo, debido a impurezas, un mismo material puede tener distintos valores de conductividad. Por esta razón se pueden fabricar semiconductores con un

mismo material, pero con distinta conductividad. Esta peculiaridad hace a algunos materiales semiconductores muy versátiles y atractivos para la fabricación de dispositivos electrónicos (debido a la sensibilidad a ciertas frecuencias del espectro electromagnético de algunos semiconductores se les utiliza para fabricar dispositivos optoelectrónicos). Para que un semiconductor cambie el valor de su conductividad es necesario introducir impurezas eléctricamente activas en él, ya sea que aumente la concentración de electrones en el semiconductor (tipo-n) o la de portadores positivos de carga (tipo-p). Este tipo de semiconductores son elementos importantes en la fabricación de diodos, fotodetectores, celdas solares, etc.

En las secciones posteriores se hace un desarrollo matemático y en base a ello se describe el comportamiento de los semiconductores cristalinos debido a las densidades de portadores de carga. También se analiza la dependencia de las densidades de portadores con la temperatura y el número de impurezas contenidas. La concentración de los portadores de carga libre en los semiconductores es muy importante ya que la conductividad depende directamente de éstos.

1.1.1 SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS

Un semiconductor intrínseco (perfecto y sin impurezas) es un aislante a la temperatura del cero absoluto [Kubát, 1984]. Esto es, no hay portadores de carga libres, lo que significa que todos los electrones de valencia compartidos por los átomos vecinos están ligados entre sí. Por lo que, los electrones no pueden viajar a través del material cristalino

Si hay una interacción luminosa, térmica o eléctrica con el semiconductor intrínseco, con una energía capaz de romper los enlaces entre los átomos, los electrones pueden viajar a través del cristal, dejando un espacio libre, al que se llamará "hueco". En procesos como este se dice que un electrón fue excitado a la banda de conducción desde la banda de valencia y es representado gráficamente en la figura (1.1.1.1). Por lo que este proceso se considera como creador de un par electrón-hueco. Aludiendo este hecho, algunos autores definen a un semiconductor intrínseco como aquél en que los huecos y los electrones se crean mediante una excitación a través de la banda de energías prohibidas [McKelvey, 1987]. La recaptura de los electrones de valencia por los átomos, para completar sus enlaces, esto es la ocupación de un

huevo por un electrón, se conoce como una recombinación de un par electrón-huevo y es el proceso mediante el cual ambas cargas son removidas de circulación.

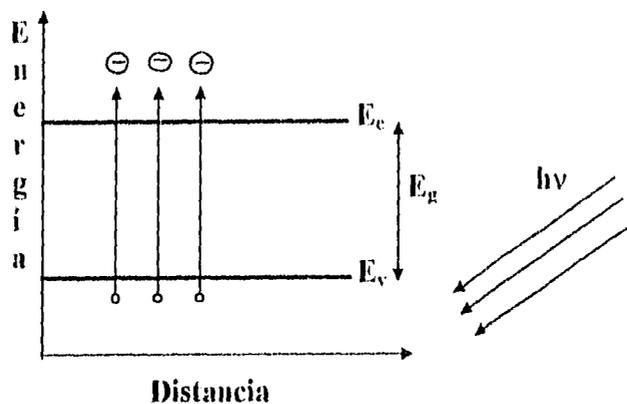


FIGURA 1.1.1.1 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE ELECTRONES PASANDO DE LA BANDA DE VALENCIA A LA BANDA DE CONDUCCIÓN DEBIDO A UNA EXCITACIÓN CON FOTONES. LA BANDA DE ENERGÍAS PROHIBIDAS ESTÁ REPRESENTADA POR E_g .

Con la aplicación de un campo eléctrico externo un electrón ligado a un átomo puede romper su enlace y moverse a través del material. También algunos de los electrones ya libres pueden ser atrapados temporalmente por los enlaces incompletos en su travesía por el cristal, como se observa en la figura (1.1.1.2). Esta situación puede verse también como el movimiento de un hueco en dirección opuesta a la del electrón. El movimiento de los electrones ligados hacia los huecos es equivalente a huecos moviéndose en dirección opuesta a los electrones libres. Es importante señalar que el movimiento de un hueco se manifiesta físicamente como si se tratara de una carga positiva de magnitud igual a la del electrón. Este fenómeno se manifiesta de manera macroscópica como un aumento en la corriente eléctrica.

El flujo de corriente en los semiconductores es debido a dos tipos de portadores de carga: electrones y huecos, a diferencia de los metales, para los cuales sus únicas cargas móviles son los electrones. Debido a esto, la conductividad eléctrica para un semiconductor puede ser escrita como [Blakemore, 1985]:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p). \quad (1.1.1.1)$$

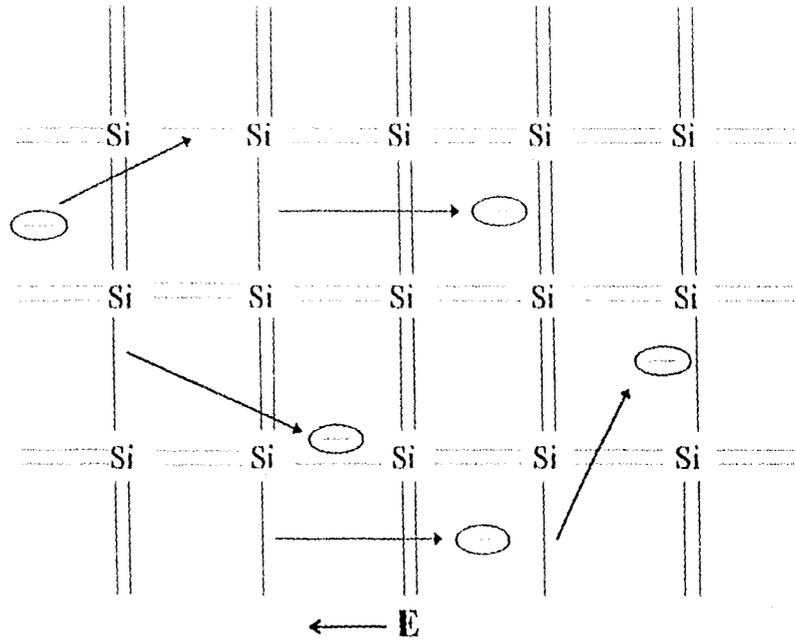


FIGURA 1.1.1.2 PORTADORES DE CARGA MOVIÉNDOSE EN PRESENCIA DE UN CAMPO ELÉCTRICO APLICADO. SE PUEDE OBSERVAR COMO ALGUNOS ELECTRONES DE VALENCIA SON LIBERADOS DE SUS ENLACES ASÍ COMO TAMBIÉN ALGUNOS ELECTRONES LIBRES SON ATRAPADOS POR LOS ENLACES INCOMPLETOS.

Aquí, μ_n y μ_p son las movilidades de los electrones y los huecos respectivamente, definidas como la constante de proporcionalidad entre la velocidad de arrastre y el campo eléctrico: $v = \mu E$, y n y p son las correspondientes densidades de portadores de carga.

Debido a que en los semiconductores la concentración de portadores de carga tiene una fuerte dependencia con la temperatura y a su vez la conductividad depende de la concentración de portadores de carga, la conductividad de los semiconductores depende también de la temperatura y por lo tanto es importante conocer esta dependencia en semiconductores intrínsecos y extrínsecos. En los siguientes párrafos se deducen algunas relaciones de las concentraciones de portadores para el caso de semiconductores intrínsecos, el caso extrínseco se abordará más adelante.

Como en cualquier sólido, la ocupación de los niveles de energía de los electrones en los semiconductores debe obedecer a la estadística de Fermi [Ibach y Lüth, 1993]:

$$f(\epsilon, T) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon - \epsilon_f)/kT}} \quad (1.1.1.2)$$

donde: ϵ_f = energía de Fermi o nivel de Fermi
 k = constante de Boltzmann ($k = 8.62 \times 10^{-5}$ eV/K)
 T = temperatura en Kelvins ($^{\circ}$ K),

que es útil para obtener la densidad de electrones en la banda de conducción, que está dada de la siguiente manera [Ferendeci, 1991]:

$$n = \int_{\epsilon_c}^{\infty} D_c(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon. \quad (1.1.1.3)$$

donde $D_c(\epsilon)$ es la densidad de estados para los electrones en la banda de conducción. Similarmente, la densidad de huecos en la banda de valencia es:

$$p = \int_{-\infty}^{\epsilon_v} D_v(\epsilon) [1 - f(\epsilon, T)] d\epsilon. \quad (1.1.1.4)$$

Los rangos de integración se extenderían realmente sólo hasta los límites superior e inferior de los extremos de las bandas, respectivamente, sin embargo, ya que la función de Fermi $f(\epsilon, T)$ disminuye suficientemente rápido, los rangos pueden ser extendidos hasta el infinito. Las funciones $D_c(\epsilon)$ y $D_v(\epsilon)$ son las densidades de estados en la banda de conducción y en la de valencia respectivamente. En la aproximación parabólica, esto es, considerando sólo la región de las bandas de energía donde tienen una curvatura parabólica ($m^* =$ etc.), se tiene:

$$D_c(\epsilon) = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_c}, \quad (E > E_c); \quad (1.1.1.5)$$

$$D_v(\epsilon) = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2 h^3} \sqrt{E_v - E}, \quad (E < E_v). \quad (1.1.1.6)$$

La densidad de estados en la región de la banda prohibida $E_v < E < E_c$ es cero.

El ancho de la banda de energías prohibidas es casi siempre del orden de 1 eV y kT a la temperatura ambiente (300° K) es aproximadamente $\frac{1}{40}$ eV.

El nivel de Fermi o energía de Fermi indica el valor de la energía para el cual la probabilidad de que un estado este ocupado es $\frac{1}{2}$.

Si la energía de Fermi está dentro de la región prohibida a varias unidades kT lejos del borde de la banda de conducción (es decir, si $\epsilon_c - \epsilon_f \gg kT$) entonces para todas las energías pertenecientes a la banda de conducción, el factor exponencial de la función de distribución de Fermi es mucho mayor que la unidad y se puede hacer la aproximación de Maxwell - Boltzmann:

$$f(\epsilon, T) \cong e^{-(\epsilon - \epsilon_f)/kT}, \quad (1.1.1.7)$$

si se utiliza esta aproximación en la ecuación (1.1.1.3) se obtiene:

$$n = N_c e^{-\frac{\epsilon_c - \epsilon_f}{kT}}, \quad (1.1.1.8)$$

donde:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (1.1.1.9)$$

Con consideraciones similares a las que se hicieron en la banda de conducción, se obtiene la densidad de huecos en la banda de valencia:

$$p = N_v e^{-\frac{E_f - E_v}{kT}}, \quad (1.1.1.10)$$

donde:

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (1.1.1.11)$$

En la cual m_n^* , k y h son la masa efectiva del electrón, la constante de Boltzmann y la constante de Planck, respectivamente.

De las ecuaciones (1.1.1.8) y (1.1.1.10) se puede obtener la siguiente relación generalmente válida:

$$np = N_C N_V e^{-E_g/kT} = 4 \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^3 (m_n^* m_p^*)^{3/2} e^{-E_g/kT}. \quad (1.1.1.12)$$

La ecuación (1.1.1.12) implica que para un semiconductor particular con ancho de banda prohibida E_g y masas efectivas m_n^* y m_p^* el producto de sus densidades de portadores de carga, np , es una función exclusiva de la temperatura. Además, si se considera un semiconductor intrínseco ($n = p$), entonces la concentración de portadores de carga n_i varía con la temperatura como sigue:

$$n_i = p_i = \sqrt{N_C N_V} e^{-E_g/2kT} 2 \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} e^{-E_g/2kT} \quad (1.1.1.13)$$

En una muestra puramente intrínseca, en donde las concentraciones de huecos y electrones son iguales, se pueden igualar las expresiones (1.1.1.8) y (1.1.1.10), tomar el logaritmo de ambos miembros de la ecuación resultante y resolver para la energía de Fermi, lo cual da:

$$\epsilon_f = \frac{1}{2}(\epsilon_v + \epsilon_c) + kT \ln \sqrt{N_V / N_C} \quad (1.1.1.14)$$

Puesto que N_V y N_C están dadas por (1.1.1.9) y (1.1.1.11.), se puede expresar esta última ecuación como:

$$\epsilon_f = \frac{1}{2}(\epsilon_v + \epsilon_c) + kT \ln (m_p^* / m_n^*)^{3/4}, \quad (1.1.1.15)$$

donde se utiliza el símbolo ϵ_f para denotar la energía de Fermi de un semiconductor intrínseco. De acuerdo con esto, el nivel de Fermi quedará ligeramente desplazado de la mitad de la banda prohibida tal como lo indica el segundo término del miembro derecho de la ecuación (1.1.1.15). Si $m_n^* = m_p^*$, el nivel de Fermi se encuentra exactamente a la mitad de la banda de energías prohibidas.

Hasta aquí, hemos encontrado algunas relaciones que nos permiten calcular la densidad de portadores de carga en un semiconductor intrínseco: (1.1.1.8) y (1.1.1.10), pero el semiconductor intrínseco no existe en la realidad; aunque existen materiales muy puros, al grado de tener una átomo de impureza por cada 10^8 átomos del material. Es por esta razón que se necesitan algunas relaciones que nos indiquen cual es la densidad de portadores en un material cristalino debido a las impurezas que éste contiene. En las siguientes dos secciones se tratará el caso de materiales impurificados y como afectan las impurezas a la densidad de portadores de carga.

1.1.2 IMPURIFICACIÓN DE SEMICONDUCTORES

La concentración de portadores intrínsecos n_i , para el *Si* a 300 °K es de $1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ y está bastante lejos de las densidades de corriente necesarias en dispositivos electrónicos. Para crear concentraciones de portadores de carga muchos órdenes mayor a n_i , se recurre a la impurificación del material: agregando impurezas eléctricamente activas al semiconductor.

No es muy común encontrar cristales de alta pureza, los cristales en su proceso de purificación son contaminados sin intención y es así como, por dar un ejemplo, los cristales simples más puros de *GaAs* comercialmente disponibles tienen una concentración de portadores de aproximadamente 10^{16} cm^{-3} (a 300° K) a diferencia de los intrínsecos que su concentración es de $n_i = 5 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$.

Las impurezas eléctricamente activas en un semiconductor aumentan la concentración de los portadores de carga, ya sea electrones libres donados a la banda de conducción o huecos libres aceptados por la banda de valencia. Estas impurezas son llamadas “donadores” y “aceptores” respectivamente. En el *Si* un donador es creado al substituir un átomo de *Si* de la red cristalina por un átomo pentavalente, tal como el *P*, *As* o *Sb*, con lo cual cuatro electrones de valencia, por ejemplo del *P*, son compartidos con los cuatro átomos vecinos de *Si*, quedando así un electrón débilmente ligado a la carga positiva del átomo de *P*, como se representa en la figura (1.1.2.1).

Un centro donador de un semiconductor se compone de un ion fijo de carga +e con el que está enlazado débilmente un electrón. Si la energía de enlace es lo suficientemente pequeña el electrón orbitará a varias distancias interatómicas del ion fijo.

La representación clásica de este mecanismo puede ser la de un átomo de hidrógeno dentro de un medio uniforme continuo, cuya constante dieléctrica es κ . Esta representación será válida siempre y cuando κ tenga tal magnitud que las órbitas de Bohr sean grandes en comparación con el espaciamiento interatómico [Mckelvey, 1987].

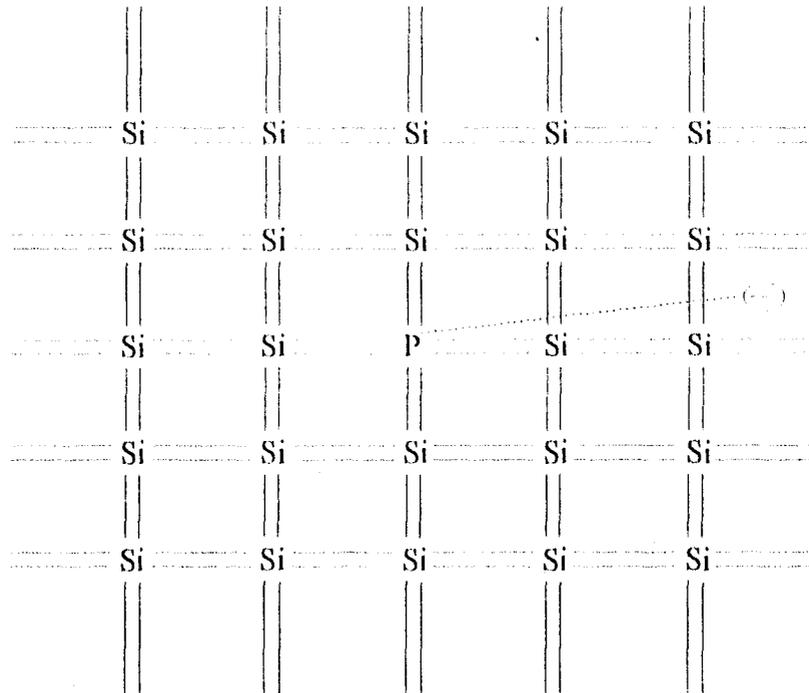


FIGURA 1.1.2.1 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL EFECTO DE UN DONADOR. EL ÁTOMO PENTAVALENTE DE FÓSFORO ES INCORPORADO A LA RED POR SUSTITUCIÓN DE UN ÁTOMO DE SILICIO. EL QUINTO ELECTRÓN DE VALENCIA DEL FÓSFORO NO ES REQUERIDO PARA EL ENLACE CON LOS ÁTOMOS DE SILICIO, Y ASÍ, ESTÁ DÉBILMENTE LIGADO AL ÁTOMO DE FÓSFORO. LA ENERGÍA DE ENLACE PUEDE SER ESTIMADA TRATANDO AL SISTEMA COMO UN ÁTOMO DE HIDRÓGENO INMERSO EN UN MEDIO DIELECTRICO. LA CONSTANTE DE RED Y EL RADIO DE LA ÓRBITA NO ESTÁN DIBUJADOS A ESCALA. EN REALIDAD EL RADIO DE BOHR DE LA ÓRBITA DE LA IMPUREZA ES ALREDEDOR DE DIEZ VECES MÁS GRANDE QUE EL PARAMETRO DE LA RED.

