

4 Resultados

A continuación se presentarán los resultados obtenidos de la caracterización de la composición química, estructura y propiedades físicas de los recubrimientos de CdS, CuS y PbS.

Las películas que se caracterizaron en todos los procesos se elaboraron con las siguientes condiciones:

- CdS, la reacción se realizó a baño María a 70°C durante 10 minutos,
- CuS, la reacción se realizó a baño María a 50°C durante 20 minutos y se recibió TT a 200°C durante 20 minutos, se repitió el proceso para depositar una segunda capa.
- PbS, la reacción se realizó a baño María a 75°C durante 5 minutos.

A partir de aquí, las películas se nombrarán sólo con su fórmula química.

4.1 Espectroscopia electrónica de rayos X (XPS)

En figura 4.1 se presenta el espectro electrónico de rayos X, donde se observan los picos de los elementos de los cuales está compuesta la muestra. Se tienen los siguientes elementos: Cadmio Cd, Oxígeno O, azufre S, Carbono C, y Silicio Si. Los elementos importantes que debemos identificar son el Azufre S y el Cadmio Cd, que corresponden al CdS. La existencia de los demás elementos se debe: el Silicio Si es por el sustrato de vidrio, ya que la película se analizó con todo y sustrato; el Carbono C se debe a la posible contaminación de la muestra debido al contacto físico con personas; el oxígeno por posibles óxidos producidos en la muestra.

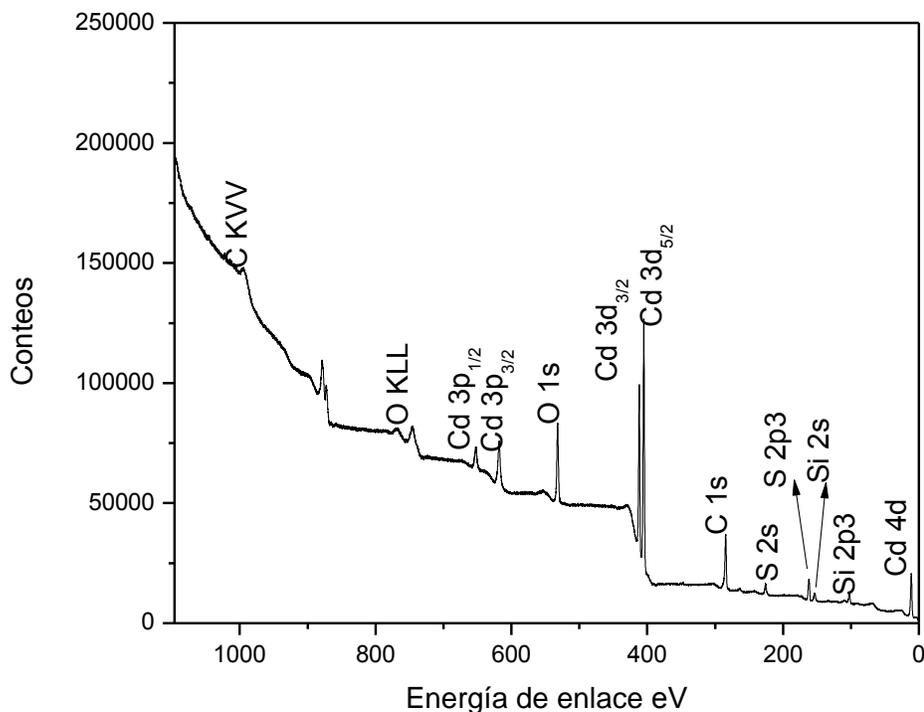


Figura 4.1. Espectro electrónico de rayos X de la película de CdS.

En la figura 4.1 se observa un pico de Cd 3d_{5/2} con energía de enlace de 405eV, el cual indica la presencia de Cadmio formando Sulfuro de Cadmio CdS [19]. Además, el pico de Azufre S 2p₃ contiene a los picos S 2p_{1/2} con energía de

enlace 162.1eV y el pico S 2p_{3/2} con energía de enlace de 161.8eV. Este último, es el correspondiente a la formación de Sulfuro [19]. Por lo que podemos concluir la formación de Sulfuro de Cadmio CdS en la película.

En la figura 4.2 se observa el espectro electrónico de la película de CuS. La presencia de carbono, oxígeno, etc., se debe a lo mencionado anteriormente para la muestra de CdS. La presencia de nitrógeno se debe al nitrato de cobre, sin reaccionar, remanente.

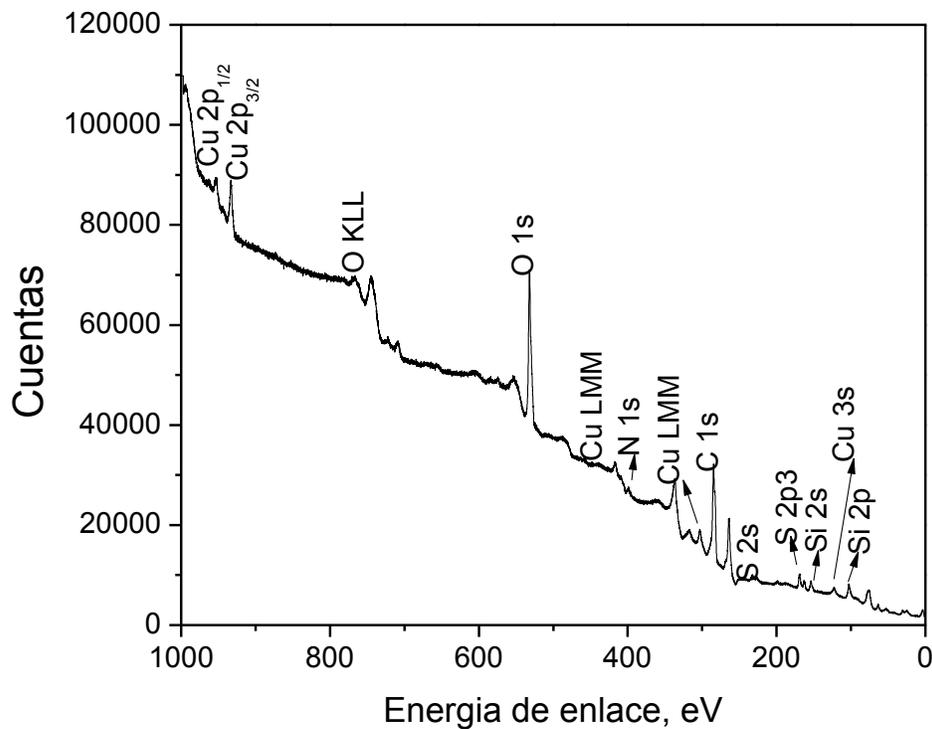


Figura 4.4.2. Espectro electrónico de rayos X de la película de CuS.

Al igual que en la muestra anterior, se encontró el pico de azufre S 2p₃ donde S 2p_{3/2} tiene la energía de enlace de 163eV que indica la formación de Sulfuros [19], además el pico Cu 2p_{3/2} con energía de enlace 933.5eV refiere la formación de Sulfuro de Cobre CuS [19]. Por lo que podemos concluir la formación de CuS.

Por último, en la figura 4.3 se observa el espectro electrónico de rayos X cuyos elementos detectados son: Plomo Pb, Oxígeno O, Sodio Na, Carbono C, Azufre S y Silicio S. los elementos de importancia detectados son el Azufre S y el

Plomo Pb, quienes se encuentran en la muestra de PbS. Los demás elementos aparecen por las mismas razones que los casos anteriores. La presencia del Sodio se debe a la utilización de Hidróxido de Sodio NaOH en la preparación de la película, así que son residuos que quedaron atrapados en ella o formando sulfatos de Sodio.

