3 Desarrollo Experimental

3.1 Elaboración de películas

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

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

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

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



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

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

3.1.1 Preparación de películas de CdS

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

- 1. 31ml de H₂O (agua desionizada)
- 2. 4ml de Cd(NO₃)₂ + 4H₂O 0.1M
- 3. 5ml de glicina (NH₂CH₂COOH) 0.1M
- 4. 2ml de buffer pH₁₁[NH₄OH/NH₄Cl] (agente amortiguador [12])
- 5. 5ml de Tiourea 1M NH₂CSNH₂
- 6. 13ml de H₂O (c.b.p. 60 ml)

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





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

3.1.2 Preparación de películas de CuS

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

- 1. 31ml de H₂O
- 2. 2ml CuNO₃ 0.1M
- 3. 2ml Ba(OH)₂ 0.01M
- 4. 2ml Trietanolamina 1M (agente regulador de pH)
- 5. 4ml de Tiourea 1M
- 6. 19ml de H₂O (c.b.p. 60ml)

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

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

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



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

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



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

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

3.1.3 Preparación de películas de PbS

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

- 1. 5ml acetato de plomo (CH₂COO)₂Pb, 0.5M
- 2. 5ml hidróxido de Sodio NaOH, 2M
- 3. 6ml Tiourea, 1M
- 4. 2ml Trietanolamina 1M
- 5. 82ml H₂O (c.b.p. 100ml)

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



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

3.2 Composición química

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

3.2.1 Espectroscopia electrónica de rayos X

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

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

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

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



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

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





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

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

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

3.1

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

Los rayos X utilizados fueron procedentes de una fuente de Mg K_{α} (1253.6 KeV), el límite de penetración de la muestra es de 1-10µm.

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

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

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

El equipo utilizado para hacer las mediciones tiene las siguientes características: marca Perkin-Elmer, modelo PHI5100, fuente de rayos X Al/Mg, se utilizó ánodo de Mg, energía: 1253.6 eV – 0, potencia: 300W de 15kV, atmósfera de vacío: $5x10^{-9}$ tor. La erosión se hace por medio de atómos de Ar.

3.3 Propiedades ópticas

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

3.3.1 Microscopia de Fuerza Atómica

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

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



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

3.3.2 Espectrofotometría

En un laboratorio de óptica es posible observar la descomposición de la luz blanca en un barrido de luces de colores que se observan en el arcoíris (rojo, naranja, amarillo, verde, azul, violeta) y también es posible ver que ciertas lámparas emiten luz que se descompone en unas cuantas franjas de distintos colores al pasar por un prisma de cristal, las cuales no son continuas. Esas franjas son llamadas "espectros" y esos espectros son llamados de emisión y son característicos de cada elemento. Se pueden encontrar lámparas de argón, neón, sodio, potasio, etc.

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

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

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

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

3.3.3 Cálculo de brecha de energía prohibida

Un haz de luz monocromática puede interactuar con una superficie de la siguiente manera, un haz incidente, con ángulo de incidencia θ_1 respecto a la normal de la superficie, viaja a través de un medio (puede ser el aire o el vacío) llega a la superficie de un material y parte de la onda electromagnética rebota (se refleja) y otra parte atraviesa el material (otro medio). El haz reflejado regresa con cierto ángulo θ_2 respecto a la normal de la superficie plana (puede ser el caso una

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



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

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

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

$$N_1k_0sen\theta_1 = N_2k_0sen\theta_2$$

3.2

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

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

43

3.3

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

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

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

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

3.4

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

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

3.5

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

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

3.6

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

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

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

3.7

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

3.3.4 Índice de refracción (*N*) y espesor (*t*)

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

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

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

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

Donde n_{λ} es el índice de refracción para una longitud de onda (λ) del haz incidente. Si se obtiene experimentalmente el ángulo θ_{B} , se obtiene el índice de refracción n_{λ} para dicha longitud de onda λ [17].

3.3.5 Fotoluminiscencia

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

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

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

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



Figura 3.10. Dispersión espontánea Raman.

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

3.3.6 Foto-respuesta

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

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

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

47



Figura 3.11. Diagrama para la medición de fotocorriente en una película.

3.4 Resistencia Eléctrica en función de la Temperatura.

Para hacer una estimación del comportamiento de la resistencia eléctrica en función de la temperatura, se utilizó la técnica llamada de dos puntas. La cual consiste en tomar los extremos de un óhmetro y colocarlos en dos puntos distintos de la muestra para conocer su resistencia. Por otra parte, existe la técnica de cuatro puntos, la cual tiene la ventaja de dar una mejor respuesta en la medición. Ya que permite obtener la resistencia del material filtrando las resistencias presentes en las conexiones. La temperatura se monitorea con un termopar colocado sobre la película, todas las lecturas son capturadas en un computador que realiza los cálculos necesarios sobre los parámetros medidos.

3.4.1 Técnica de medición de resistencia eléctrica a cuatro puntos.

La técnica consiste en utilizar una fuente de voltaje que alimente al material a medir, sobre éste circuito se coloca un amperímetro que monitorea la corriente. Además, se coloca un voltímetro para monitorear la diferencia de potencial entre los dos nodos del material. En dicho circuito intervienen las resistencias ocasionadas por los puentes que conectan al amperímetro con el material, como el alambre que va del material a la fuente de voltaje, además están presentes los potenciales de contacto que se producen en la conexión del voltímetro con la muestra y las resistencias de los conductores que comunican al voltímetro con la muestra. Lo anterior se explica esquemáticamente en la figura 3.12.



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

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

V

$$^{+} = V_1 + I^+ R - V_2$$

3.8

Donde *V*₁ y *V*₂ son los potenciales de contacto. Para la resistencia de los cables de conexión no existe caída de potencial ya que se espera que la corriente *I* no circule a través de ellos (si no es el caso, es necesario incrementar la resistencia entre la muestra y el voltímetro). Por otro lado, si se invierte el sentido de la corriente, polarizando la fuente en otro sentido, se obtiene la ecuación:

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

49

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

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

De donde

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

3.11

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



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