Así, la energía de ionización y el radio de la órbita del electrón alrededor del ion de impurezas están dados por [Mckelvey, 1987]:

$$E_n = \frac{e^4 m_n^*}{2(4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar)^2} \frac{1}{n^2} \quad (1.1.2.1)$$

$$r_n = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0 \hbar^2}{m_n^* e^2} n^2. \quad (1.1.2.2)$$

Por lo anterior, es muy fácil entender que el electrón es atraído muy débilmente por el ion, debido a que se encuentra muy distante de él; habiendo varios espaciamientos interatómicos entre ellos. Se puede decir que el electrón está prácticamente libre de moverse al primer estímulo externo.

Cuando la impureza se trata de un átomo con valencia tres, como pudiera ser el caso del Boro, entonces sucede algo similar: hay un hueco atraído muy débilmente por un ion negativo y que puede moverse dentro del material muy fácilmente. Es por esta razón que los semiconductores impurificados o extrínsecos puedan aportar más portadores de carga que los intrínsecos.

1.1.3 DENSIDAD DE PORTADORES EN SEMICONDUCTORES IMPURIFICADOS

En una de las secciones previas se encontraron algunas relaciones que permiten calcular la densidad de portadores de un semiconductor intrínseco. Sin embargo, en la realidad todos los semiconductores son impurificados; unos, por cierto, con muy pocas impurezas. Es necesario entonces, tener algunas relaciones similares a las de los semiconductores intrínsecos, que nos permitan calcular las densidades de carga en el caso de los semiconductores extrínsecos. Esta sección está dedicada a ello.

En un semiconductor impurificado, un electrón en la banda de conducción puede originarse ya sea de la banda de valencia o de la ionización de un donador; así también, un hueco en la banda de valencia puede deberse ya sea a un electrón en la banda de conducción o a un aceptor cargado (ionizado) negativamente. Para un semiconductor no degenerado, esto es, aquél para cual el nivel de Fermi, $\epsilon_f : \epsilon_v + 3kT \leq \epsilon_f \leq \epsilon_c - 3kT$ [Pierret, 1994], la ocupación de las bandas de conducción y de valencia debe ser gobernada por la aproximación de Maxwell - Boltzmann [Ashcroft y Mermin, 1976]. Además el producto np (ley de acción de masas) también debe ser válido para un semiconductor impurificado:

$$np = N_c N_v e^{-E_g/kT}, \quad (1.1.3.1)$$

en la cual la posición del nivel de Fermi ϵ_f ya no aparece. En comparación con un semiconductor intrínseco, la posición de ϵ_f está ahora gobernada por algo más complicado: "la condición de neutralidad", la cual también toma en cuenta la carga debido a impurezas. los términos usados en la siguiente discusión son representados esquemáticamente en la figura (1.1.3.1). La densidad de todos los estados donadores N_D y aceptores N_A disponibles está compuesta de la densidad de donadores N_D^0 y aceptores N_A^0 neutros, y la densidad de donadores ionizados N_D^+ (los cuales están cargados positivamente) y aceptores ionizados N_A^- (negativamente cargados).

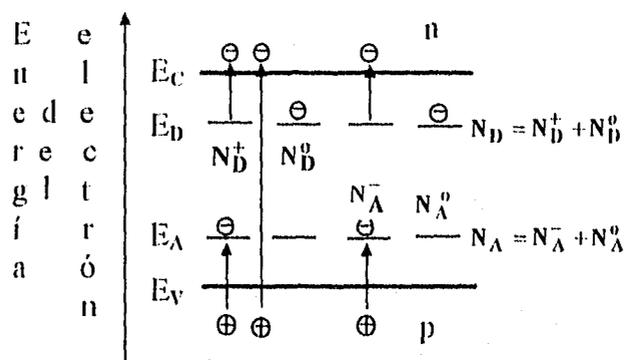


FIGURA 1.1.3.1 EXPLICACIÓN DE LA NOTACIÓN COMÚNMENTE USADA PARA PORTADORES Y CONCENTRACIÓN DE IMPUREZAS EN SEMICONDUCTORES TIPO n Y p: n Y p SON LAS CONCENTRACIONES DE ELECTRONES Y HUECOS LIBRES. LAS CONCENTRACIONES TOTALES N_D Y N_A DE DONADORES Y ACEPTORES CONSISTEN DE LAS DENSIDADES NEUTRALES, N_D^0 O N_A^0 , Y DE LAS IONIZADAS, N_D^+ O N_A^- , DE DONADORES Y ACEPTORES, RESPECTIVAMENTE. LOS ELECTRONES EN LA BANDA DE CONDUCCIÓN (DENSIDAD n) Y LOS HUECOS EN LA BANDA DE VALENCIA (DENSIDAD p) SE ORIGINAN YA SEA DE EXCITACIONES INTERBANDAS O DE IMPUREZAS.

En un semiconductor homogéneo, la densidad de carga negativa $n + N_A^-$ debe ser compensada por una cantidad igual de densidad de carga positiva $p + N_D^+$. De aquí, se sigue que la condición de neutralidad gobierna la posición del nivel de Fermi ϵ_f en un semiconductor impurificado homogéneamente [Ibach y Lüth, 1993]:

$$n + N_A^- = p + N_D^+, \quad (1.1.3.2)$$

en la cual

$$N_D = N_D^0 + N_D^+ \quad (1.1.3.3)$$

$$N_A = N_A^0 + N_A^- \quad (1.1.3.4)$$

En el caso de materiales con concentraciones de impurezas típicos (aproximadamente 10^{14} - 10^{19} cm^{-3}), donde los átomos donadores y aceptores no tienen influencia unos con otros, la densidad de electrones aportados por los átomos donadores (n_D) y la densidad de huecos aportados por los átomos aceptores (p_A) están dados en buena aproximación por las expresiones [Ibach y Lüth, 1993]:

$$n_D = N_D^0 = N_D \left[1 + e^{\left(\frac{E_D - E_F}{kT} \right)} \right]^{-1} \quad (1.1.3.5)$$

$$p_A = N_A^0 = N_A \left[1 + e^{\left(\frac{E_F - E_A}{kT} \right)} \right]^{-1} \quad (1.1.3.6)$$

En estas ecuaciones se está despreciando un factor de $\frac{1}{2}$ que multiplica a la exponencial en la función de Fermi, este factor toma en cuenta que sólo puede ser capturado un electrón, sin embargo, éste puede tener cualquiera de los estados distinguibles de spin.

En el análisis siguiente, sólo se tratará de encontrar una ecuación para la densidad de carga en el caso de un material tipo n, considerando que el caso de un material tipo p el tratamiento es similar. Sin embargo, es necesario hacer la aclaración que cuando se tienen ambos tipos de impurezas (donadoras y aceptoras) en el mismo material se puede tratar este caso sólo numéricamente [Ibach y Lüth, 1993]. Las siguientes ecuaciones pueden usarse para calcular la concentración de portadores de carga:

$$n = N_c e^{-\frac{e_c - e_f}{kT}} \quad (1.1.1.8)$$

$$N_D = N_D^0 + N_D^+ \quad (1.1.3.3)$$

$$N_D^0 = N_D \left[1 + e^{-\left(\frac{e_D - e_f}{kT}\right)} \right]^{-1} \quad (1.1.3.5)$$

Los electrones libres en la banda de conducción pueden ser originados desde la banda de valencia o de las impurezas donadoras ionizadas solamente:

$$n = N_D^+ + p \quad (1.1.3.7)$$

Además, se tomará en cuenta la suposición de que la principal contribución a la conductividad es debido a los átomos donadores ionizados y no a los portadores de carga intrínsecos, esto es, $N_D^+ \gg n_i$ ($np = n_i^2$). Para *Si* por ejemplo ($n_i = 1.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ a 300°K) esto es satisfecho realmente para los más bajos niveles de impurificación. Para este caso y tomando en cuenta la ecuación (1.1.3.7) se puede aproximar a:

$$n \approx N_D^+ = N_D - N_D^0 \quad (1.1.3.8)$$

y con la ayuda de la ecuación (1.1.3.5), se tiene:

$$n \approx N_D \left[1 - \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{\epsilon_D - \epsilon_F}{kT} \right)}} \right] \quad (1.1.3.9)$$

con la ayuda de la ecuación (1.1.1.8):

$$\left(\frac{n}{N_C} \right) e^{\epsilon_C / kT} = e^{\epsilon_F / kT}, \quad (1.1.3.10)$$

con lo cual:

$$n \approx \frac{N_D}{1 + e^{\epsilon_d / kT} \frac{n}{N_C}}, \quad (1.1.3.11)$$

donde $\epsilon_d = \epsilon_C - \epsilon_D$ es la diferencia de energía entre la banda de conducción y el nivel de donador. Simplificando la ecuación (1.1.3.11), se obtiene la ecuación cuadrática para n :

$$n + \frac{n^2}{N_C} e^{\epsilon_d / kT} \approx N_D. \quad (1.1.3.12)$$

La solución con significado físico para esta ecuación es:

$$n \approx 2N_D \left(1 + \sqrt{1 + 4 \frac{N_D}{N_C} e^{\epsilon_d / kT}} \right)^{-1}. \quad (1.1.3.13)$$

Para esta expresión de la concentración de electrones en un semiconductor extrínseco tipo-n se tienen los 3 casos límites siguientes:

1) Si la temperatura es tan baja tal que:

$$4(N_D / N_C) e^{\epsilon_d / kT} \gg 1 \quad (1.1.3.14)$$

entonces se tiene:

$$n \approx \sqrt{N_D N_C} e^{-\epsilon_d/2kT}. \quad (1.1.3.15)$$

En esta región, donde un número suficientemente grande de donadores todavía retienen sus electrones de valencia, esto es, no están ionizados, uno habla de portadores en el rango "fuera del congelamiento". La similaridad entre la ecuación (1.1.3.15) y la (1.1.1.13) es fácilmente distinguible: en vez de cantidades de la banda de valencia, N_V y ϵ_V , se tienen las correspondientes cantidades donadoras N_D y ϵ_d (esto es, ϵ_d en vez de E_g). En este régimen de baja temperatura, la concentración de electrones depende exponencialmente de la temperatura T como en un semiconductor intrínseco; aquí, sin embargo, es mucho más pequeña la energía de ionización ϵ_d que aparece en lugar de E_g .

II) A temperaturas para las cuales:

$$4(N_D / N_C) e^{\epsilon_d/kT} \ll 1, \quad (1.1.3.16)$$

la ecuación (1.1.3.13) se simplifica a:

$$n \approx N_D = \text{constante}, \quad (1.1.3.17)$$

esto es, la concentración de electrones en la banda de conducción ha alcanzado un estado estable, es decir, todas las impurezas donadoras están ionizadas, en este caso se habla de "rango de saturación". Es importante señalar que en este rango de saturación se están despreciando los electrones que aporta la banda de valencia.

III) A temperaturas aún mayores la concentración de electrones en la banda de conducción sigue aumentando como consecuencia de la excitación de los electrones desde la banda de valencia a través de la banda de energías prohibidas, E_g . En esta región el material tipo-n se comporta como un semiconductor intrínseco y se habla de la "región intrínseca" de la concentración de portadores. La discusión anterior con respecto al incremento de la densidad de portadores de carga con el aumento de la temperatura es descrita por la gráfica de la figura (1.1.3.2), en ella se puede apreciar los distintos cambios en la concentración de portadores de carga en los diferentes rangos de temperatura para el caso particular del semiconductor *Ge*.

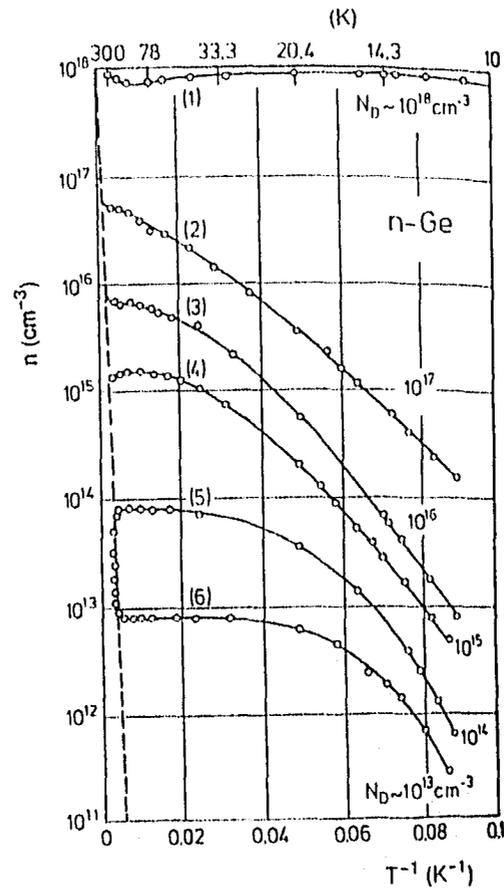


FIGURA 1.1.3.2 INCREMENTO DE LOS PORTADORES DE CARGA CON EL INCREMENTO DE LA TEMPERATURA PARA UN SEMICONDUCTOR PARTICULAR.

1.2 POLICRISTALES

Hasta esta sección, la teoría que se ha tratado sobre semiconductores intrínsecos y extrínsecos, así como la densidad de portadores de carga es con la consideración de que los materiales son cristalinos. Aunque los semiconductores bajo estudio no son cristalinos lo visto anteriormente ayuda a comprender cualitativamente los mecanismos que se presentan en estos materiales.

Atendiendo a su estructura, los sólidos se clasifican en cristalinos, policristales y amorfos.

Los sólidos cristalinos están formados por una cierta estructura geométrica bien definida, compuesta por átomos, que se repite a través de todo el material. Cualquier obstáculo para la periodicidad del sólido es llamado defecto.

Un sólido amorfo es aquel en el cual sus átomos están unidos al azar, manteniendo simetría de corto alcance.

Los policristales son sólidos formados por la unión y orientación compacta de pequeños cristales de un cierto tamaño. Cabe mencionar que la orientación de estas regiones cristalinas es aleatoria. Entre una y otra región cristalina existe una superficie llamada frontera de grano, que tiene una gran influencia en las propiedades de transporte de carga del material. Sin embargo, en los policristales puede inducirse la recristalización por horneado, lo cual reduce las fronteras de grano [Kazmerski, 1980]. Esto es de suma importancia en la elaboración de películas realizadas por serigrafía. Es por esta razón que las películas elaboradas por serigrafía son posteriormente horneadas.

Los granos son formados por nucleaciones independientes y procesos de crecimiento con orientaciones azarosas y espaciados uno con respecto al otro. El tamaño de grano es controlado por el número de sitios de nucleación, los cuales pueden incrementarse por enfriamiento rápido, o también por un sustrato teniendo una superficie altamente pulida, es por esta razón que es muy frecuente usar sustratos de vidrio o metálicos (previamente pulidos). El crecimiento de grano cesa cuando los contornos de los granos restringen el crecimiento. En este caso, la recristalización puede ser inducida, como ya se mencionó, por un tratamiento térmico, el cual reduce el área de las fronteras de grano para una mejor difusión.

Es importante señalar que entre las películas semiconductoras policristalinas existen las películas gruesas, donde las propiedades del material es un reflejo de los fenómenos que suceden en su volumen; y las delgadas, donde las propiedades de la superficie llegan a influir tanto que predominan sobre las de volumen. Cuando el espesor de la película llega a ser menor o comparable a la trayectoria libre media de los portadores, las dispersiones de los electrones y huecos de la superficie de la película tienen efectos medibles sobre las propiedades de transporte de los portadores y pueden dominar las características eléctricas de la película.

La superficie de una película delgada afecta las propiedades de transporte eléctrico de un material, ya sea un semiconductor o un metal, limitando el recorrido de los portadores de carga y su trayectoria libre media. Cualquier material voluminoso experimenta este efecto superficial, pero es

más pronunciado en las películas delgadas debido a las grandes razones de superficie/volumen.

En la actualidad hay una tendencia a utilizar policristales en la industria de la electrónica así como también lo concerniente a celdas fotovoltaicas, ya que se pueden obtener de ellos las propiedades optoelectrónicas requeridas y con la ventaja que los costos de fabricación son mucho más baratos que la producción de cristales.