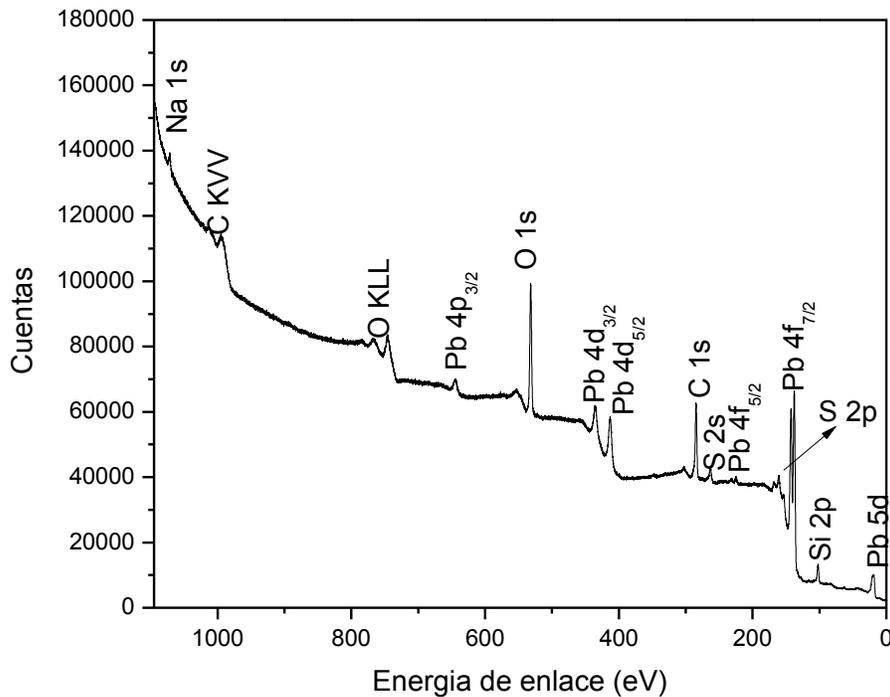


Figura 4.3. Espectro electrónico de rayos X de la película de PbS.

Es preciso observar que, el pico S 2p corresponde a los picos característicos del azufre, el pico S 2p_{3/2} tiene una energía de enlace de 161.6eV por lo que hay formación de sulfuros [19]. Por otra parte el pico Pb 4f_{7/2} presenta una energía de enlace de 137.7eV lo cual indica que hay formación de Sulfuro de Plomo PbS [20]. Podemos concluir entonces la formación de Sulfuro de Plomo PbS.

4.2 Microscopía de Fuerza Atómica AFM

Las imágenes en AFM, asiste en la caracterización del relieve o contorno de la superficie de muestras sobre áreas específicas y de tamaño pequeño de centenas de nanómetros a decenas de micras.

Para la visualización de las imágenes se hizo uso del software WSxM 4.0 Develop 7.1- Image Browser [21], y realizar la estimación de la rugosidad de la superficie.

En la figura 4.4 a), se puede observar el relieve correspondiente a la película de PbS y en la figura 4.4 b) un corte transversal del relieve, donde se observan los picos y valles que lo componen. Se eligió un corte que incluyese un pico alto el cual corresponde a un conglomerado o crecimiento muy pronunciado.

Se hizo un barrido en un área de $9 \times 9 \mu\text{m}$ donde se estimó una rugosidad media estándar $\text{RMS} = 7.1851 \text{ nm}$. Estos valores indican una superficie lisa con poca formación de conglomerados.

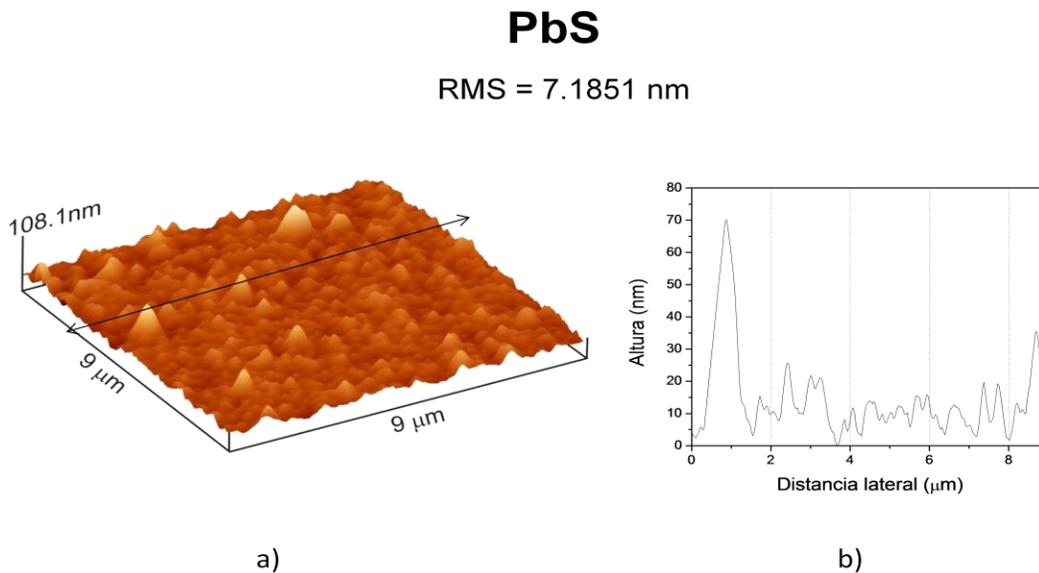


Figura 4.4. a) Imagen de la superficie de la película de PbS, b) perfil de rugosidad de la superficie tomado al centro de la imagen.

En la figura 4.5 se observa el relieve de la película de CdS y el corte transversal del relieve que incluye al grano formado en la película. La rugosidad media estándar calculada es de $RMS=2.3628\text{nm}$, se puede notar que se trata de una superficie extremadamente lisa y cuya rugosidad es más pequeña que la de la muestra anterior, los granos son menos comunes. La magnificación del área explorada fue de $9 \times 9 \mu\text{m}$ y la altura máxima alcanzada es de 70nm .

CdS

$RMS = 2.3628 \text{ nm}$

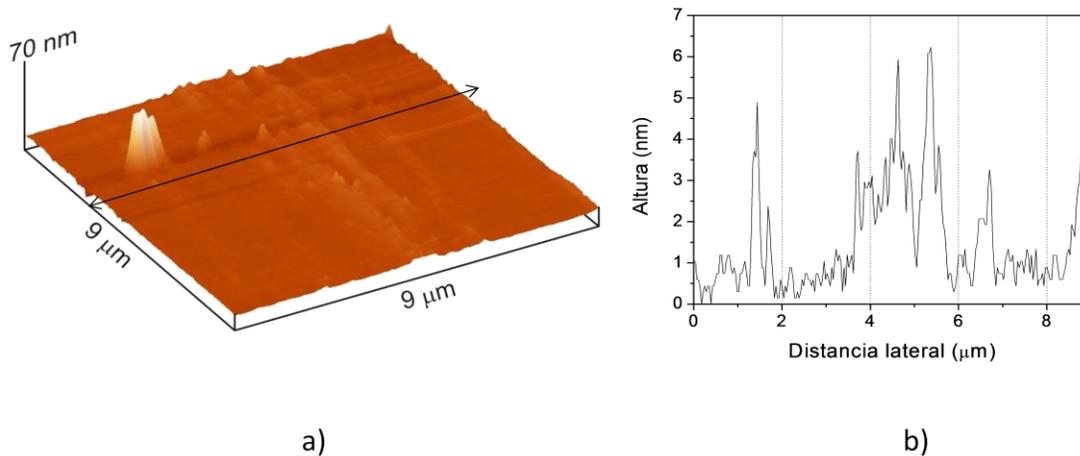
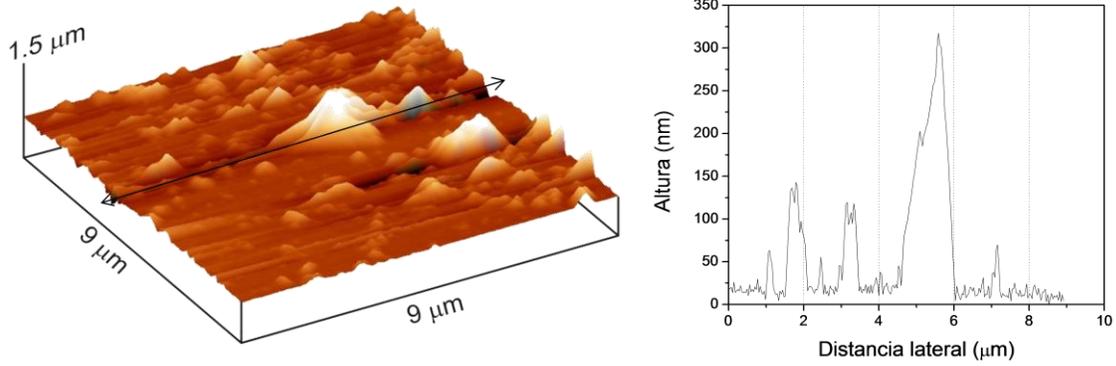


Figura 4.5. a) Imagen de la superficie de la película de CdS, b) perfil de rugosidad tomado al centro de la imagen.

En la figura 4.6 se observa la imagen de AFM de la película de CuS. Además, se tiene un área de observación de $9 \times 9 \mu\text{m}$ y presenta un corte transversal sobre una región irregular cuya rugosidad media estándar es $RMS=82.5\text{nm}$, muy parecida al valor para CdS, por lo cual se puede considerar una superficie lisa. Puede observarse una gran cantidad de conglomerados e irregularidades en la superficie, debido a que el proceso fue más lento la formación de dichos granos es más frecuente.

CuS



RMS = 8.25 nm

Figura 4.6. a) Imagen AFM de película CuS, b) vista lateral del relieve y valor de la rugosidad Media Estándar.

Tabla III. Rugosidad Media Estándar

Muestra	Rugosidad Media Estándar RMS (nm)
CuS	8.25
CdS	2.3628
PbS	7.1851

4.3 Resistencia en función de la Temperatura

A continuación, se muestran las gráficas correspondientes a la medición de resistencia en función de la temperatura de las películas semiconductoras CuS y PbS respectivamente.

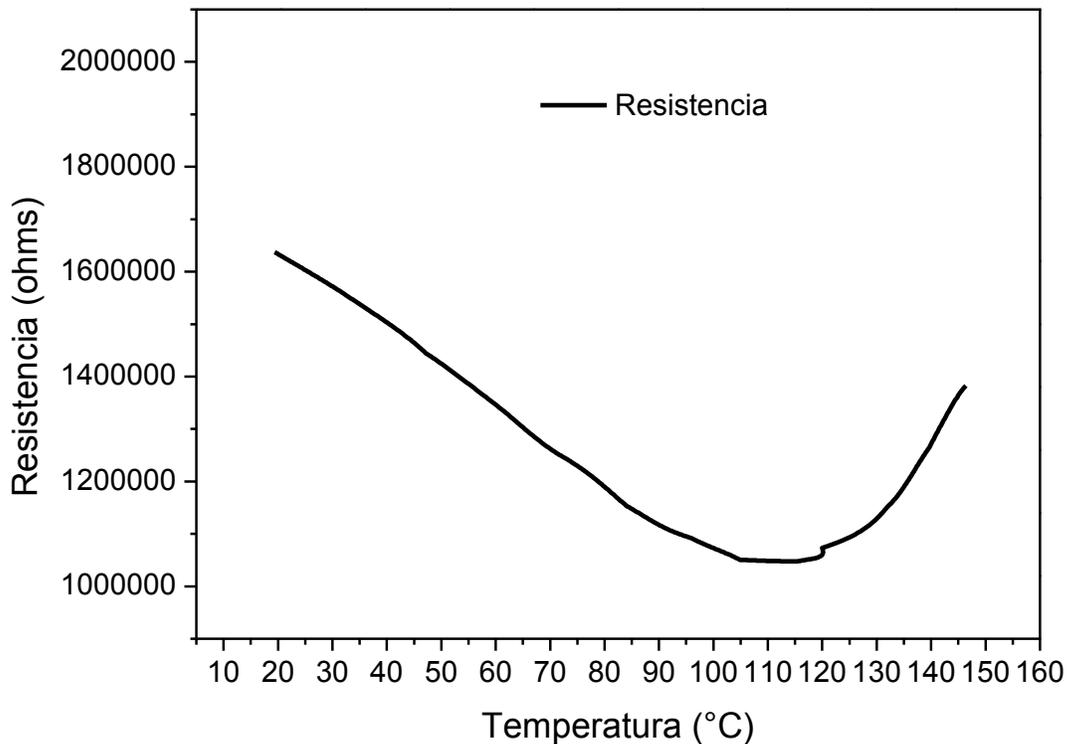


Figura 4.7. Resistencia en función de la temperatura de la película de CuS.

Se puede observar en la figura 4.7 el comportamiento semiconductor de la resistencia, puesto que cae conforme aumenta la temperatura. Además llega a un punto crítico o de transición a metal, justo a los 112.09 °C con una resistencia de 1.047MΩ para temperaturas más altas, la resistencia aumenta conforme aumenta la temperatura presentando el comportamiento metálico debido a la transición de semiconductor a conductor que ha sufrido para entonces.