Cabe mencionar que en el proceso de elaboración de películas por serigrafía, que se verá en el siguiente capítulo, se toma en consideración el tratamiento térmico postdeposición para mejorar el tamaño de grano. En cambio, en el proceso de CVTG (Chemical Vapor Transport by Gas) el depósito y el horneado se hacen al mismo tiempo.

En el siguiente capítulo se tratarán algunas técnicas de medición y depósito de películas policristalinas gruesas de ZnCdS y películas policristalinas delgadas de CdS, de las cuales se estudiarán sus propiedades en el capítulo 3.

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE MEDICIÓN Y DE DEPÓSITO

Este capítulo se dedicará a describir los tipos de pruebas a los que se someten las películas semiconductoras de ZnCdS y CdS, con la finalidad de obtener la mayor información posible acerca de su composición, estructura, comportamiento eléctrico, comportamiento óptico. Lo interesante de estudiar la preparación de estos materiales, los diferentes tratamientos a los que se someten, la variación de sus propiedades con dichos tratamientos, permitirá seleccionar de mejor manera la aplicación de éstos.

Los estudios son variados y van desde los más simples, que se pueden realizar con la ayuda de un multímetro, como lo es el caso la prueba de punta caliente hasta estudios más complicados en los que se necesita equipo muy sofisticados como son espectrofotómetros, difractómetros, etc.

Se empezará, a continuación, con la descripción de la naturaleza de los contactos y su relación con las gráficas I-V.

2.1 NATURALEZA DE LOS CONTACTOS Y GRÁFICAS I-V

Las películas elaboradas con ZnS y $CdCl_2$ se depositaron en portaobjetos con dimensiones de 25×75 mm de superficie y un espesor entre 0.8 y 1 mm. Para el estudio de las propiedades eléctricas de las películas fue necesario colocarles contactos metálicos de pintura de plata con la ayuda de un pincel fino y secados con aire caliente a una temperatura menor a 80° C. La geometría con la cual se colocaron fue la de placas planas paralelas, como se observa en la figura (2.1.1), ésto fue con la finalidad de provocar un campo eléctrico constante, en la región que se encuentra entre los contactos, al aplicar una diferencia de potencial constante (despreciando los efectos de los extremos de los contactos). En esta figura, L es la separación entre los contactos, w es la longitud de los mismos y t es el espesor de la película.

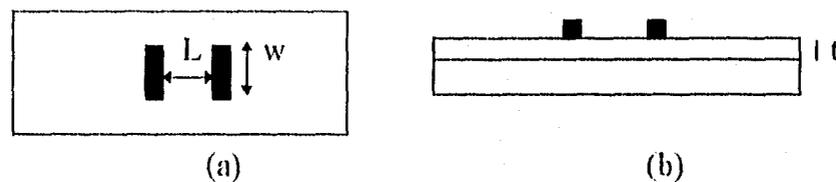


FIGURA 2.1.1 GEOMETRÍA DE LOS CONTACTOS METÁLICOS. (a) VISTA FRONTAL, (b) VISTA DE PERFIL.

Los contactos interfieren de manera significativa en las curvas resultantes debido a la naturaleza propia del material con que están hechos. También intervienen estados interfaciales que se presentan entre los materiales, y que en algunas ocasiones pueden ser determinantes en la unión, pero como no hay equipo disponible en el laboratorio para saber que tanto afectan estos estados en la unión se considerará que los efectos de la unión serán debidos únicamente a la interacción del contacto metálico y el semiconductor.

La unión entre los dos contactos y la superficie semiconductor puede darse con el siguiente comportamiento eléctrico [Campos, 1993]:

- i) que los dos contactos sean óhmicos;
- ii) un contacto rectificante y otro óhmico; y
- iii) los dos contactos sean rectificantes.

A continuación se hará una descripción de los casos que interesan en el análisis de los materiales que serán abordados en esta tesis (i, ii).

i) Los dos contactos son óhmicos

Cuando los dos contactos son óhmicos la gráfica corriente-voltaje (I-V) es una línea recta que pasa por el origen, como se observa en la figura (2.1.2) donde la pendiente de ésta recta es el inverso de la resistencia eléctrica. Donde, atendiendo la geometría de la figura (2.1.1), la resistencia toma la forma:

$$R = \rho \frac{L}{wt} \quad \text{ó} \quad (2.1.1)$$

$$R = \sigma^{-1} \frac{L}{wt} \quad (2.1.2)$$

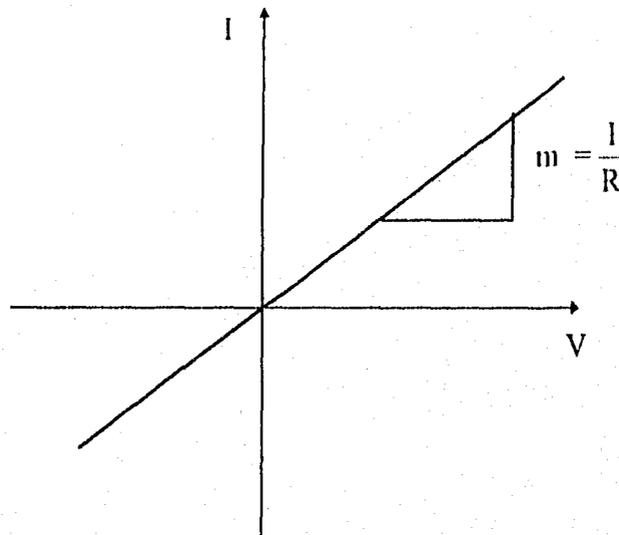


FIGURA 2.1.2 GRÁFICA CORRIENTE VOLTAJE (I-V) CUANDO LOS DOS CONTACTOS PRESENTAN UNA UNIÓN ÓHMICA.

En las películas bajo estudio la geometría de los contactos es tal que su longitud es igual a la separación entre ellos, o sea $L = w$, por lo que las ecuaciones anteriores se transforman en:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{t} \quad \text{ó} \quad (2.1.3)$$

$$R_{\square} = \frac{\sigma^{-1}}{t}, \quad (2.1.4)$$

donde R_{\square} es conocida como resistencia de cuadro (conocida también como resistencia de hoja, "sheet resistance" en inglés). Si se conociera el espesor de la película, sería fácil calcular el parámetro más importante que caracteriza a un semiconductor: su resistividad (o conductividad), sin embargo cuando se desconoce el espesor de la película se toma como referencia la resistencia de cuadro.

En las ecuaciones (2.1.1) y (2.1.2) la razón $\frac{L}{w}$ es referida como número de "cuadros" [Fairchild Corporation, 1979], puesto que es el número de cuadros de lado w que caben en el rectángulo sin traslaparse. El término "cuadros" es adimensional. La resistencia de cuadro tiene unidades de ohms, pero es conveniente referirla como ohms por cuadro (Ω/\square). Por lo tanto, la resistencia de una muestra rectangular es la resistencia de cuadro multiplicada por el número de cuadros (L/w). Es importante señalar que la resistencia de los contactos se puede despreciar siempre y cuando sea mucho menor que la de la película.

ii) Un contacto rectificante y otro óhmico

En el caso de que un contacto sea rectificante y el otro óhmico, la curva I-V que se obtiene al realizar las mediciones en un cierto rango de voltaje, considerando valores negativos y positivos de éste, es la correspondiente a un diodo, como se ilustra en la figura (2.1.3).

La ecuación de un diodo, la cual describe la curva mostrada en la figura (2.1.3) es la siguiente [Sze, 1981]:

$$I = I_0(e^{qV/kT} - 1), \quad (2.1.5)$$

donde: I : corriente;
 I_0 : corriente inversa de saturación;
 k : constante de Boltzmann;
 V : voltaje;
 T : temperatura; y
 q : la carga del electrón.

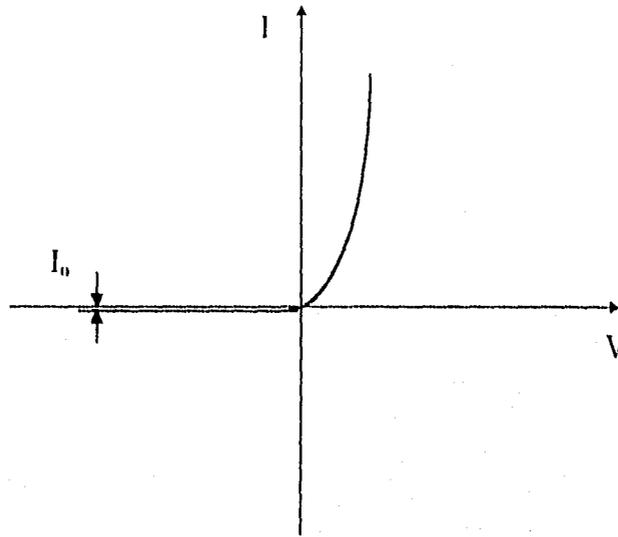


FIGURA 2.1.3 GRÁFICA CORRIENTE VOLTAJE (I-V) CUANDO UN CONTACTO ES RECTIFICANTE Y EL OTRO ÓHMICO.

Así, la gráfica está compuesta por la rama izquierda correspondiente a la polarización inversa y la rama derecha que corresponde a la polarización directa. Con esta información se puede caracterizar el diodo, calculando el valor de I_0 .

iii) Dos contactos rectificantes

Cuando los dos contactos metálicos adheridos a la película son rectificantes la gráfica I-V resultante sería la equivalente a dos diodos conectados en contrafase. De esta manera, la curva que se obtiene corresponde a dos ramas en polarización inversa unidas en el origen.

2.2 PRUEBA DE PUNTA CALIENTE

La prueba de punta caliente es el método más sencillo para conocer el tipo de conductividades de un semiconductor extrínseco, ya que puede llevarse a cabo con un simple multímetro. Esta prueba se basa en que cuando se excita térmicamente un semiconductor extrínseco se producen pares electrón-hueco pero, el incremento notable sucede en los portadores minoritarios (esto es, electrones en un semiconductor tipo-p o huecos en uno tipo-n). Esta prueba es usada para saber que tipo de conductividad tienen los materiales en estudio.

En la prueba de punta caliente pueden practicarse cualquiera de las dos variantes siguientes y dependiendo del signo del voltaje se sabrá a que tipo de semiconductor pertenece la muestra:

1) Si se calienta el electrodo positivo del multímetro y al colocarse los dos electrodos en ella se mide un voltaje positivo, la muestra semiconductor es tipo-n, en caso contrario es tipo-p.

2) Si se calienta el electrodo negativo del multímetro y al colocarse los dos electrodos en ella se mide un voltaje positivo, la muestra semiconductor es tipo-p, en caso contrario es tipo-n.

Es importante y recomendable verificar cada una de las variantes; dejando que el electrodo calentado alcance la temperatura ambiente para después probar calentando el otro, así se tendrá la seguridad del tipo de conductividad de la muestra.

También es importante conocer la estructura del material, para lo cual se utilizará como herramienta la difracción de rayos-x.

2.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

La difracción de rayos-x es un fenómeno en el cual interactúan los rayos-x y la geometría de los cristales. En 1912 el físico alemán Von Laue consideró el problema de la siguiente manera: si los cristales estuvieran compuestos de átomos regularmente espaciados los cuales pudieran actuar como centros de dispersión de los rayos-x; y si los rayos-x fueran ondas electromagnéticas con una longitud de onda cercana o igual a la distancia interatómica en los cristales, entonces sería posible difractar los rayos-x por

medio de cristales. Bajo su dirección se llevaron a cabo experimentos con un cristal de sulfato de cobre, el cual fue puesto en la trayectoria de un haz de rayos-x y además se colocó una placa fotográfica alrededor de la muestra para registrar la presencia del haz difractado, si había. El experimento fue exitoso, se llevó a cabo la difracción y se registró la presencia de un patrón de puntos en la placa fotográfica. Este experimento evidenció dos aspectos importantes: la naturaleza ondulatoria de los rayos-x y la periodicidad del arreglo de átomos dentro de un cristal.

La explicación acerca de la ubicación de los máximos de difracción que aparecen al hacer incidir un haz de rayos-x en un cristal se debe a W. L. Bragg. El consideró a los planos atómicos como espejos ligeramente plateados en los cuales los rayos-x se comportan como luz visible que se "refleja" en distintos planos y sólo para ciertos ángulos de incidencia interfiere constructivamente formando así los patrones de difracción. Bragg expresó este fenómeno con la siguiente fórmula [Cullity, 1967]:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (2.3.1)$$

la cual atinadamente se conoce como la ley de Bragg y donde:

- d: distancia entre planos atómicos;
- θ : ángulo de incidencia con respecto a la horizontal;
- n: número entero; y
- λ : longitud de onda del haz incidente.

La geometría de la deducción de la ley de Bragg se puede apreciar en la figura (2.3.1).

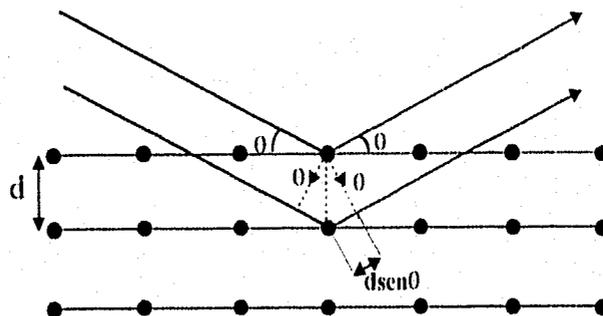


FIGURA 2.3.1 REPRESENTACIÓN GEOMÉTRICA DE W. L. BRAGG DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS-X POR EL ARREGLO PERIÓDICO DE UN CRISTAL.

A primera vista parece que el fenómeno de difracción de rayos-x por un cristal es similar al de reflexión de luz visible por un espejo, puesto que en ambos el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión (o difracción). Es muy común considerar los planos atómicos como pequeños espejos los cuales "reflejan los rayos-x". La difracción y la reflexión, sin embargo, difieren fundamentalmente al menos en los siguientes tres aspectos:

(1) El haz difractado de un cristal se forma de los rayos que son dispersados por todos los átomos del cristal los cuales son encontrados en la trayectoria del haz incidente. La reflexión de la luz visible toma lugar sólo en una capa superficial muy delgada.

(2) La difracción de rayos-x monocromáticos toma sitio sólo en aquellos ángulos de incidencia particulares para los cuales se satisface la ley de Bragg. La reflexión de luz visible se lleva a cabo a cualquier ángulo de incidencia.

(3) La reflexión de luz visible por un buen espejo es casi del 100 por ciento de eficiencia. La intensidad de un haz de rayos-x difractado es extremadamente pequeño comparado con el haz incidente.

2.4 ANÁLISIS DE ESTRUCTURAS USANDO RAYOS-X

La ley de Bragg puede tener dos aplicaciones: usando rayos-x de longitud de onda conocida λ y midiendo θ , se puede calcular el espaciamiento d entre varios planos en un cristal, esto es análisis de estructuras y es lo que interesa en este estudio de semiconductores. Alternativamente, si se conocen las distancias interatómicas d de un cristal y el ángulo θ con el cual el haz incide, se puede determinar la longitud de onda λ de los rayos-x, esto es espectroscopía de rayos-x.

Las cámaras usadas en la determinación de estructuras por medio de haces de rayos-x funcionan de manera parecida a la mostrada en la figura (2.4.1): los rayos-x emitidos del tubo T inciden en un cristal C, el cual puede ser colocado en cualquier ángulo deseado θ , formado con el haz de incidente de rayos-x por un eje que pasa a través de O, el centro del círculo. D es una cámara de ionización o algún dispositivo que registra la intensidad de los rayos difractados; también puede ser rotada alrededor de O y situarse en la posición deseada.

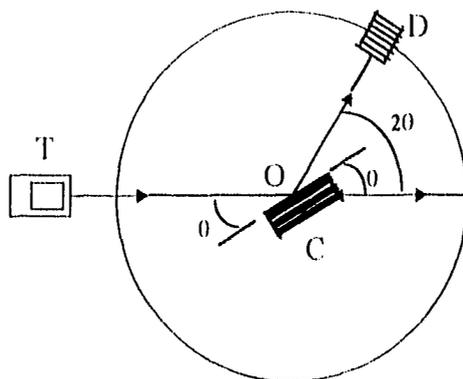


FIGURA 2.4.1 ESQUEMA DE UNA CÁMARA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X.

Cabe mencionar que en análisis de estructuras cristalinas lo más común es utilizar el método del cristal rotante y el método del polvo de Debye-Scerrer [Kittel, 1976]. En el primer caso el cristal se coloca en el centro de la cámara de difracción y se bombardea con un haz de rayos-x de longitud de onda conocida, el cristal tiene la libertad de girar sobre su propio eje al ángulo deseado. Así, cuando la longitud de onda λ de los rayos-x y el ángulo θ satisfacen la ley de Bragg para un plano del cristal en especial aparecen patrones de difracción que se registran en una placa fotográfica de forma cilíndrica, instalada alrededor en la parte interna de la cámara. Con toda esta información es posible calcular la distancia interatómica d que hay entre una familia particular de planos.