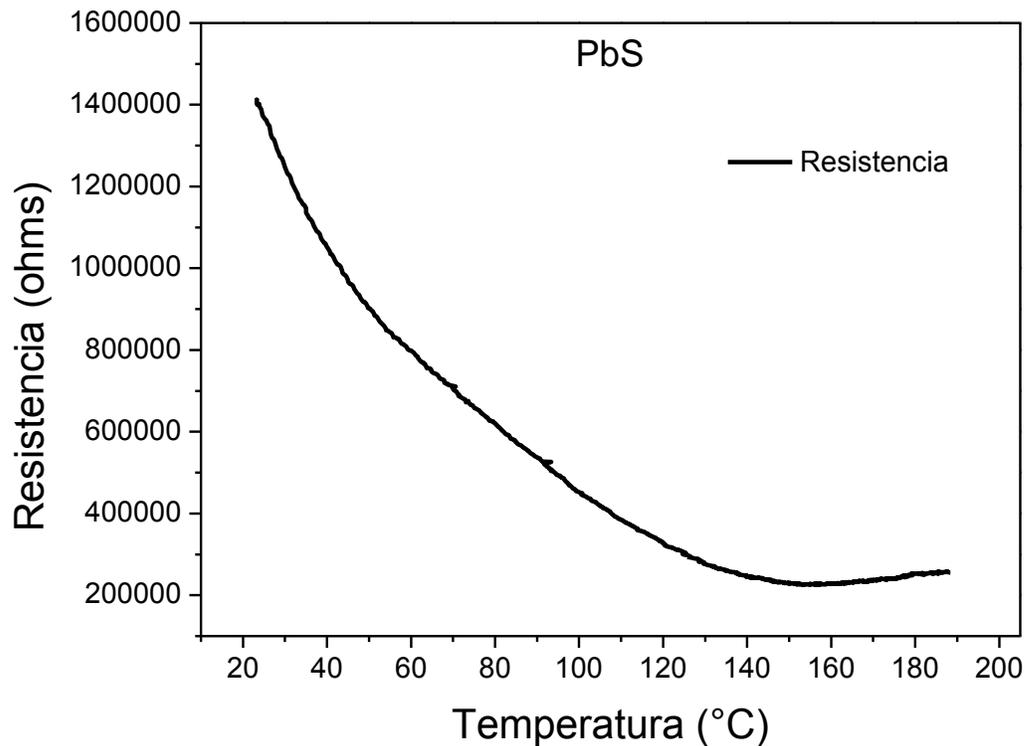


Figura 4.8. Resistencia en función de la temperatura de la película de PbS.

Se puede notar, en la gráfica superior, el comportamiento semiconductor del PbS, su punto de transición a metal, el cual se dio a 153°C con resistencia de 225,520 Ω.

Este comportamiento corresponde con el descrito por la teoría en la ecuación 1.1.32 donde sólo hace falta dejarla expresada en términos de la resistencia sabiendo que la resistividad va como el inverso de la conductividad y que la resistencia está familiarizada con la resistividad por un factor debido a la geometría del material, área transversal y longitud como

$$R = \frac{L}{A} e^{\frac{E_b}{2kT} - a}$$

Donde E_b es la energía de banda prohibida, k es la constante de Boltzmann y a una constante. La expresión nos dice que la resistencia cae exponencialmente con la temperatura lo cual se observa en las gráficas.

No fue posible medir la película de CdS debido a su alta resistencia. Era necesario utilizar un lock-in, así que no fue posible con el arreglo montado medir su resistencia.

En el análisis de resistencia contra temperatura, es posible notar el comportamiento semiconductor de las muestras. La resistencia mínima alcanzada en la muestra de CuS se presentó a los 112° C y fue de 1.047180 MΩ. A continuación está la gráfica de resistencia contra temperatura del CuS donde se da el ajuste lineal entre los 24.0°C y 90.0° C (figura 4.9).

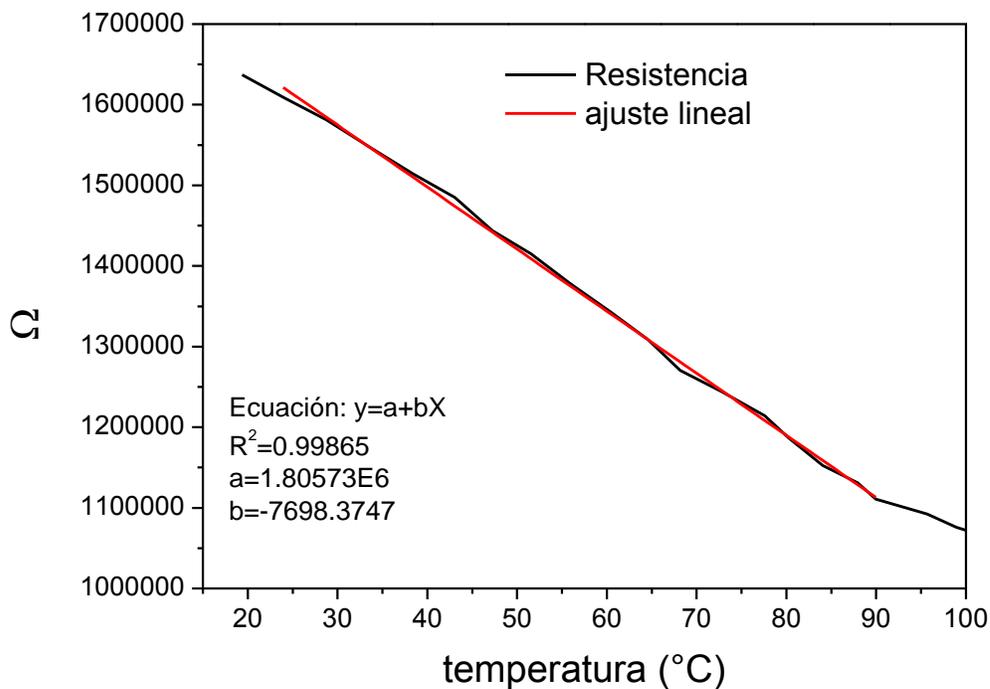


Figura 4.9. Ajuste lineal de la Resistencia en función de la Temperatura de la película de CuS.

Además, se obtuvo el ajuste para la película de PbS, la cual no fue tan lineal, por lo que se ajustó a un polinomio de cuarto grado, ver figura 4.10. La muestra alcanzó su resistencia eléctrica mínima a los 154.97° C siendo de 225,540 Ω.

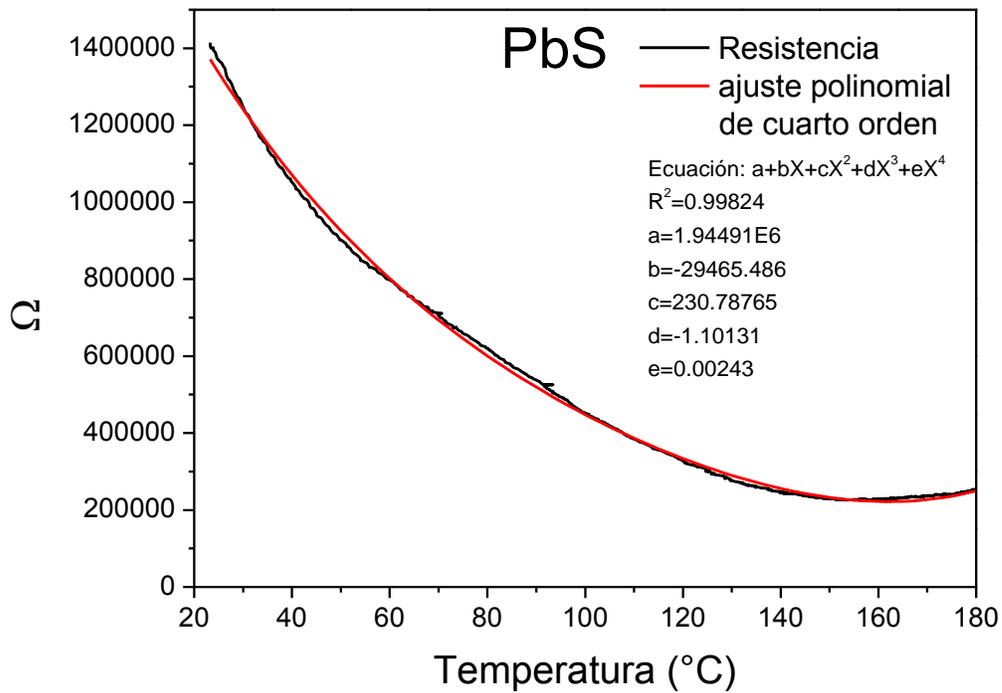


Figura 4.10. Ajuste a polinomio de cuarto grado al comportamiento de la Resistencia eléctrica Vs Temperatura de la película de PbS.

4.4 Espectros de transmisión y reflexión de las películas CuS, CdS y PbS.

Es necesario dejar claro que en la espectroscopia las mediciones van del UV cercano (200-400nm) al IR cercano (0.78-1.1 μ m) [22], aunque las mediciones se hicieron en el rango de 250 al 820nm aproximadamente. A continuación, se muestra en la figura 4.11 el espectro de transmisión de las películas CdS, CuS y PbS. Y en la figura 4.12 se muestran los espectros de reflexión.

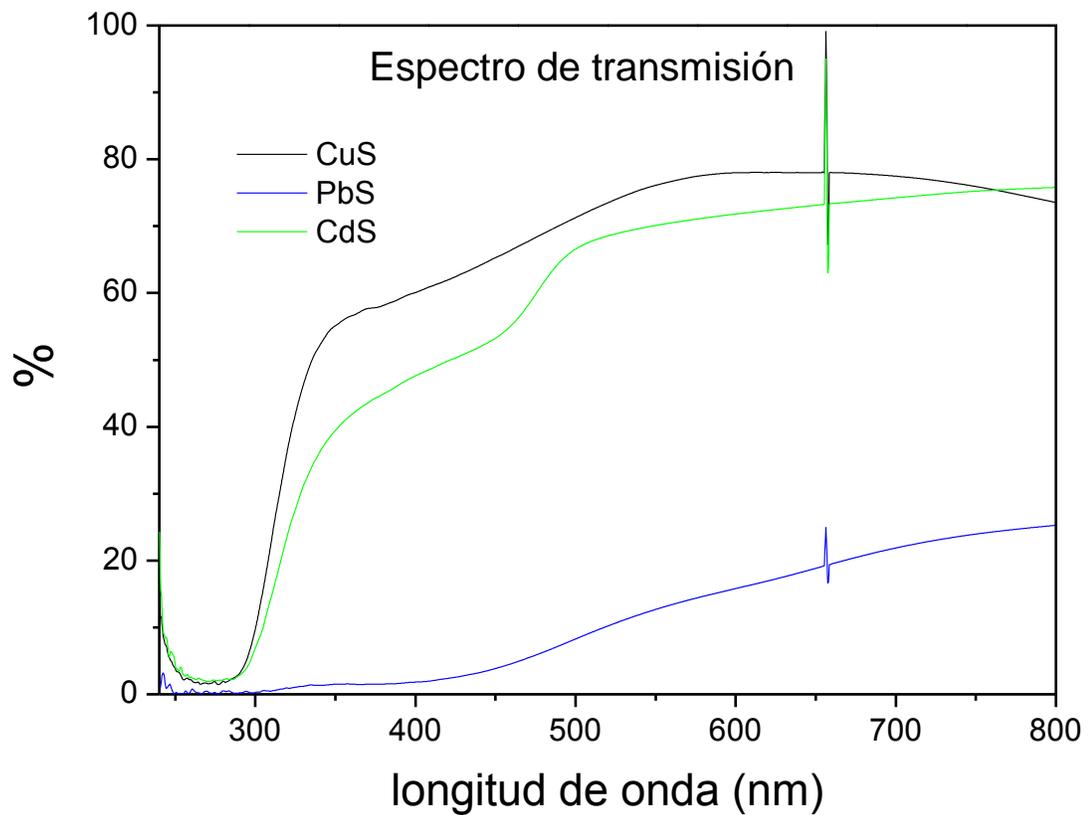


Figura 4.11. Espectro de transmisión de las películas CdS, PbS, y CuS.

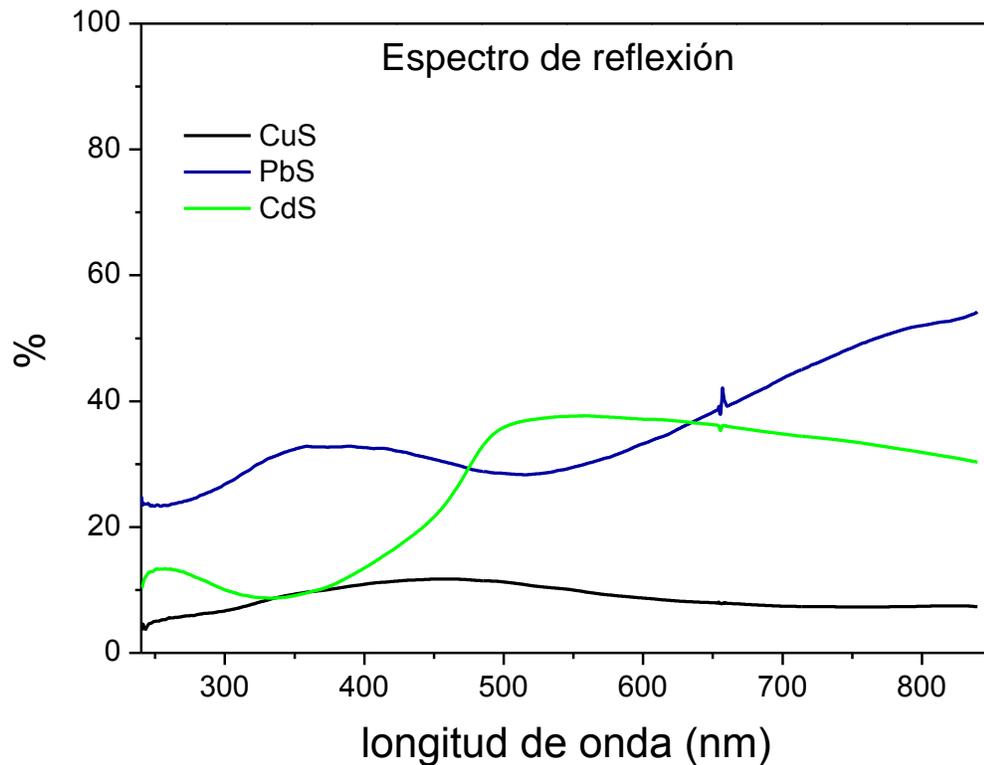


Figura 4.12. Espectros de reflexión de las películas CuS, PbS y CdS.

Es posible observar en la figura 4.11 que la película más transparente es la de CuS ya que transmite más que las demás. Después le sigue la de CdS, y por último la de PbS.

Por otro lado, la película más reflexiva es la de PbS, que sólo es superada por la de CdS en un rango pequeño. Siendo así la de CuS la menos reflexiva. Además comparando ambos espectros, se observa que la absorción en la película de CuS es máxima para frecuencias altas. Algo similar ocurre con la película de CdS. Sin embargo, para el PbS la absorción es la mayor de los tres casos y disminuye en frecuencias bajas, por lo que se puede decir que absorbe más hacia el infrarrojo.

4.4.1 Estimación de la banda de energía prohibida directa e indirecta

Con ayuda de la relación de Tauc (ecuación 3.7) fue posible la obtención de las brechas de energía prohibida para las películas de CuS y CdS, la del PbS no se puede obtener con esta técnica, ya que su brecha se encuentra en el infrarrojo y ocupa de otro método.