Para el segundo método, de igual manera que el primero, la radiación es monocromática e incide sobre una muestra en forma de polvo muy fino o sobre una muestra policristalina dispuesta en un tubo capilar muy delgado. La distribución de la orientación de los cristales es prácticamente continua. Este método tiene la ventaja de que no se necesitan cristales. Así, un cierto cristalito difractará los rayos-x cuando la orientación de éste forme un cierto ángulo θ de tal forma que se satisfaga la ley de Bragg. Como en este caso la muestra es en forma de polvo, actúa como un policristal y al superponerse las difracciones de todos los cristalitos aparecen círculos concéntricos en la placa fotográfica.

Es importante señalar que también la difracción se lleva a cabo cuando los haces enviados al cristal son neutrones o electrones y el tratamiento que se les da a estas partículas es similar al de los rayos-x.

2.5 GRÁFICAS I- λ

En los semiconductores extrínsecos existen impurezas, como se vio en la sección 1.1.3., las cuales aportan portadores de carga a la corriente que se pueda generar. En algunos semiconductores es muy común que con una interacción luminosa se generen estos portadores de carga (fotocorriente). Sin embargo es importante saber a qué longitud de onda del espectro se están generando la mayoría de estos portadores, por lo que es necesario trazar curvas que relacionen la longitud de onda de la radiación incidente con la fotocorriente.

Las gráficas corriente-longitud de onda (I- λ) proporcionan información acerca de la sensibilidad de la conductividad de un semiconductor con respecto a una cierta longitud de onda del espectro de una fuente que emite ondas electromagnéticas, este fenómeno también es conocido como respuesta espectral.

Para realizar este tipo de mediciones es necesaria una fuente de luz policromática la cual será utilizada, con la ayuda de un monocromador, para proveer las diferentes longitudes de onda, constituyentes del haz luminoso, que interactúan con el material.

Una medición de respuesta espectral está finalmente representada por una gráfica de $\sigma/\text{Int.}(\lambda)$ [Campos, 1993], donde el denominador viene siendo la intensidad de radiación por cada longitud de onda, esto es, la corriente obtenida para cada longitud de onda será dividida por la intensidad de la radiación que aporta el espectro de la fuente luminosa para esa longitud de onda en particular. Por lo que es necesario conocer el espectro de emisión de la fuente de luz, o lo que es lo mismo, la intensidad de energía por longitud de onda, lo cual se logra con un sensor piroeléctrico o termoeléctrico, ya que estos presentan una respuesta plana en un amplio rango de longitudes de onda.

El conocimiento de este comportamiento puede ser aplicado para la construcción de fotodetectores.

2.6 FLUORESCENCIA DE RAYOS-X

La fluorescencia de rayos-x es una de las técnicas más potentes de los analistas para la identificación y medida de elementos pesados en algún material, en presencia de otros. El método falla con elementos más ligeros que el sodio y es solamente marginal abajo del calcio. Esta técnica se utilizará en el siguiente capítulo para conocer la proporción en la que intervienen los elementos en las películas de ZnCdS.

La muestra es irradiada por un haz primario de rayos-x, el cual tiene el mismo efecto que un haz de electrones energéticos, esto es, la expulsión de electrones de las capas orbitales interiores. El haz primario debe consistir de fotones con energías mayores que el más energético de los rayos-x secundarios esperados a emitir por la muestra. La radiación de alta energía de un tubo de tungsteno que sirve como blanco es la más comúnmente usada. La radiación primaria necesita ser monocromática.

Cada elemento pesado en la muestra tiende a emitir radiación de la misma frecuencia como si fuera un tubo de rayos-x formado con el mismo blanco pero esencialmente libre de una radiación "Bremsstrahlung" continua. La radiación de la muestra es analizada con la ayuda de un goniómetro y un detector. Se necesitan varios análisis de cristales para cubrir diferentes rangos y obtener información de ello. La resolución alcanzada con cada cristal está dada por una *curva de dispersión* [Ewing, 1976], una gráfica del ángulo 2θ , leído del goniómetro como una función del número atómico Z del elemento fluorescente.

Después de haber descrito las técnicas de medición para los semiconductores en estudio, será importante describir los métodos de depósito de las películas semiconductoras.

2.7 MÉTODOS DE DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS

2.7.1 SERIGRAFÍA

La serigrafía es una técnica que se utiliza de manera común en nuestros días, quizás los artículos con los que estamos más familiarizados en los que se aplica esta técnica son las playeras, vasos, ceniceros etc.

Hasta hace algunos años la serigrafía fue utilizada en el mundo de la electrónica sólo para la impresión de contactos metálicos, pero debido a su versatilidad, facilidad y economía se ha extendido hacia la fabricación de películas semiconductoras gruesas que se aplican en la fabricación de celdas solares [Ocampo, 1995].

Los equipos de serigrafía comunes son muy rudimentarios; sólo utilizan una malla, un rasero o aplicador y una base donde se coloque todo aquello en lo que se desee imprimir, tal es el caso del sistema utilizado para la preparación de las películas de ZnCdS.

El procedimiento serigráfico mediante el cual se preparan las películas semiconductoras es el siguiente:

- Se toma el o los compuestos (ZnS y $CdCl_2$), en forma de polvo, y se vierten en un mortero, que debe ser de preferencia de un material duro (ágata en este caso) para que no tenga fragmentaciones y contamine. Después, se mezclan con la ayuda de un aglutinante con un punto de ebullición alrededor de los $100^{\circ} C$ (propilenglicol en este caso) para que sea removido, al igual que la humedad, cuando son horneadas las películas. Es importante señalar que la cantidad de aglutinante se va agregando por goteo hasta que la mezcla obtenga una viscosidad adecuada (como la consistencia de una pasta) para que se pueda manejar e imprimir con las menores complicaciones. También en el proceso de mezclado se involucra la fragmentación de los compuestos en partículas más finas, con la finalidad de que pasen sin ninguna dificultad a través de la malla. Ésta, además de limpiarse muy bien debe ser de un material que no reaccione con los compuestos a imprimirse y no utilizarse en la impresión de otros materiales, para evitar contaminarlos.

- Cuando está lista la pasta serigráfica de los compuestos, se imprime a través de una plantilla elaborada en la malla, con esta finalidad. La impresión se lleva a cabo con un rasero o aplicador el cual distribuye la pasta, con una cierta presión y deslizándose una sola vez en un sólo sentido, a través de la mascarilla en un sustrato de vidrio colocado previamente bajo la malla. El aplicador, al igual que la malla, debe ser de un material que no reaccione con los compuestos utilizados.

- Una vez que se imprimió la película en el sustrato de vidrio se procede a secarla, esto es, hornearla a una temperatura con la cual se remueva la humedad y el aglutinante. Terminado este procedimiento, la película está lista para someterla a los tratamientos que se deseen.

Es pertinente hacer la observación de que el espesor de las películas depende de la distancia del sustrato a la malla, de la presión que se ejerce en el rasero al momento de la impresión, de la consistencia de la pasta y como ninguno de estos parámetros están muy bien controlados se deben tener siempre en cuenta en la impresión de las películas para que se obtengan lo mejor posible. Sin embargo, cabe hacer la aclaración que también existen máquinas automáticas muy sofisticadas con las cuales puede controlarse con mejor precisión los parámetros arriba mencionados.

2.7.2 DEPOSITO DE VAPOR QUÍMICO POR GAS (CVTG)

La evaporación en vacío es el método más ampliamente usado en la preparación de películas delgadas. El método es simple, pero con condiciones experimentales adecuadas puede proveer películas de extrema pureza.

El proceso de formación de películas por evaporación consiste en varias etapas:

1. Transformación del material que va a ser depositado por evaporación o sublimación a un estado gaseoso.
2. Transferencia de átomos (moléculas) de la fuente de evaporación al sustrato.
3. Depósito de estas películas en el sustrato.
4. Su arreglo o modificaciones de sus enlaces en la superficie del sustrato.

Es sabido que los átomos o moléculas son liberados por calentamiento de los materiales en su fase sólida o líquida y que en un sistema cerrado a una cierta presión de equilibrio esto se lleva a cabo a una cierta temperatura. La dependencia de esta presión con la temperatura es bastante fuerte.

La transformación de líquido a vapor es llamada evaporación y de sólido a vapor, sublimación. Ambos procesos son usados en el depósito de películas delgadas.

Para que una molécula dada pueda abandonar la superficie de un material, es necesario que la energía cinética correspondiente a la componente de la velocidad, perpendicular a la superficie, sea más alta que la energía necesitada para vencer las fuerzas de atracción intermoleculares. La energía cinética está determinada por el movimiento térmico de las moléculas, y así el

número de partículas cumpliendo con la desigualdad incrementan con la temperatura. Por lo tanto la evaporación ocurre a expensas de la energía interna del cuerpo. Para prevenir una disminución en su temperatura se tiene que suministrar calor al sistema.

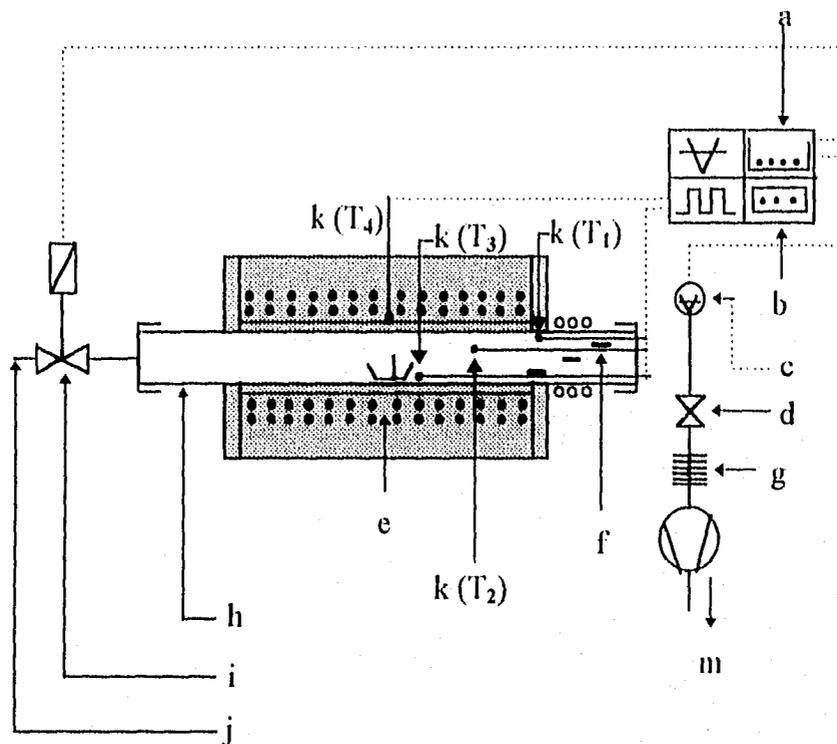
El sistema no está en equilibrio y hay una, relativamente, baja temperatura en alguna parte de éste, por lo que el vapor condensará en esta parte y se establecerá una transferencia de material de la fuente de evaporación a un sustrato más frío. El depósito de una película por evaporación es esencialmente un proceso de no equilibrio.

La figura 2.7.2.1 muestra un dibujo en dos dimensiones del reactor de CVTG usado para los depósitos [Sánchez et al, 1994]. Este consiste de un tubo de cuarzo de 60 cm de longitud (L) y 5.4 cm de diámetro ($0.09L$) que es mantenido en el interior de un horno tubular de 40 cm de longitud ($0.66L$) y que tiene la facilidad de controlar la temperatura a lo largo del tubo. El mecanismo que controla el flujo del gas se encuentra en un extremo del tubo de cuarzo y el sistema de bombeo se encuentra en el otro extremo. Hay un gradiente de temperatura a lo largo del tubo con el máximo de temperatura localizado en el centro y el mínimo en los extremos. La temperatura en los extremos está también influenciada por el mecanismo de enfriamiento con aire. El reactor es primeramente evacuado a una presión del orden de 10^{-3} mbar. Más tarde se hace fluir gas argón a través del reactor. Durante el transporte de vapor, la presión es mantenida constante a 3×10^{-1} mbar con un flujo constante de 100 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto, en inglés). El gradiente de temperatura que existe en la cámara se indica en la figura 2.7.2.1., con $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$. T_1 es la temperatura en el extremo derecho del reactor, donde se colocan los sustratos; T_2 es la temperatura entre la fuente y el extremo derecho del reactor; T_3 es la temperatura de la fuente; y T_4 es la temperatura en la parte exterior del reactor: entre el horno tubular y el centro del tubo.

La figura 2.7.2.2 [Sebastian, 1996] exhibe el perfil de temperaturas que existen en el interior del reactor para una temperatura de control $T_c = 625$ °C y con enfriamiento de aire en los dos extremos del tubo, la temperatura de control es la temperatura máxima a la cual el dispositivo se programa y es el valor máximo alrededor del cual estará oscilando. La gráfica muestra valores de temperatura *versus* distancia de la fuente. Las temperaturas de depósito (temperaturas de condensación) para las películas fueron determinadas de esta figura. En esta figura se puede observar también el gradiente de temperatura que existe en el interior de la cámara. El perfil de temperaturas durante el calentamiento, estabilización (temperatura de depósito) y enfriamiento en los

dos extremos y en la parte central del reactor se muestra en la figura 2.7.2.3 [Sebastian, 1996]. Es una gráfica de temperatura *versus* tiempo. La temperatura de control es de 700 °C. Esta figura indica que las máximas temperaturas en diferentes posiciones (T_1 , T_2 , etc.) se alcanzan alrededor de los 10 minutos. Posteriormente el reactor se empieza a enfriar con aire en los extremos y cuando alcanza una temperatura T_4 alrededor de los 400 °C se termina de enfriar con una corriente de aire exterior dirigida hacia el centro, entre el tubo y el horno tubular.

El reactor de CVTG fue optimizado para depósito de películas de CdS [Sebastian, 1996], estudiando los perfiles de temperatura en el interior de la cámara. El transporte de vapor químico de CdS fue hecho usando muestras elaboradas, previamente, por serigrafía, con un polvo de CdS de 99,999% de pureza y CdCl₂ "Baker analyzed" como el ligante. El propilenglicol fue usado como aglutinante. La impresión fue hecha usando una malla serigráfica del No. 120 (120 cuadritos en un cm lineal). La película hecha por serigrafía se coloca en la parte media interior del tubo y funciona como la fuente en el presente caso. Durante el proceso de transporte el material fue removido completamente de la fuente. El argón se dejó fluir de un extremo a otro del tubo, controlado por un mecanismo de flujo de gas y removido por un sistema de bombeo conectado a la salida del tubo. El tubo de cuarzo fue calentado por un horno tubular alrededor de éste y la temperatura fue monitoreada usando termopares de cromo-alúmel. Los substratos de vidrio fueron colocados en el extremo de salida del gas, donde la temperatura es más baja que la de la fuente. La sublimación se llevó a cabo a una presión de vapor de 3×10^{-1} mbar y las películas fueron enfriadas rápidamente (razón de enfriamiento del orden de 10 C/minuto) usando aire frío en la parte exterior del tubo a la altura de donde se encuentran los substratos.



- | | |
|--|-------------------|
| a. Unidad de control indicadora de vacío | h. Tubo de cuarzo |
| b. Control de temperatura | i. Flujómetro |
| c. Indicador principal | j. Entrada de gas |
| d. Válvula | k. Termopares |
| e. Calentador tubular | l. Fuente |
| f. Substratos | m. Salida |
| g. Tubería flexible | |

FIGURA 2.7.2.1 ESQUEMA EN DOS DIMENSIONES DEL REACTOR DE CVTG.

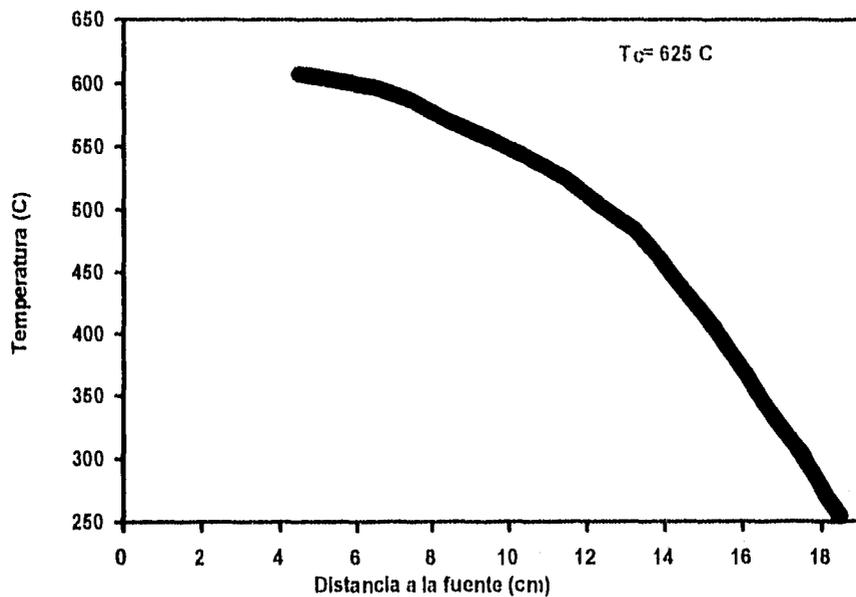


FIGURA 2.7.2.2 PERFIL DE TEMPERATURAS DEL REACTOR DE CVTG CON LA DISTANCIA RESPECTO DEL CENTRO.