Además, como el CuS cuenta con bandas tanto directas como indirectas, también fue posible obtener las brechas de energía prohibida por transición indirecta del CuS. En las siguientes figuras se presentan sólo las gráficas que muestran el proceso seguido para obtener el valor de E_b de las películas, pero más adelante se presenta una tabla donde se indica el valor promediado entre varias muestras tomadas para la estimación.

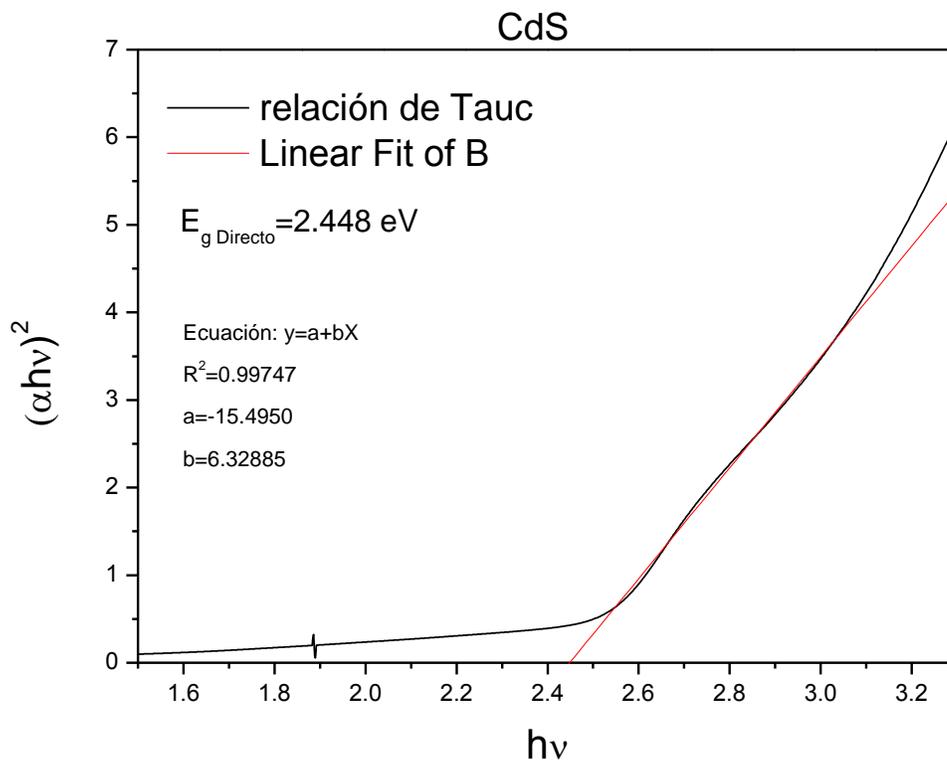


Figura 4.13. Relación de Tauc y estimación de la banda de energía prohibida directa

$E_{g \text{ directo}}$ de la película de CdS.

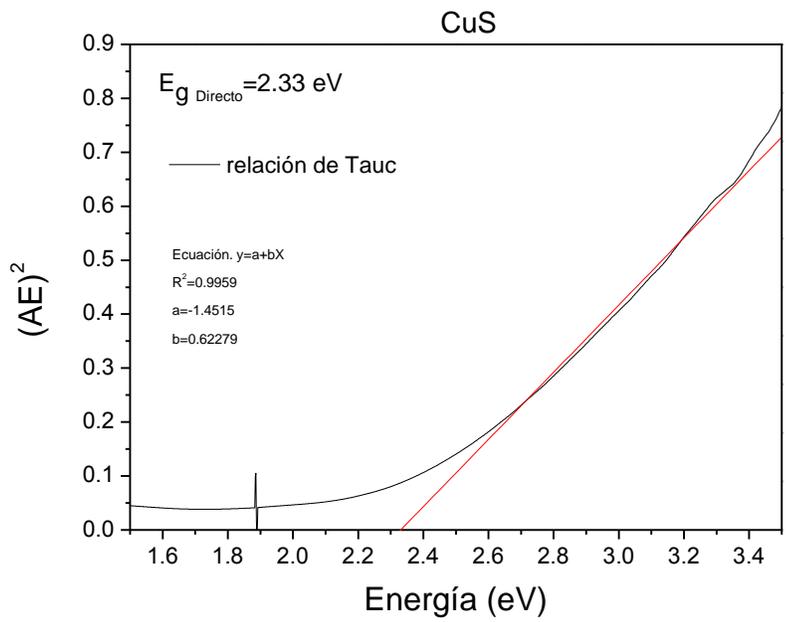


Figura 4.14. Relación de Tauc y estimación de $E_{g \text{ Directo}}$ de la película de CuS.

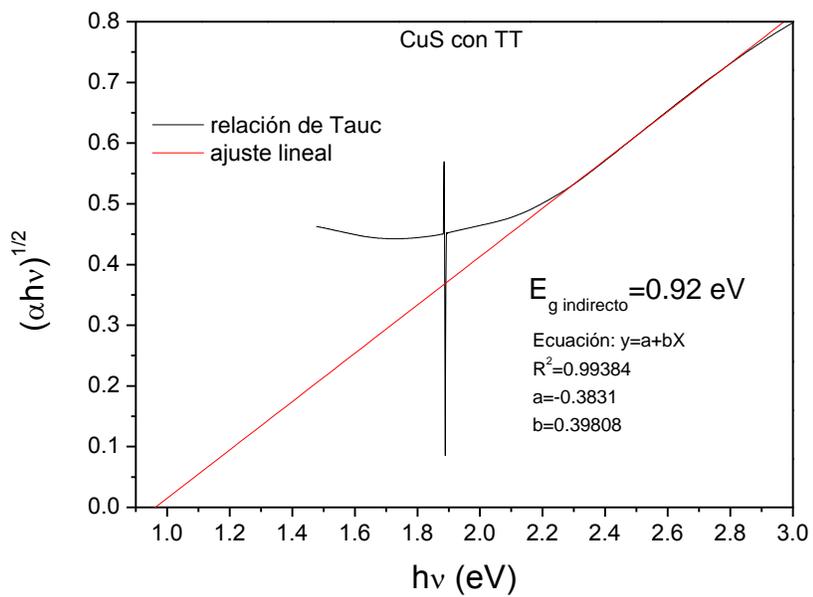


Figura 4.15. Relación de Tauc y estimación de $E_{g \text{ indirecto}}$ de la película de CuS.

Tabla IV E_g directo promedio
de la película de CdS

CdS	E_g Directo (eV)
1	2.448
2	2.435
3	2.451
4	2.451
promedio	2.446

Tabla V E_g directo promedio
de la película de CuS

CuS	E_g Directo (eV)
1	2.3448
2	2.355
3	2.3723
promedio	2.3573

Tabla VI E_g indirecto promedio
de la película de CuS

CuS	E_g indirecto (eV)
1	1.112
2	0.974
3	0.92
promedio	1.002

Los valores de las brechas de energía prohibida mostrados en la tabla, corresponden con los registrados en la literatura ^[23,16]. La brecha de energía prohibida para el CuS se incrementó debido a que se hizo una doble capa.

4.4.2 Índice de refracción en función de la longitud de onda

Con ayuda de la ecuación 3.5 y los espectros de reflexión obtenidos, es posible calcular el comportamiento de los índices de refracción para cada longitud de onda. Adelante se muestran los índices de refracción en función de la longitud de onda para las películas CuS y CdS.