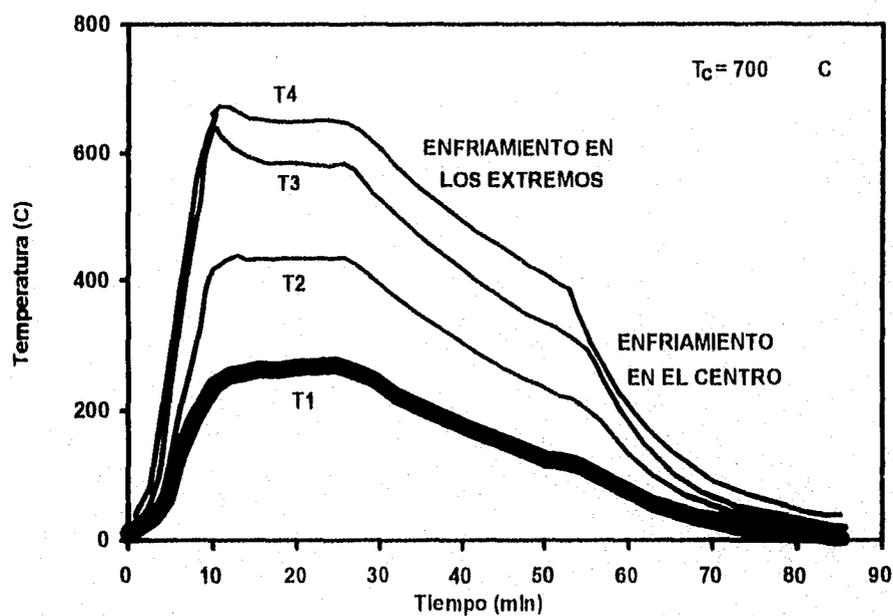


FIGURA 2.7.2.3 PERFIL DE TEMPERATURAS EN 4 SITIOS DEL REACTOR Y A DIFERENTES TIEMPOS DURANTE EL PROCESO DE ENFRIAMIENTO.

CAPÍTULO 3

ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS

En el presente capítulo se describe, entre otras cosas, la formación y caracterización de: a) películas gruesas fotosensibles de $ZnCdS$ a partir de una pasta conteniendo polvos de ZnS y $CdCl_2$ por una técnica mucho más versátil, económica y para áreas grandes llamada serigrafía; b) películas delgadas de CdS depositadas por una nueva técnica llamada Transporte de Vapor Químico por Gas (CVTG).

3.1 $ZnCdS$ SINTERIZADO EN AIRE ($ZnCdS$ -AIRE)

Celdas solares de heterouniones y fotoconductores basados en películas semiconductoras han sido estudiados como una opción para desarrollar dispositivos optoelectrónicos de bajo costo. Pero la mayoría de los estudios realizados hasta ahora para formar estructuras como las arriba mencionadas fueron con técnicas tales como depósito físico de vapor, depósito químico de vapor, espurreo, etc. Las técnicas de bajo costo y en grandes áreas como lo son el depósito químico [Sebastian y Hu, 1994], depósito por electroless [Sebastian et al, 1995], electrodeposición [Das, 1993] y serigrafía están teniendo

aceptación en la fabricación de celdas solares y estructuras de fotodetectores. La serigrafía, convencionalmente usada en la preparación de contactos metálicos en circuitos electrónicos ha sido usada en los años recientes en la fabricación de capas semiconductoras activas y dispositivos [Croitoru y Jakobson, 1979], [Vojdani et al, 1973], [Nakayama et al, 1976], [Nakayama et al, 1980], [Fu et al, 1985].

Las películas de ZnCdS producidas por otras técnicas de depósito como evaporación térmica han mostrado alta conductividad [Torres y Gordillo, 1992]. Recientemente [Kim et al, 1992] han reportado propiedades fotovoltaicas en celdas solares hechas por serigrafía con la estructura ZnCdS/CdTe, donde la capa de ZnCdS fue formada por serigrafía de una pasta conteniendo polvos de CdS, ZnS y CdCl₂. Algunos investigadores [Torres y Gordillo, 1992] han reportado un fotodetector tipo sandwich que consiste de las capas ZnS/ZnCdS/CdS depositadas por evaporación a altas temperaturas.

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL (ZnCdS-AIRE)

Para la formación de las películas por serigrafía se preparó una pasta mezclando en proporción 1:1 en peso pigmentos de precipitado químico de ZnS y polvo de CdCl₂ de la marca "Baker analyzed reagent" con propilenglicol como aglutinante. La pasta fue impresa a través de una malla de poliéster del No. 120 (el No. 120 indica que en un cm lineal están igualmente espaciados 120 hilos del material con que está construida la malla) sobre sustratos de vidrio. Las películas impresas por serigrafía fueron sinterizadas a varias temperaturas, desde 100 °C hasta 550 °C en aire. El tiempo de sinterizado en todos los casos fue de una hora. El análisis estructural fue hecho por la técnica de difracción de rayos-x con la ayuda de un sistema Siemens D500. El análisis acerca de la composición fue hecho usando un equipo de fluorescencia de rayos-x. La morfología de las películas fue estudiada usando un microscopio Olympus AH-2. Las propiedades eléctricas fueron estudiadas con un sistema de caracterización optoelectrónica descrito en algunos artículos [Sebastian, 1993]. La intensidad de iluminación sobre la película fue de 640 W/m². Las mediciones eléctricas fueron llevadas a cabo con electrodos coplanares de plata, impresos sobre la superficie de la película y el voltaje aplicado fue en el intervalo de -10 a 10 V.

3.3 ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN (ZnCdS-AIRE)

Las películas impresas y secadas fueron sinterizadas a varias temperaturas para la recrystalización de los polvos y para que se desarrollen las reacciones químicas que hacen posible la formación del compuesto ternario ZnCdS. La figura 3.3.1 muestra los patrones de difracción de rayos-x (XDP) para una película sinterizada a varias temperaturas, empezando desde 300 °C y hasta 500 °C en aire. Las curvas se han relacionado mediante las temperaturas de sinterizado.

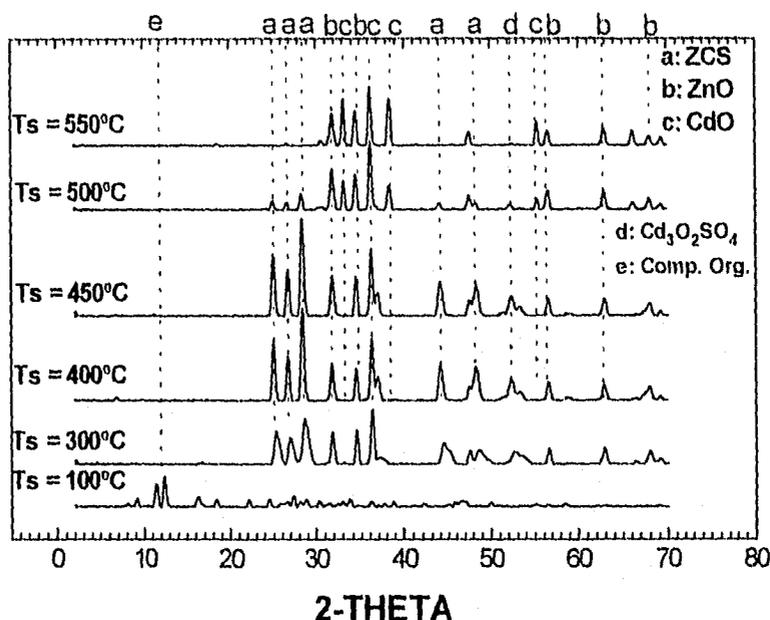
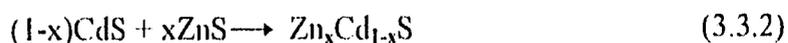
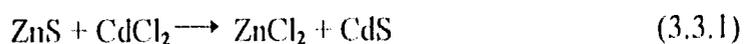


FIGURA 3.3.1 PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (XDP) MOSTRANDO LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO EN AIRE EN LA FORMACIÓN DE ZnCdS.

Los diagramas estándares de líneas para el CdS, fase hexagonal (GREENOCKITE, JCPDS 41-1049) y Zn_{0.05}Cd_{0.95}S (JCPDS 40-0834) se muestran también para comparación. La figura 3.3.1 muestra que una vez que la película ha sido sinterizada a 300 °C, muestra difracción correspondiente al Zn_{0.05}Cd_{0.95}S (JCPDS 40-0834), ZnCl₂ (JCPDS 16-0850), ZnO (JCPDS 36-1451) y unas pocas líneas de CdS. Esta tendencia continúa también para películas sinterizadas a más altas temperaturas. Pero una vez que se ha sinterizado a 400 °C, el XDP muestra que hay ausencia de ZnCl₂, pero las líneas correspondientes a la fase de CdO (JCPDS 5-0640) empiezan a aparecer. Con todavía más altas temperaturas de sinterizado en el XDP las

intensidades correspondientes a la fase de ZnO comienzan a disminuir y aquellas correspondientes a la fase de CdO incrementan. Se observa también que los picos de intensidad del ZnCdS se reducen apreciablemente para sinterizados con temperaturas arriba de los 400 °C. Estos resultados pueden ser explicados por la secuencia de los procesos químicos que se llevan a cabo durante el sinterizado en aire.

A bajas temperaturas (abajo de los 300 °C) las fases de CdS y ZnCl₂ se forman por reacciones de intercambio de iones y el ZnCdS es formado mediante la reacción de estado sólido representadas en las ecuaciones 3.3.1 y 3.3.2 respectivamente.



Se ha reportado, en algunos trabajos [Kim et al, 1992], la formación de películas de ZnCdS por serigrafía y sinterizado de una mezcla de CdS y ZnS. La formación de la fase de ZnCdS fue además confirmada por el cambio abrupto en el color de la película de blanco a amarillo verdoso una vez expuesta al aire durante pocos días. A altas temperaturas el ZnCl₂ es evaporado (su punto de fusión es 262 °C) de las películas, dejando ZnCdS. Una vez que la película es horneada a alta temperatura, la cristalinidad es mejorada por la recristalización y el crecimiento de grano, lo cual es evidente de lo pronunciado de los picos del XDP que presentan las películas sinterizadas a alta temperatura. Las fases de ZnO y CdO son originadas por oxidación de la superficie de las películas debido al sinterizado en aire. Es evidente de la figura de XDP que la intensidad de la difracción correspondiente a la fase de ZnCdS disminuye conforme las fases correspondientes al CdO y ZnO aumentan. En otras palabras, uno puede decir que a temperaturas del orden de 500 °C la película puede finalmente ser convertida en una mezcla en la cual coexisten dos óxidos conductores (ZnO y CdO) si es sinterizada por un tiempo más largo.

Las películas sinterizadas en aire fueron analizadas usando la técnica de fluorescencia de rayos-x para estudiar la composición de las películas. Los resultados de los estudios de fluorescencia de rayos-x de películas sinterizadas en aire están dados en las figuras de la 3.3.2 a la 3.3.5.

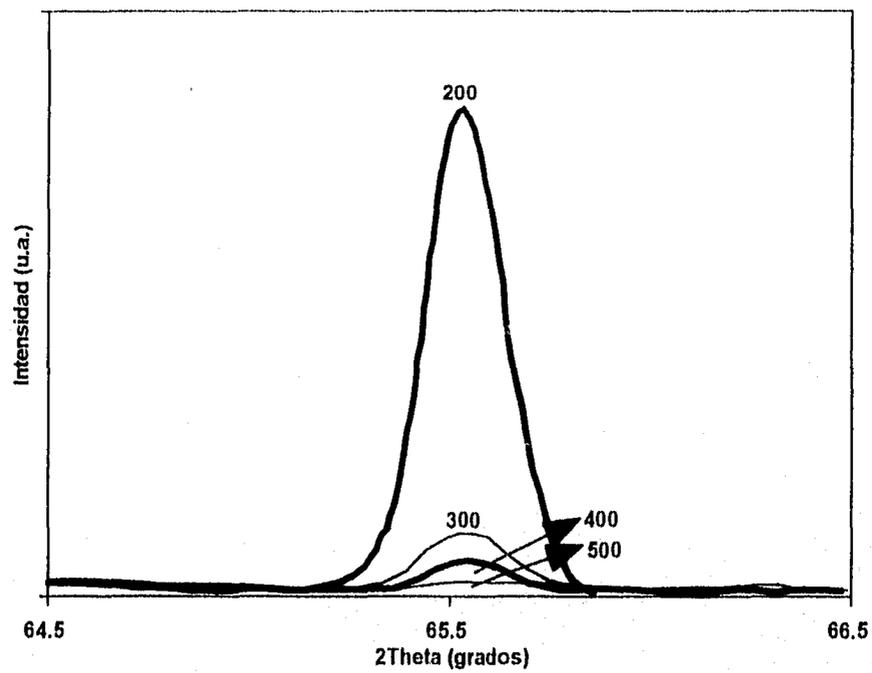


FIGURA 3.3.2 ESPECTRO DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X (XFS) A VARIAS TEMPERATURAS DE SINTERIZADO PARA ANALIZAR LA PRESENCIA DE CLORO EN LA PELÍCULA.

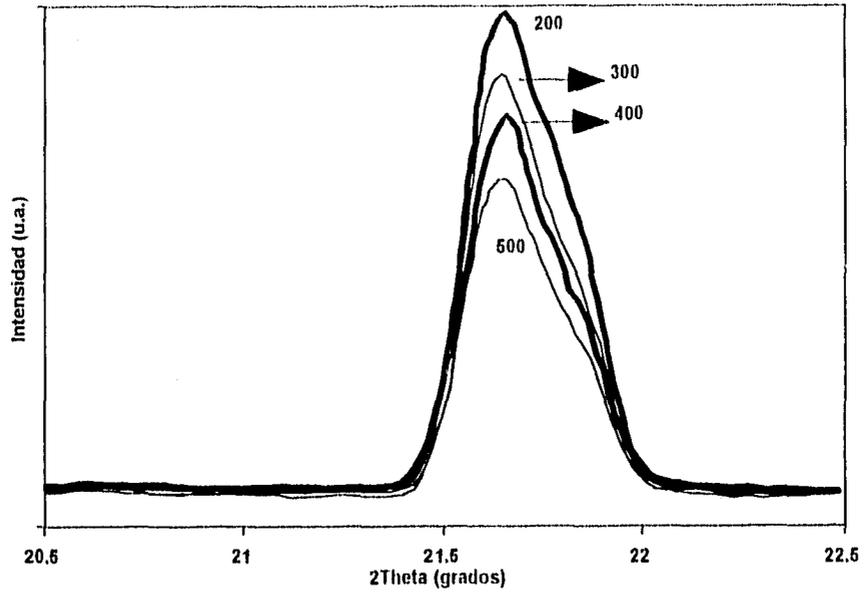


FIGURA 3.3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO OBSERVADO EN EL XFS PARA ANALIZAR LA PRESENCIA DE Cd EN LA PELÍCULA.

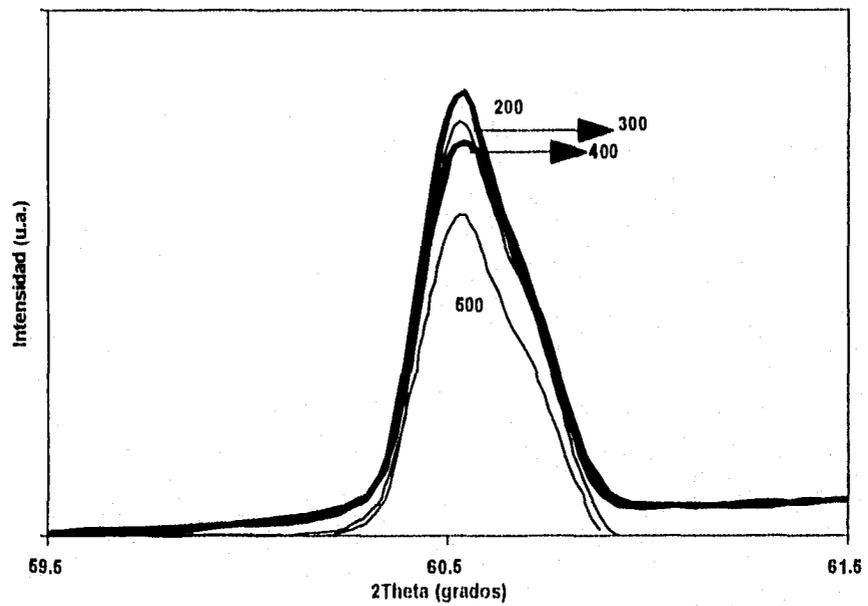


FIGURA 3.3.4 LOS XFS CORRESPONDIENTES A VARIAS TEMPERATURAS DE SINTERIZADO PARA ANALIZAR LA PRESENCIA DE Zn EN LA PELÍCULA.

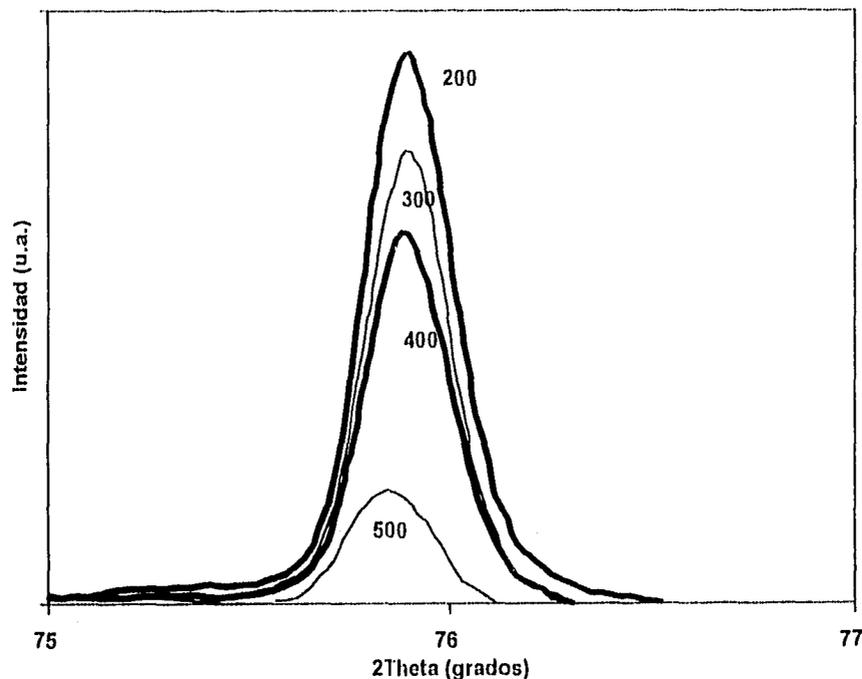


FIGURA 3.3.5 LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO OBSERVADA EN LOS XFS PARA EL S PRESENTE EN LA PELÍCULA.

Estas figuras muestran la variación de la intensidad de la difracción de rayos-x de diferentes elementos con el cambio en la temperatura de sinterizado. Dicho de otra manera, esta variación en la intensidad de la difracción es una medida de la variación de los elementos que componen la película. Una comparación de los espectros de fluorescencia de rayos-x (XFS) correspondientes al contenido de cloro en la película sinterizada a diferentes temperaturas es mostrada en la figura 3.3.2. Se puede observar claramente en la figura 3.3.2 una disminución rápida en la intensidad de XFS para películas sinterizadas a 300 °C o más comparadas con las sinterizadas a 200 °C. Esto indica que a altas temperaturas de sinterizado (arriba del punto de fusión del $ZnCl_2$) el cloro existente en la película es removido y también el del compuesto $ZnCl_2$, por evaporación. El resultado concuerda con el análisis estructural de las películas sinterizadas a varias temperaturas.

Resultados similares de XFS para Cd y Zn son desplegados en las figuras 3.3.3 y 3.3.4 respectivamente. Se ha visto que no hay un cambio

apreciable en el Zn y Cd de la película con la variación en la temperatura del sinterizado, excepto para muy altas temperaturas. Pero la intensidad de XFS para el S en la película es disminuida apreciablemente con el incremento en la temperatura del sinterizado, especialmente a 500 °C y más. Esta variación es mostrada en la figura 3.3.5. Esto puede ser explicado considerando la pérdida del azufre de la película a altas temperaturas y la oxidación de la misma (conversión de ZnCdS a ZnO y CdO) a temperaturas arriba de los 400 °C como se observó en el análisis estructural de la película (figura 3.3.1).

3.4 CARACTERÍSTICAS DE LA FOTOCORRIENTE (ZnCdS-AIRE)

Las características en la oscuridad y de la fotocorriente de las películas de ZCS sinterizadas en aire están dadas en la figura 3.4.1. Se observó que la corriente en la oscuridad (I_d), la fotocorriente (I_p) y la fotorespuesta de las películas depende de la temperatura y el ambiente de sinterizado. Refiriéndose a la figura 3.4.1, es evidente que I_p incrementa después del sinterizado de la película arriba de los 300 °C. Pero la película muestra una mejor razón I_p/I_d (fotosensibilidad) para temperaturas de sinterizado del orden de los 400 °C y disminuye para temperaturas de sinterizado todavía más altas. Se nota también que el decaimiento de la fotocorriente es lento para temperaturas de sinterizado arriba y abajo de los 400 °C. De aquí que la película de ZnCdS exhibió las mejores características para temperaturas de sinterizado de alrededor de los 400 °C.

Los resultados mostrados en la figura 3.4.1 pueden ser explicados tomando en consideración la estructura de bandas de las películas de CdS, ZnCdS y la oxidación de la superficie de las películas a altas temperaturas. Se estableció en estudios de fotoluminiscencia para el CdS y ZnS [Lee et al, 1980] que los defectos generados por vacancias de Zn y Cd y compuestos formados por vacancias-donadores metálicos cerca de los pares vecinos da un aumento en los estados de aceptores profundos, localizados a 1.1 eV por arriba de la banda de valencia. Por otra parte, estudios de fotoluminiscencia hechos en películas de ZnCdS [Gordillo, 1986] indican la presencia de estados aceptores profundos, localizados a 1.1 eV y 1.6 eV arriba de la banda de valencia, causados por vacancias de Zn y Cd y estados donadores localizados a 0.1 eV abajo de la banda de conducción debido a las vacancias de S. La estructura de bandas representativa del ZnCdS es mostrada en la figura 3.4.2, indicando que varios niveles de impureza en la película actúan como centros sensibles para la fotoconductividad en la película.

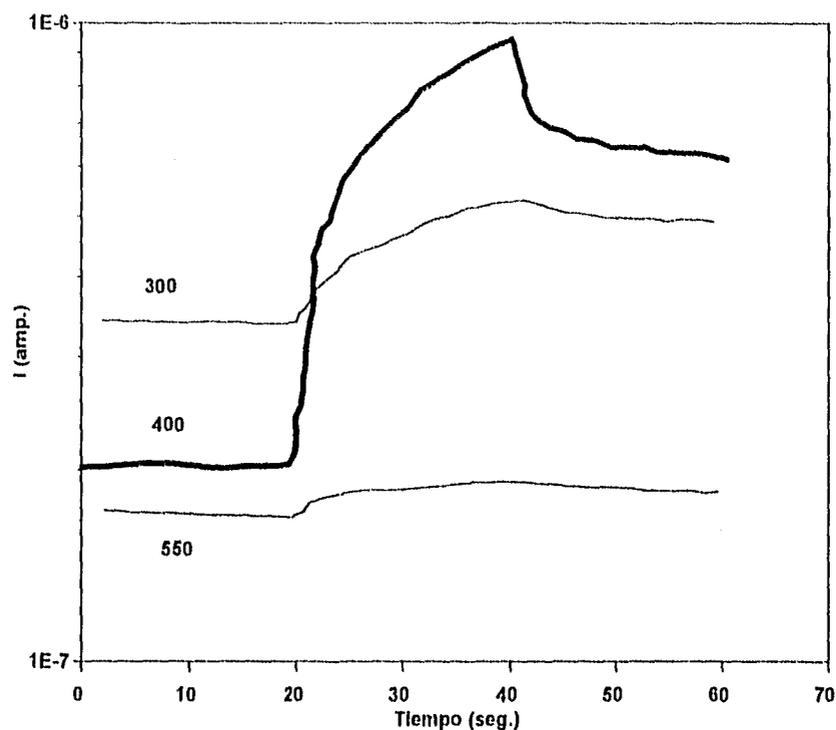


FIGURA 3.4.1 CARACTERÍSTICAS DE LA FOTORRESPUESTA A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA PELÍCULAS DE ZnCdS SINTERIZADAS EN AIRE.

La baja fotosensibilidad y el lento decaimiento mostrado por las películas sinterizadas por debajo de los 400 °C y arriba de los 500 °C puede explicarse tomando en consideración la composición y las diferentes fases que presenta el ZnCdS en las películas. Las fases de óxido (ZnO y CdO) formadas en la película a expensas de la fase de ZnCdS a temperaturas del orden de los 500 °C causa la pérdida de fotosensibilidad y un lento decaimiento de la fotocorriente de la película. A bajas temperaturas, del orden de los 300 °C, la cristalinidad de la película es muy pobre como se observó en el XDP de la película. Hay también varias fases como CdS, ZnS, ZnCl₂, CdCl₂ etc. junto con el ZnCdS presentes en la película a bajas temperaturas. El efecto debido a un gran número de fronteras de grano (pobre cristalinidad) y la composición debida a una mezcla de fases resulta en una baja fotosensibilidad y un lento decaimiento de la fotocorriente.

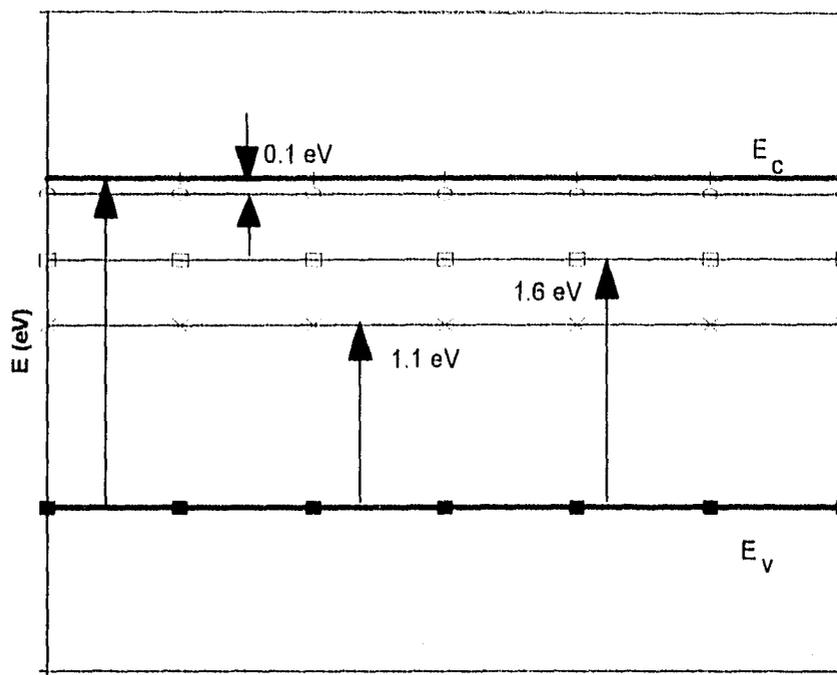


FIGURA 3.4.2 ESTRUCTURA DE BANDAS DEL ZnCdS MOSTRANDO LOS NIVELES DE IMPUREZAS EN LA PELÍCULA.

3.5 ZnCdS SINTERIZADO EN ARGÓN (ZnCdS-Ar)

En las secciones anteriores se trató las películas de ZnCdS hechas por serigrafía y sinterizadas en aire. Algunos de los resultados obtenidos es que a altas temperaturas (arriba de los 450 °C) se empiezan a formar óxidos debido a la presencia del oxígeno del aire.

Por lo expuesto anteriormente, se decidió sinterizar las películas elaboradas por serigrafía en una atmósfera inerte, esto es con gases que no reaccionaran con los compuestos de la película. Así, el gas utilizado fue el argón y como horno para la sinterización se aprovechó el equipo de CVTG, ya que éste es un sistema cerrado: aislado del aire.

En este caso, la pasta utilizada para la preparación de las películas, fue la misma que en el caso del ZnCdS sinterizado en aire. Los tiempos de sinterizado fueron de una hora y los estudios hechos fueron similares. Lo que se pretendió fue alcanzar las temperaturas más altas que se alcanzaron en el caso del sinterizado en aire pero evitar la formación de óxidos.

3.6 ESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN (ZnCdS-Ar)

Las películas impresas y secadas fueron sinterizadas a varias temperaturas en una atmósfera de argón para su recristalización así como para que se llevaran a cabo reacciones químicas en la pasta y hubiera posibilidad de la formación de nanopartículas.

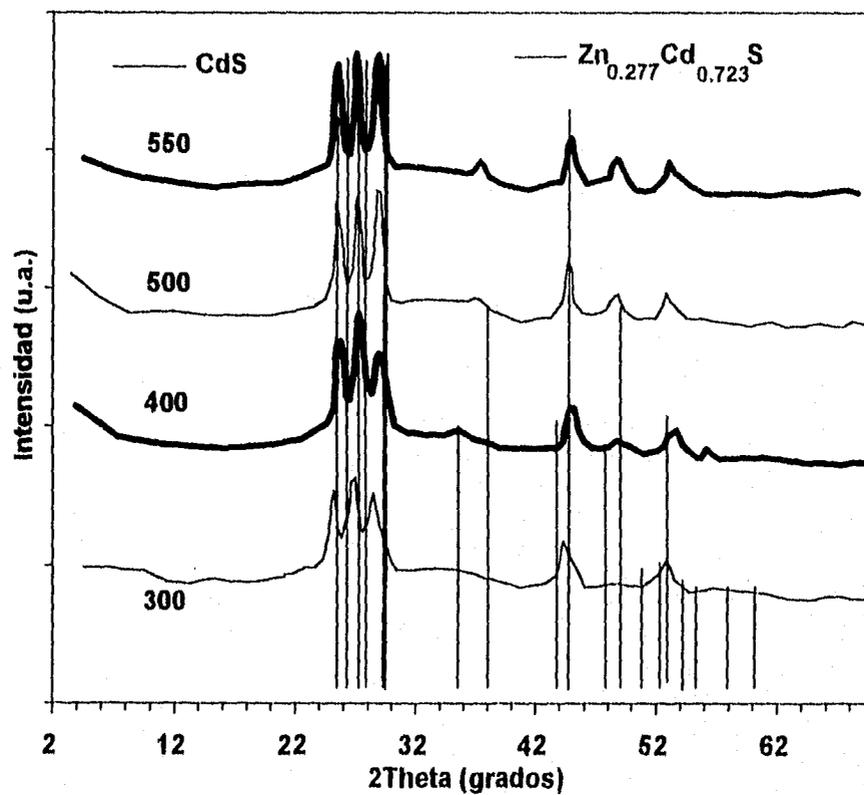


FIGURA 3.6.1 XDP MOSTRANDO LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO EN LA FORMACIÓN DE LA ESTRUCTURA ZnCdS : CdS.

La figura 3.6.1 muestra patrones de difracción de rayos-x para películas sinterizadas en argón en el intervalo de temperaturas de 300 a 500 °C. Las curvas se identifican con su temperatura de sinterizado. Se muestra también, para comparar, los diagramas estándares de líneas para el CdS hexagonal (GREENOCKITE, JCPDS 41-1049) y $Zn_{0.277}Cd_{0.723}S$ (JCPDS 40-0836). La figura muestra que la película sinterizada a 300 °C muestra reflexiones correspondientes a $Zn_{0.277}Cd_{0.723}$ (JCPDS 40-0836), $ZnCl_2$ (JCPDS 16-0850) y unas pocas de CdS. Esta tendencia continúa también para películas sinterizadas a temperaturas más altas, pero una vez que se sinterizan a 400 °C, las líneas de difracción de rayos-x correspondientes al $ZnCl_2$ desaparecen. Estos resultados pueden explicarse siguiendo muy de cerca los procesos químicos que se llevan a cabo durante el sinterizado en argón.

A temperaturas abajo de los 300 °C se forman las fases de CdS y $ZnCl_2$ por reacciones de intercambio de iones y posteriormente se forma el $ZnCdS$ por la reacción de estado sólido de la ecuación 3.3.2.

Los resultados de los estudios de fluorescencia de rayos-x de las películas sinterizadas en argón están dados en las figuras de la 3.6.2 a la 3.6.5.

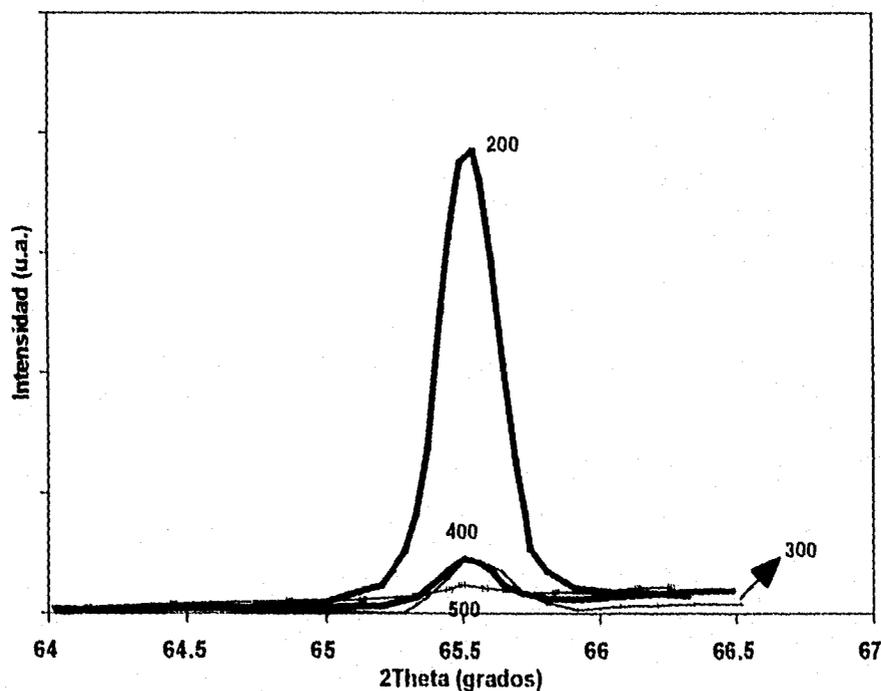


FIGURA 3.6.2 XFS A VARIAS TEMPERATURAS DE SINTERIZADO PARA ANALIZAR EL Cl PRESENTE EN LA PELÍCULA.