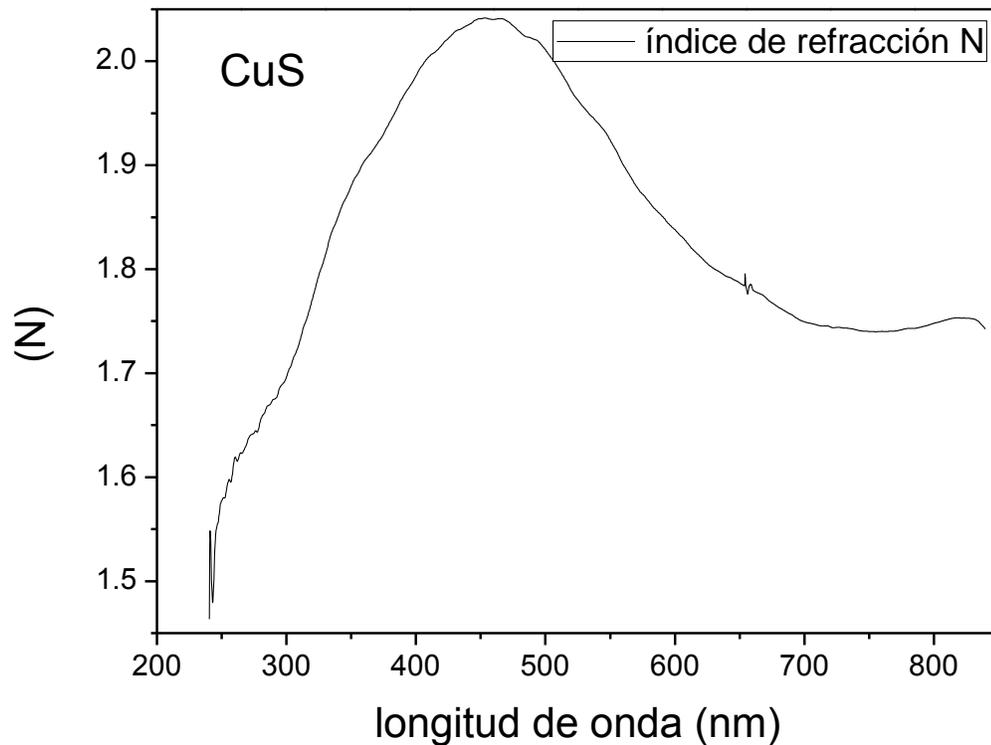


Figura 4.16. Índice de refracción en función de la longitud de onda de la película CuS.

En la figura 4.17, se puede observar el comportamiento del índice de refracción en función de la longitud de onda para la película de CuS. El índice N varía desde 1.5 hasta 2.05 en las longitudes de onda del visible.

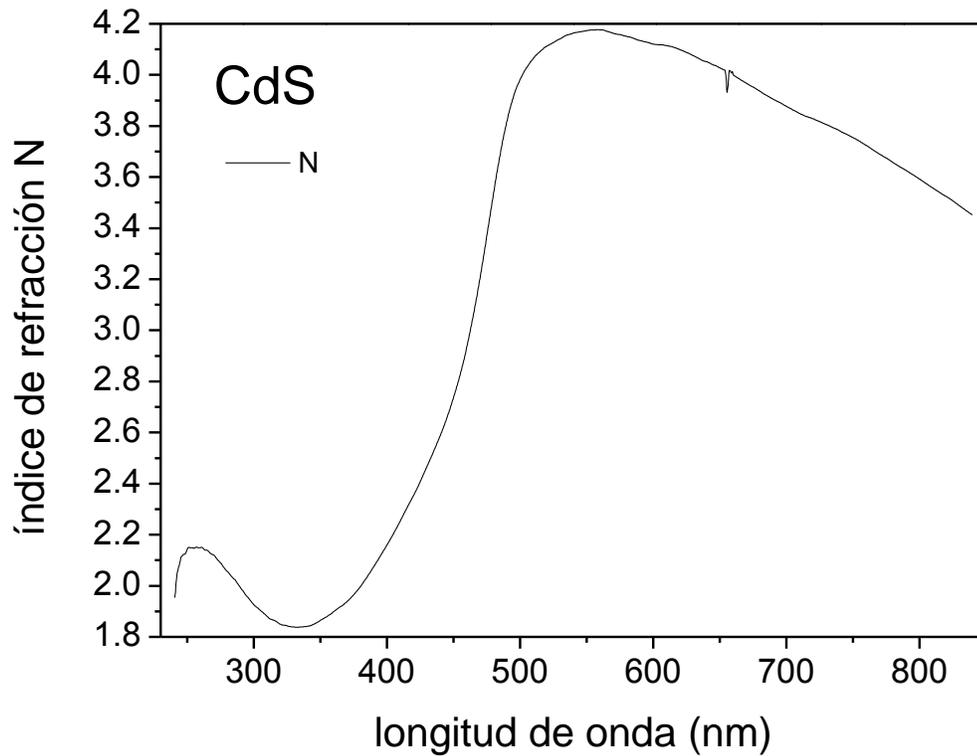


Figura 4.17. Índice de refracción Vs longitud de onda de la película de CdS.

Mientras tanto, en la figura 4.18 se observa el comportamiento del índice de refracción con respecto a la longitud de onda para la película de CdS. Donde se puede notar que está acotada entre los valores de 1.5 y 4.3 en las longitudes de onda del visible.

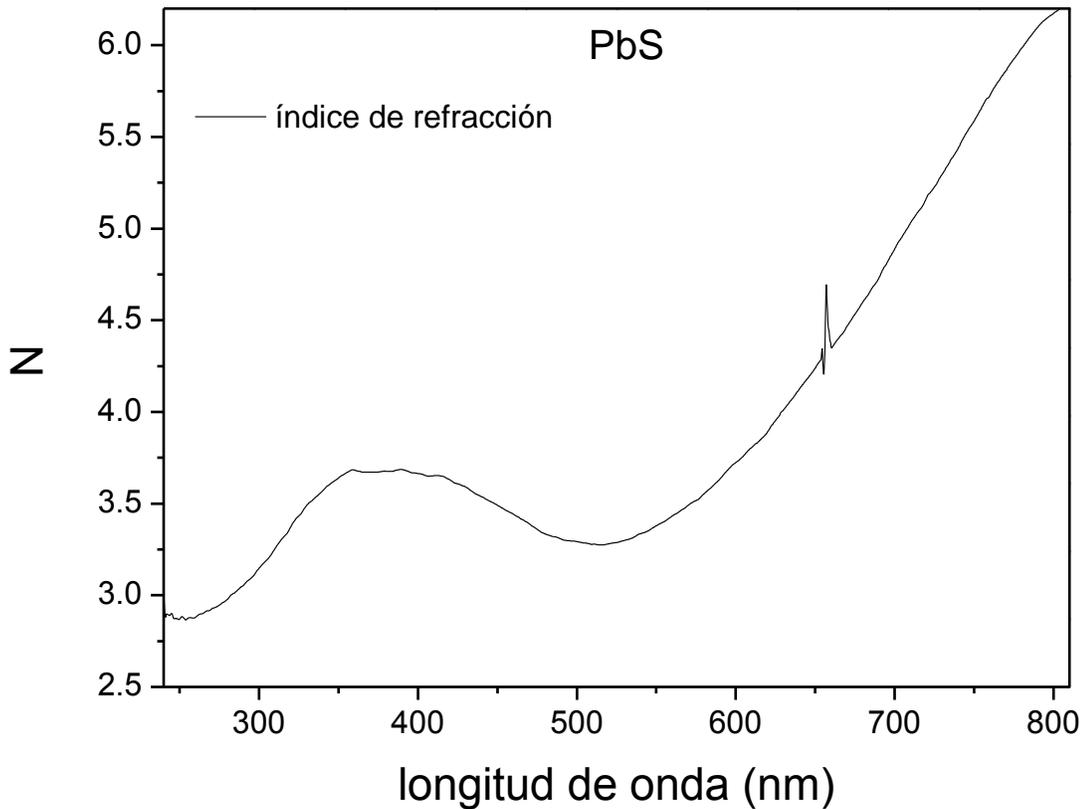


Figura 4.18. Índice de refracción Vs longitud de onda de la película de PbS.