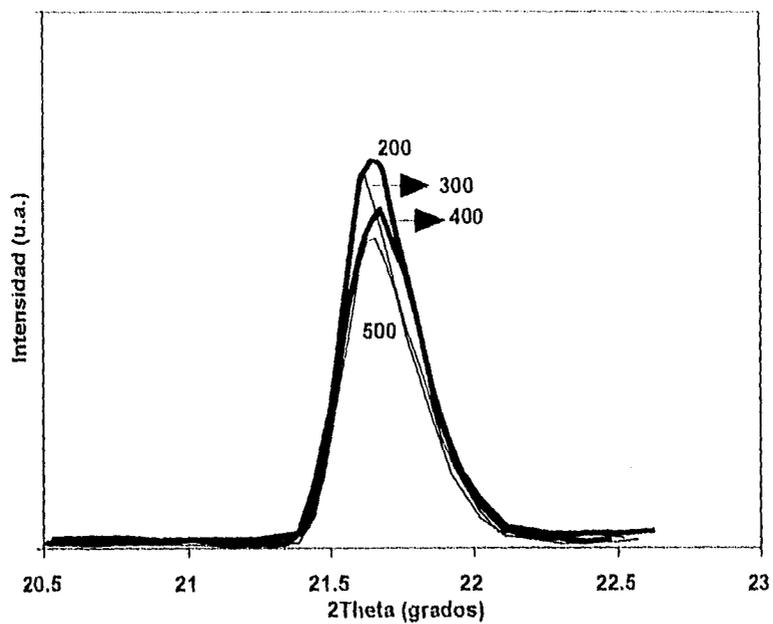


FIGURA 3.6.3 EL EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO EN EL SFX PARA EL Cd PRESENTE EN LA PELÍCULA.

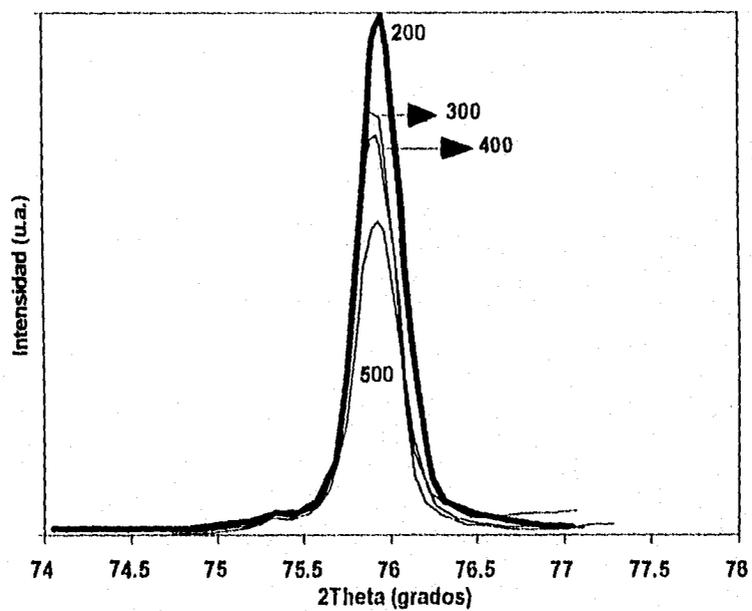


FIGURA 3.6.4 EL XFS CORRESPONDIENTE A VARIAS TEMPERATURAS DE SINTERIZADO PARA ANALIZAR LA PRESENCIA DE Zn EN LA PELÍCULA.

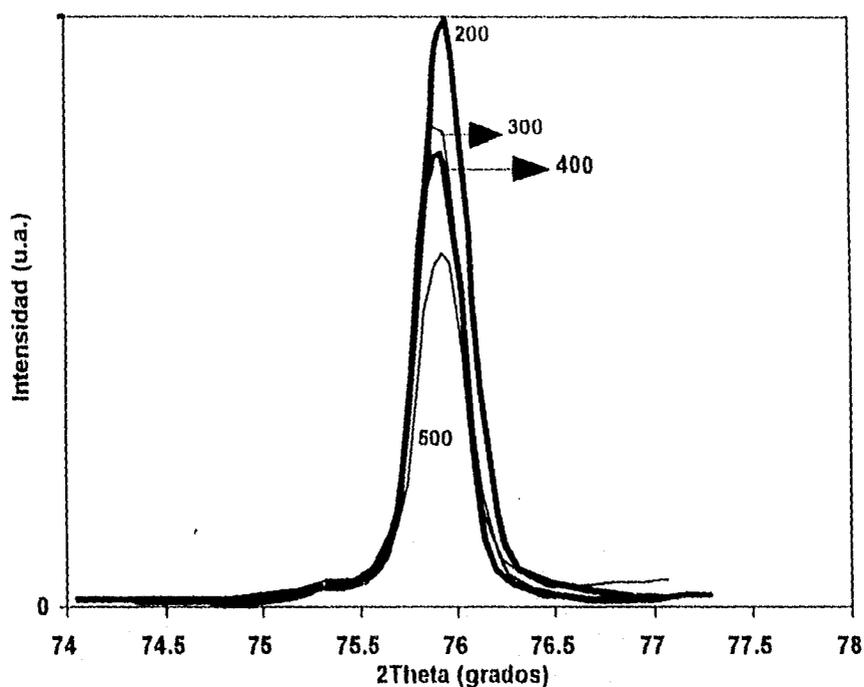


FIGURA 3.6.5 LA INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZADO EN EL XFS PARA EL S PRESENTE EN LA PELÍCULA.

Estas figuras muestran el cambio de los diferentes elementos en la película con el cambio en la temperatura de sinterizado. Una comparación de los espectros de fluorescencia de rayos-x correspondientes al contenido de Cl de las películas sinterizadas a diferentes temperaturas se muestran en la figura 3.6.2. Un rápido decrecimiento en la intensidad en los XFS para películas sinterizadas a 300 °C o más, comparada con la sinterizada a 200 °C es observado claramente en la figura. Esto indica que a una temperatura de sinterizado arriba del punto de fusión del $ZnCl_2$ el Cl es removido de la película por pérdida de $ZnCl_2$ o evaporación de Cl. Estos resultados están de acuerdo con los análisis estructurales de las películas sinterizadas a varias temperaturas.

Resultados similares de XFS para el Cd y el Zn se muestran en las figuras 3.6.3 y 3.6.4 respectivamente. Para estos elementos no hay cambios significativos con las temperaturas de sinterizado en la composición de la película, en comparación con el Cl. Pero en el caso del S, éste disminuye apreciablemente con el aumento en la temperatura de sinterizado, sobre todo a los 500 °C o más. Esto se aprecia en la figura 3.6.5. Esto puede ser explicado

considerando las pérdidas de azufre en las películas debido a las altas temperaturas.

3.7 CARACTERÍSTICAS DE LA FOTOCORRIENTE (ZnCdS-Ar)

Las características en la oscuridad y la fotocorriente para las películas de ZnCdS se observan en la figura 3.7.1. En ella se aprecia el cambio de la corriente en la oscuridad aumenta unos cuantos órdenes de magnitud al aumentar la temperatura de sinterizado y alcanza su máximo valor a la temperatura de 450 °C. También se observa que la fotosensibilidad (I_p/I_d) es significativa sólo a alta temperatura de sinterizado (450 °C).

Los resultados mostrados en la figura 3.7.1 pueden ser explicados tomando en consideración las estructuras de bandas del CdS y el ZnCdS, la coexistencia de fases y la pobre cristalinidad a baja temperatura. Es importante señalar que en este caso, debido a la ausencia de oxígeno en la atmósfera de sinterizado no aparecen fases de óxidos en las películas.

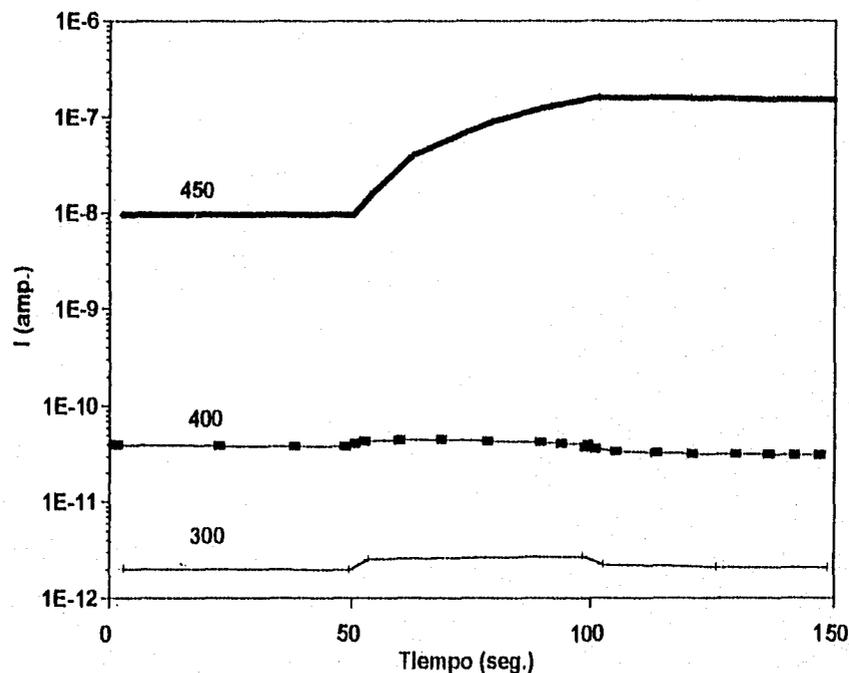


FIGURA 3.7.1 CARACTERÍSTICAS DE LA FOTORRESPUESTA A DIFERENTES TEMPERATURAS DE SINTERIZADO PARA LA ESTRUCTURA ZnCdS:CdS SINTERIZADA EN ARGÓN.

3.8 CdS DEPOSITADO POR TRANSPORTE DE VAPOR QUÍMICO POR GAS (CVTG)

Las películas de CdS son estudiadas con renovado interés debido a su aplicación potencial como capa ventana o como capa intrínseca en heteromiones de estructuras de celda solar como CdS/CdTe, CdS/CuInSe₂, etc. y como un material altamente fotosensitivo en estructuras fotodetectoras. La mayoría de las estructuras de celdas solares policristalinas recientes de alta eficiencia basadas en CdTe, CuInSe₂, CuIn(Ga)Se₂, etc. están formadas con películas de CdS como la capa n. Esto se atribuye a la alta transmitancia óptica de las películas en la región del visible y a la alta conductividad eléctrica. Las películas de CdS han sido preparadas por varias técnicas tales como evaporación térmica en vacío [Norian y Edington, 1981], espurreo [Leighton, 1973], CVD [Partain et al, 1979], depósito químico [Sebastian, 1993], serigrafía [Ikegami, 1988], electrodeposito y electroless [Basol, 1988] etc. La dificultad en la obtención de películas altamente conductoras y estables con buenas propiedades ópticas concierne en su mayoría a muchas de las técnicas arriba mencionadas. Se obtienen películas de CdS de alta conductividad por medio de tratamiento post-deposito [Martil et al, 1985]. Pero los tratamientos post-deposito en muchas ocasiones provocan transformaciones estructurales [Kolhe et al, 1984] y estados de impurezas en las películas, los cuales pueden afectar la estabilidad de las películas y los dispositivos. De aquí que sea conveniente producir estas películas con las propiedades deseadas para la aplicación en dispositivos.

En la presente sección se reportan los resultados iniciales del depósito, caracterización de películas de CdS de baja resistividad y estables, por una nueva técnica de transporte de vapor químico, llamada transporte de vapor químico por gas (CVTG). En el presente estudio el argón fue usado como gas transportador. Los diferentes parámetros que controlan las propiedades de la película han sido identificados y el sistema de CVTG ha sido optimizado para depósito de películas de CdS. Esta técnica puede utilizarse exitosamente para calcogenización de metales y aleaciones; y depósitos de otros semiconductores como CdTe, CdSe y CuInSe₂, etc. Por la técnica de CVTG pueden depositarse películas semiconductoras por el proceso de un paso, como es el caso presentado (CdS) o por un proceso de dos pasos que involucre el depósito de metales o aleaciones, seguido de una calcogenización. Este método puede funcionar como una alternativa para la calcogenización de aleaciones o

metales por evaporación térmica en vacío o calcogenización de gases tóxicos como HSe₂, H₂S, etc.

3.9 OBTENCIÓN DE DIFERENTES TIPOS DE CdS

En el presente estudio se observó que se forman películas extrínsecas a bajas temperaturas del sustrato (condensación rápida del vapor) y películas intrínsecas a altas temperaturas del sustrato. También se observó que la temperatura de sublimación del CdS disminuyó con la adición del CdCl₂ (películas impresas por serigrafía). De aquí que el perfil de temperaturas del interior del reactor se estudiara con y sin mecanismo de enfriamiento en los extremos del tubo, así como también con diferentes fuentes de temperatura para simular las condiciones durante el depósito de la película.

Se observó que la resistividad de la película y su naturaleza depende de la temperatura de condensación y la razón de enfriamiento. Generalmente las películas se forman en tres distintas zonas a lo largo del tubo como sigue;

1) CdS intrínseco, cerca de la fuente, en la dirección del flujo del gas y a una distancia de 13 (0.22L) a 16 (0.27L) cm de la fuente (temperatura de condensación 500 °C).

2) CdS extrínseco (tipo-n), lejos de la fuente y en la dirección del flujo del gas, a una distancia de 20 (0.33L) a 21 (0.35L) cm de la fuente (temperatura de condensación 150 °C).

3) CdCl₂, entre las dos regiones mencionadas arriba y a una distancia de 16 (0.27L) a 20 (0.33L) cm de la fuente (temperatura de condensación 230 °C).

3.10 PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURALES DE LAS PELÍCULAS DE CdS DEPOSITADAS POR CVTG.

La fotorrespuesta de las películas de CdS mencionadas en los casos 1 y 2 arriba, es mostrada en la figura 3.10.1, la cual es una curva de corriente *versus* tiempo en la oscuridad y bajo iluminación. El voltaje aplicado en este caso es

5 V. La película se mantuvo en la obscuridad hasta que la corriente en la obscuridad se estabilizó. La medición fue hecha como sigue; 50 segundos en la obscuridad, 100 segundos bajo iluminación usando una lámpara de tungsteno-halógeno de una intensidad de 640 W/cm^2 y otros 100 segundos de decaimiento de la fotocorriente en la obscuridad. Esta figura muestra que el CdS correspondiente al caso 1 exhibe muy baja corriente en la obscuridad, la razón de fotocorriente luz/obscuridad es de pocos órdenes de magnitud y el decaimiento de la corriente es rápido, lo cual muestra la naturaleza intrínseca de la película. La película de CdS correspondiente al caso 2 muestra alta corriente en la obscuridad y no muestra fotosensibilidad debido a la alta conductividad, el tipo de conductividad fue confirmado como tipo-n. La conductividad eléctrica planar fue calculada en los dos casos mencionados

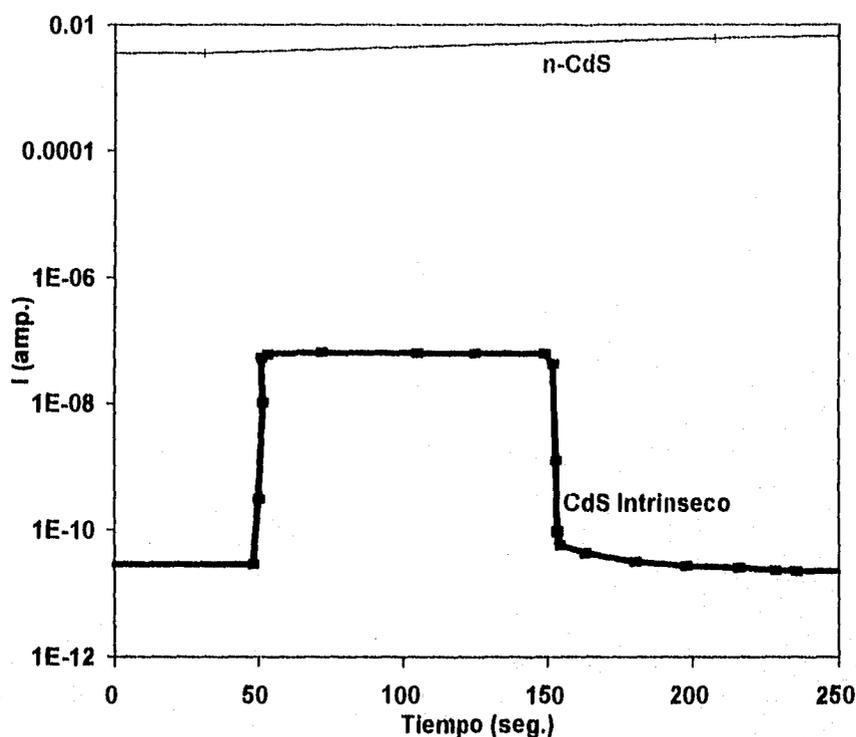


FIGURA 3.10.1 COMPORTAMIENTO EN LA OSCURIDAD Y FOTOCORRIENTE PARA PELÍCULAS DELGADAS DE CdS DEPOSITADAS POR CVTG.

arriba. La película intrínseca es de un espesor de 1100 \AA , su conductividad en la obscuridad es de $1.3 \times 10^{-8} \text{ (ohm cm)}^{-1}$ y su fotoconductividad de 2.5×10^{-6}

(ohm cm)⁻¹. La película tipo-n exhibe una conductividad en la oscuridad de 1.2×10^1 , sin una apreciable variación bajo iluminación.