Por último, en la figura 4.18 se observa el comportamiento del índice de refracción en función de la longitud de onda para la película de PbS, el cual está acotado entre los valores de 2.8 y 6.0 en el rango del visible.

4.4.3 Medición del espesor de las películas y obtención del índice de refracción

Con ayuda de un elipsómetro, fue posible hacer un barrido sobre las muestras, el cual presentó una serie de datos que se describen en las tablas siguientes. En las tablas se muestran los valores obtenidos del espesor de cada película y su índice de refracción. Debido al gran coeficiente de reflexión del PbS,

no fue posible realizar dicha medición, por lo que sólo se mostrarán los datos para las películas de CuS y CdS.

Tabla VII. Valores de índice de refracción y espesor de la película de CdS obtenidos por elipsometría.

Índice de Refracción n	Espesor de la película T (nm)
2.2879465	41.2911987
2.276978	41.381424
2.2997947	41.4592857
2.299211	41.5937309
2.314399	41.8414459
2.3231671	40.1607857
2.2137501	45.2983246
2.1728339	44.8951836
2.2476196	44.6821556
2.3162472	43.433876
2.3184586	41.5268478
2.3004971	42.3516197
2.540514	43.3149185
2.2878108	38.8103943
2.2077844	43.6574059
2.3650596	43.2829704
2.4922667	42.5612679
2.5528181	42.2814713
2.487231	42.3573761
2.3258121	37.0611
2.2714283	38.883255
2.3074934	40.128933
2.327853	38.9293785
2.352073	38.9367027
2.2760701	41.9338989
2.2851093	41.1963577
2.3112049	39.3329239
2.2970474	40.2567253
2.3143137	39.3608093
2.3284342	39.905632
2.2634542	43.9404945
2.2712951	42.4289436
2.2946835	43.8493195
2.2956476	43.5824699
2.2773275	43.6110153
2.3024907	40.7403374

De la tabla VII se obtuvieron los valores promedio para el índice de refracción y espesor de la película de CdS dando los siguientes valores $N= 2.31 \pm 0.08$ y $T=41.67 \pm 1.99$.

Tabla VIII. Valores de índice de refracción y espesor de la película de CuS obtenidos por elipsometría.

Índice de refracción N	Espesor de la película T(nm)
1.6166737	47.0052185
1.6165802	46.8403015
1.6162496	46.8905182
1.6150453	46.7858238
1.6151724	46.3895836
1.612257	46.3039131
1.5874125	42.2327957
1.5836616	41.3812561
1.5805348	40.5703735
1.5810741	40.566967
1.5812541	40.3842354
1.5814114	40.240921

De la tabla VIII se obtuvieron los valores promedio para el índice de refracción y espesor de la película de CuS dando los siguientes valores: $N=1.5989 \pm 0.0165$ y $T=43.7993 \text{nm} \pm 2.9507 \text{nm}$.

4.5 Foto-respuesta

La observación realizada se enfocó en la fotocorriente en función del tiempo. La única muestra que presenta dicho comportamiento es la película de CdS. La fotocorriente, en principio, debe aparecer de manera instantánea, puesto los electrones se desplazan rápidamente. Pero al parecer las gráficas nos dicen que existe algo más, pues la respuesta de la corriente que fluye a través de la película cambia exponencialmente con el tiempo y el valor del tiempo está dado en minutos, por lo que es un proceso lento. Ver figura 4.19.

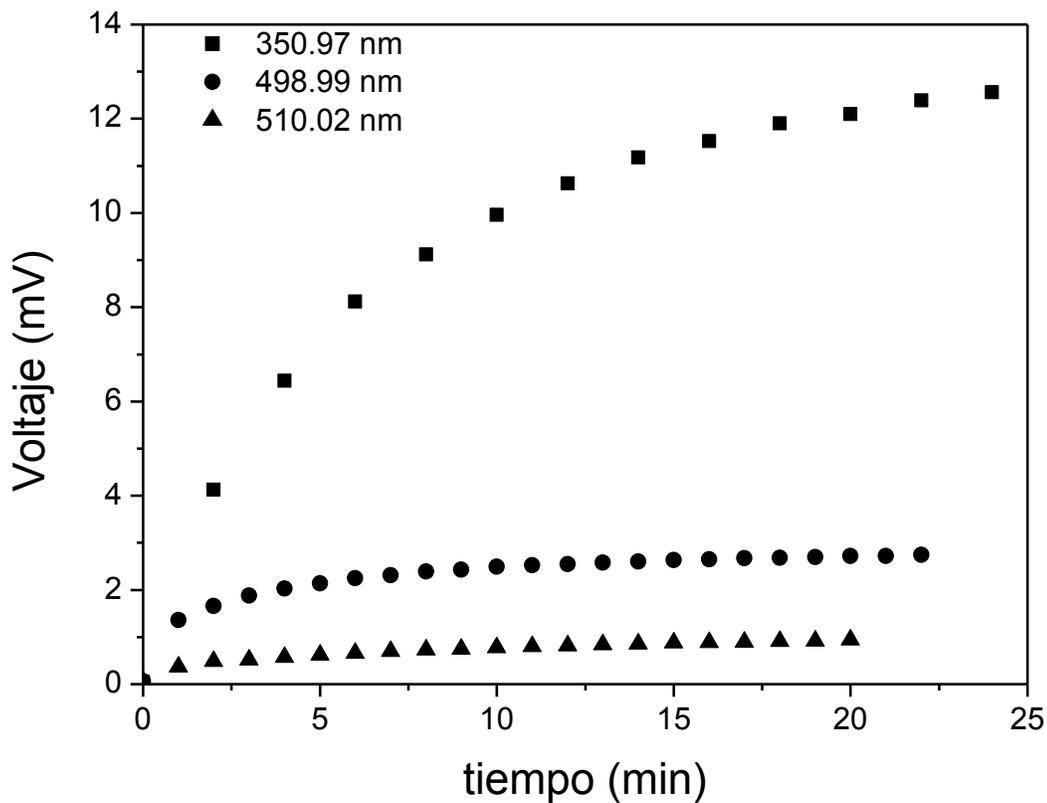


Figura 4.19. Tiempo de respuesta de la fotocorriente.

4.6 Fotoluminiscencia

Para medir la fotoluminiscencia de las películas se hizo un arreglo donde se incidió un haz monocromático de cierta longitud de onda sobre la muestras y se utilizó un detector de emisiones. Para la película de CuS la longitud de onda del laser fue cambiando en intervalos de 20nm para encontrar la frecuencia para la cual surgía una emisión y para el PbS se modificó la longitud de onda del laser en intervalos de 50nm. Esta inspección se hizo en el rango del visible. En ambas películas no se registró ninguna emisión. Con el CdS sucedió lo mismo, no hubo emisión.