La figura 3.10.2 exhibe el XDP para películas de CdS obtenidas por CVTG. Esta figura indica que el n-CdS y el CdS intrínseco, ambos depositados por CVTG, concuerdan adecuadamente con una estructura hexagonal estándar (Greenockite). Los picos del XDP correspondientes al CdS en la figura no concuerdan con la estructura cúbica (Hawleyite). La muestra intrínseca es de naturaleza policristalina, mientras que la muestra extrínseca exhibe una orientación preferencial a lo largo de (002). Es cierto, entonces, que la película está orientada sobre el eje-c. La película intrínseca tiene también picos correspondientes al CdCl₂ debido al traslapamiento de dos películas formadas en ambos lados. Esto puede evitarse colocando de manera apropiada el sustrato; a una distancia dada en la sección previa, donde se describe la naturaleza de la formación de la película.

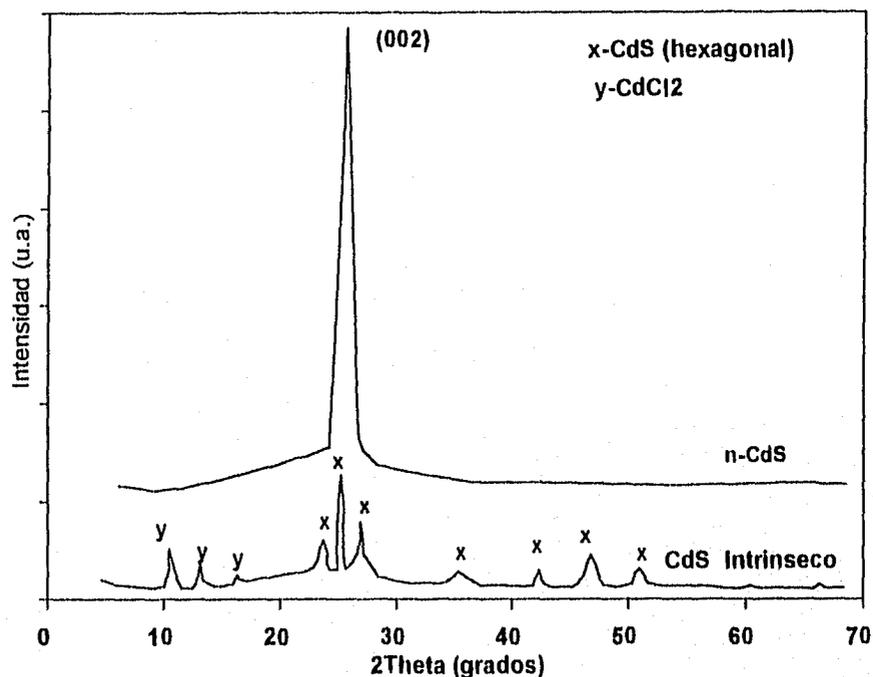


FIGURA 3.10.2 EL XDP DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdS DEPOSITADAS POR CVTG.

Se sabe que las películas de CdS se forman con estructura hexagonal o con modificaciones de la estructura cúbica. Generalmente, cuando es de forma

hexagonal la película muestra alta conductividad debido al empaquetamiento estrecho, pero la modificación de la cúbica o una mezcla de las dos muestra una pobre conductividad [Jayakrishnan et al, 1994]. En muchas ocasiones, investigadores han reportado la alta conductividad mostrada por las películas de CdS debido al crecimiento de la fase hexagonal a expensas de la fase cúbica cuando hay una impurificación de cloro en la película [Bilodeau et al, 1988]. En el presente caso hay oportunidad de impurificación con cloro cuando la película es condensada, así como también exceso de Cd presente en la película. Además, están realizándose estudios que relacionan la alta conductividad eléctrica con la posible impurificación (Cl₂, Cd, etc.) en la película. Otra posibilidad es el efecto de la temperatura de condensación en la conductividad de la película. La película tipo-n fue formada a más baja temperatura de condensación (caso 2, sección 3.9) que la película intrínseca (caso 1 arriba).

En la figura 3.10.3 se aprecia la transmitancia óptica de la película extrínseca en la región de 350 a 2500 nm. Para la elaboración de este espectro se tomó como referencia al aire. Esta figura muestra que la película exhibe una transmitancia óptica del orden de 80% arriba de la brecha de banda, lo que la hace adecuada para su aplicación como la capa ventana en una celda solar de película delgada. El espectro óptico indica una absorción considerable o dispersión de luz en la película. Esto puede atribuirse a la naturaleza extrínseca de la película y a la absorción por el substrato de vidrio.

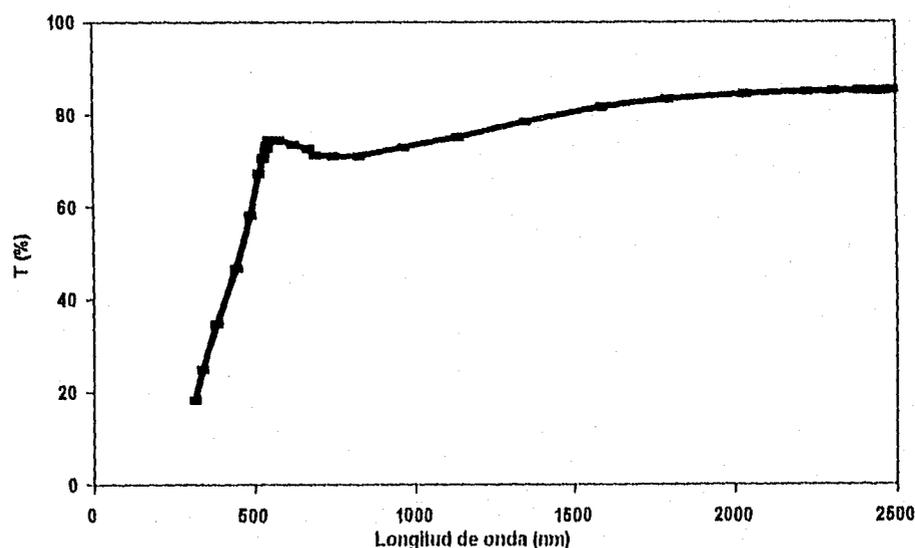


FIGURA 3.10.3 TRANSMITANCIA ÓPTICA DE PELÍCULAS DE CdS DEPOSITADAS POR CVTG.

CAPÍTULO 4

APLICACIONES Y CONCLUSIONES

En este último capítulo se expondrán los resultados obtenidos después del estudio de las películas de ZnCdS y CdS, preparadas por diferentes métodos. Posteriormente se tratará de explotar algunas de sus propiedades optoelectrónicas para plantear su posible aplicación como dispositivo óptico y/o electrónico.

4.1 RESULTADOS

Los resultados obtenidos en este trabajo, después de analizar toda la información expuesta en el capítulo anterior, se pueden resumir en lo siguiente:

1. Por medio de la técnica de serigrafía y sinterizado en aire fue posible formar una película gruesa de ZnCdS con CdS a partir de polvos de ZnS y CdCl₂. A una temperatura de sinterizado del orden de 300 °C se formaron partículas, del orden de 100 nm, de Zn_{0,05} Cd_{0,95}S por una reacción de

intercambio de iones seguida por una reacción de estado sólido. Las propiedades estructurales y opto-electrónicas de la película dependen de la composición de la película, ambiente de sinterizado y temperatura de sinterizado. [Narváez y Sebastian, 1996]

2. Fue posible formar una estructura fotosensible de ZnCdS con CdS por medio de serigrafía y sinterizado de polvos de ZnS y CdCl₂ en una atmósfera de argón. A una temperatura de sinterizado del orden de 300 °C se formó una fase de Zn_{0.277} Cd_{0.723} S por una reacción de intercambio de iones seguida de una reacción de estado sólido. Como se dijo en 1 las propiedades que se obtienen dependen de ciertos parámetros ya mencionados. La influencia de estos parámetros en las características en la oscuridad y fotocorriente de la estructura ZnCdS con CdS, ya sea sinterizada en aire o en argón, se explica tomando en consideración la presencia de centros aceptores profundos relacionados con las vacancias de Cd y Zn y niveles de donador superficiales debido a vacancias de S en las películas. Las características de la fotocorriente están influenciadas por una pobre cristalinidad y una composición de fases coexistiendo en las películas a baja temperatura de sinterizado. [Sebastian y Narváez, 1996]

3. Se formaron películas de CdS por una nueva técnica de transporte de vapor químico, llamada transporte de vapor químico por gas. El transporte fue llevado a cabo usando una película de CdS impresa por serigrafía, conteniendo CdCl₂ como fundente. Se obtuvieron tres tipos de películas a lo largo del tubo: a) CdS intrínseco, a una distancia de entre 13 y 16 cm de la fuente y en la dirección del flujo del gas, b) CdCl₂, a una distancia entre los 16 y 20 cm de distancia en la dirección del flujo del gas y c) n-CdS a una distancia entre 20 y 21 cm de distancia de la fuente en dirección del flujo del gas. Las películas intrínsecas exhibieron una alta fotosensibilidad en comparación con el ZnCdS (dos órdenes de magnitud) y las películas extrínsecas mostraron una conductividad en la oscuridad del orden de 10 (ohm cm)⁻¹. Ambas películas (de CdS) presentaron estructura hexagonal, GREENOCKITE, con una orientación preferencial a lo largo de (002) para el n-CdS. [Sebastian et al, 1996]

4.2 APLICACIONES

Debido a los resultados obtenidos en el estudio de los materiales mencionados, así como de sus propiedades, son inmediatas las aplicaciones que se proponen:

4.2.1 FOTODETECTOR (ZnCdS-AIRE)

Las películas de ZnCdS obtenidas por serigrafía y sinterizadas en aire a una temperatura de 400 °C presentan la mejor fotocorriente, comparadas con las sinterizadas a temperaturas menores o mayores, lo cual se puede observar en la figura 3.4.1, esto las hace una promesa para el desarrollo de fotodetectores de bajo costo hechos por serigrafía. Los fotodetectores tendrían un buen comportamiento en la región VIS-NIR del espectro. Para incrementar el rango espectral se propone formar una estructura fotodetectora tipo sandwich, por serigrafía, con los siguientes componentes Ag/ZnS/ZCS/CdS/Ag.

4.2.2 CELDAS SOLARES (CdS)

La transmitancia óptica de la película extrínseca de CdS en la región del espectro de 350 a 2500 nm, presentada en la figura 3.11.3, es del orden del 80 % arriba del ancho de banda, lo cual la hace adecuada para su aplicación como la capa ventana en una celda solar.

4.3 CONCLUSIONES Y TRABAJOS A FUTURO

- La técnica de serigrafía para el desarrollo de películas gruesas semiconductoras policristalinas de bajo costo es una buena alternativa en el desarrollo de dispositivos que requieran de estos materiales.

- Tanto la temperatura como la atmósfera de sinterizado son parámetros importantes en las propiedades ópticas y electrónicas de las películas de ZnCdS elaboradas por serigrafía. Estos parámetros propician las reacciones químicas determinantes para la formación de un semiconductor con buenas propiedades ópticas y/o electrónicas, para su futuro uso en la fabricación de algún dispositivo.

- Con la nueva técnica de depósito de películas (CVTG) es posible depositar películas delgadas con muy buena transmitancia y de distintos tipos de conductividad, las cuales ya no necesitan tratamiento térmico. Además, con esta nueva técnica de depósito se abre una amplia gama de posibilidades en la fabricación de películas de diferentes compuestos, ya que el tipo de depósito es también relevante en las propiedades de las películas. Esta técnica puede también funcionar como una alternativa de calcogenización de aleaciones o metales por evaporación térmica en vacío o calcogenización con gases tóxicos como el H₂S.

Bajo esta misma línea de investigación se tiene planeado el desarrollo de un fotodetector como el mencionado en el apartado 4.2.1, el cual tiene la estructura Ag/ZnS/ZCS/CdS/Ag. También se están empezando a realizar proyectos tendientes a usar el equipo de CVTG para selenización y telurización en películas semiconductoras con el propósito de crear materiales extrínsecos para ser usados como estructuras fotovoltaicas

BIBLIOGRAFÍA

- Ashcroft N. W., Mermin N. D., SOLID STATE PHYSICS, Holt-Saunders International Edition 1976.
- Basol B. M., *Solar Cells* 23 (1988) 69.
- Bilodeau S., Campbell D., MacCrone R. K. and Nettel S. J., *Phys. Rev. B* 37 (1988) 3275.
- Blakemore J.S., SOLID STATE PHYSICS, Cambridge University Press 1985.
- Campos J., PROPIEDADES OPTOELECTRÓNICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdS DEPOSITADAS QUÍMICAMENTE, Tesis de Maestría 1993.
- Croitoru N. and Jakobson S. S., *Thin Solid Films*, 56 (1979) L5.
- Cullity B. D., ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION, Addison-Wesley 1967.
- Das S. K., *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 29 (1993) 277.
- Ewing G. W., INSTRUMENTAL METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS, Mc Graw Hill 1976.
- Fairchild Corporation, SEMICONDUCTOR & INTEGRATED CIRCUITS FABRICATION TECHNIQUES, Reston Publishing Company Inc. 1979.
- Ferendeci A. M., PHYSICAL FOUNDATIONS OF SOLID STATE AND ELECTRON DEVICES, Mc Graw Hill, 1991.
- Fu S.L., Wu T. S. and Houng M. P. *Solar Ener. Mater.*, 12 (1985) 309.
- Gordillo G., *Solar Energy Mater.* 13 (1986) 37.
- Ibach H., Lüth H., SOLID STATE PHYSICS, AN INTRODUCTION TO THEORY AND EXPERIMENT, Springer-Verlag 1993.
- Ikegami S., *Solar Cells* 23 (1988) 69.
- Jayakrishnan R., Kumar S. R. and Pandey R. K., *Semicond. Sci. Technol* 9 (1994) 97.
- Kazmerski L.L., POLICRISTALINE AND AMORPHOUS THIN FILM AND DEVICES, Academic Press 1980.
- Kim H.S., Im H.B. and Moon J.T., *Thin Solid Films* 214 (1992) 207.
- Kittel C., INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS, John Wiley & Sons Inc. 1976.
- Kolhe S., Kulkarni S. K. and Nigavekar A. S., *Solar Ener. Mater.* 10 (1984) 47.
- Kubát M., POWER SEMICONDUCTORS, Springer-Verlag 1984.
- Lee K.M., Dang le Si and Watkins G.D., *Solid State Commun.* 35 (1980) 527.
- Leighton W. H. , *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 5011.
- Martil I., Gonzalez-Diaz G. and Sanchez-Quesada F., *Solar Ener. Mater.* 12 (1985) 345.

- Mckelvey J.P., FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO Y DE SEMICONDUCTORES, Editorial Limusa 1987.
- Nakayama N., Matsumoto H., Nakano A., Ikegami S., Uda H. and Yamashita T., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 19 (1980) 703.
- Nakayama N., Matsumoto H., Yamaguchi K., Ikegami S. and Hioki Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 15 (1976) 2281.
- Narváez J. and Sebastian P.J., *Materials & Manufacturing Processes*, 11(1996)
- Norian K. H. and Edington J. W. , *Thin Solid Films* 75 (1981) 35.
- Ocampo M., DESARROLLO DE MATERIALES OPTOELECTRÓNICOS EN FORMA DE PELÍCULAS DELGADAS POR EL MÉTODO DE IMPURIFICACIÓN IN-SITU Y SERIGRAFÍA 1995.
- Partain L. D., Sullivan G. J. and Birchenal C. E., *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 551.
- Pávlov P.V., Jojlov A.J., FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO, Editorial Mir 1987.
- Pierret R. F., FUNDAMENTOS DE SEMICONDUCTORES, Addison-Wesley Iberoamericana 1994.
- Sánchez A., Sebastian P.J. y Gomezdaza O., *Semiconductor Science & Technology*, 10 (1995) 87.
- Sebastian P.J., *Appl. Phys. Lett.* 62(1993) 2956.
- Sebastian P. J., Fernández A. M. and Sánchez A., *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 39 (1995) 55.
- Sebastian P.J. and Hu H., *Advanced Mater. Opt. Electron.*, 4 (1994) 407.
- Sebastian P.J. and Narváez J., *Thin Solid Films*, 287 (1996) 130.
- Sebastian P.J., Narváez J. and Sánchez A., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 29 (1996) 1356.
- Sze S.M., PHYSICS OF SEMICONDUCTOR DEVICES, Ed. Willey 1981.
- Torres J. and Gordillo G., *Thin Solid Films*, 207 (1992) 231.
- Vojdani S., Sharifinai A. and Doroudian M., *Electron. Lett.*, 9 (1973) 128.