

CAPÍTULO 1

En este capítulo se presenta una introducción al trabajo de investigación de tesis para ubicarlo en el contexto de la física de los materiales, también aquí se muestra un esquema del planteamiento del problema consistente en la hipótesis fundamental de la investigación así como del objetivo general y los particulares que se persiguen. Finalmente, en este capítulo se abordan algunos conceptos fundamentales que es conveniente tener presentes para sustentar la aportación de este trabajo presentada en el capítulo de resultados.

INTRODUCCIÓN

La inmensa mayoría de los dispositivos tecnológicos avanzados fabricados en la actualidad por cualquier rama de la industria electrónica, mecánica, óptica, energía, transporte, deporte, etc., requieren en algún momento de su construcción, de la síntesis y el apilamiento sucesivo de pequeñas rodajas de materiales sólidos de espesores inferiores a una micra, 10^{-3} mm, que denominamos películas o capas delgadas. Por su extrema delgadez y fragilidad estas películas no se suelen emplear aisladas, sino que se hallan soportadas sobre otros sólidos de mayor grosor y distintas propiedades físicas o químicas que denominamos sustratos ver Figura 1.

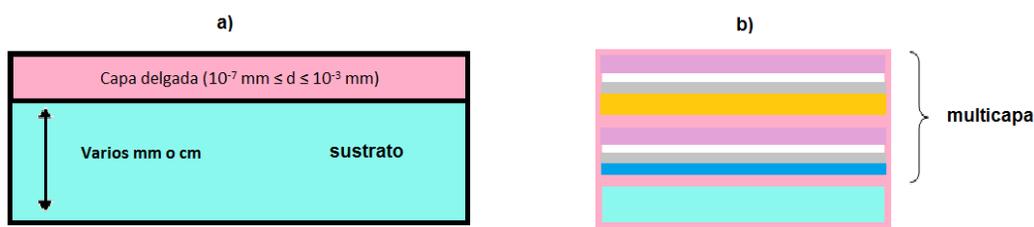


Figura1 Esquemas (a)de una capa delgada recubriendo un sustratocon indicación de los grosores relativos entre la película y el sustrato y(b)de un sistema multicapa estratificado.

En términos generales las películas delgadas se emplean con dos finalidades: la más simple, optimizar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que recubren o incluso dotarlos de nuevas propiedades. En este caso, nos solemos referir a las

películas delgadas con el término “recubrimiento”. La segunda aplicación general es la fabricación de dispositivos con propiedades físico-químicas específicas y singulares, que guardan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, que se comporta aquí como un mero soporte físico. Para este segundo tipo de aplicación no se emplean capas sencillas, sino sistemas multicapas estratificadas. Ver Figura 1b).

Para que una película delgada cumpla con su cometido, ya sea empleada como recubrimiento o formando parte de una multicapa estratificada, es necesario que la misma tenga perfectamente definidas, entre otras, las siguientes características:

- a) Su grosor, que podrá variar desde una sola capa de átomos (10^{-7} mm) hasta varias micras (10^{-3} mm).
- b) Su composición química con estequiometrias que pueden ser muy complejas y control de impurezas que en los casos más exigentes pueden llegar a ser de una parte en varios millones.
- c) Su estructura cristalina o amorfa, mono o policristalina, polimorfismo y microestructura cristalina, tamaño de los cristalitos, orientación, textura, etc.

Estas características composicionales y estructurales determinarán las propiedades de cada capa y por ende del conjunto, como por ejemplo:

- b-c.i) Su naturaleza eléctrica (conductor, aislante, semiconductor).
- b-c.ii) Su comportamiento frente a la luz (transparente, refractante, absorbente).
- b-c.iii) Su comportamiento mecánico (duro, blando, frágil, tenaz).
- b-c.iv) Su comportamiento magnético (ferromagnético, antiferromagnético, paramagnético).
- b-c.v) Su comportamiento químico (reactivo, inerte, catalítico, sensor, biocompatible, biácida), etc.

Como consecuencia del poco grosor de las películas y de las exigencias anteriores, se precisan para su fabricación reactores y técnicas especiales que se hallan en continua evolución y progreso dado el interés de la industria por desarrollar dispositivos mejorados, aumentar su producción y abaratar su precio. Igualmente, se necesitan

instrumentos y técnicas de caracterización muy sofisticados para lograr la determinación precisa de las propiedades requeridas.

En este trabajo nos proponemos contribuir al establecimiento de una nueva formulación química para producir películas delgadas de sulfuro de plomo (PbS), a partir de procesos químicos sencillos conocidos como la técnica de depósito por baño químico.

En este proceso se utiliza una fuente de ion metálico plomo (fuente metálica), un agente complejante, un búfer para elevar el pH del baño químico y se utiliza Tiourea como fuente de ion azufre.

1.1. HIPÓTESIS

Es posible encontrar formulaciones cada vez más sencillas para sintetizar ciertos materiales estratégicos para aplicaciones optoelectrónicas como es el caso del sulfuro de plomo en películas delgadas; utilizando a la vez técnicas baratas y de grandes ventajas como el depósito mediante baño químico (CBD, por sus siglas en inglés Chemical Bath Deposition). Posteriormente, estos materiales se pueden modular o modificar, así como medir sus propiedades mediante algunas técnicas formales de caracterización.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. *Objetivo General*

Obtener de una nueva formulación química para crecer películas delgadas policristalinas de sulfuro de plomo para mejorar el tiempo de elaboración y reducir los contaminantes.

1.2.2. *Objetivos Específicos*

- (a) Conocer y ensayar al menos un proceso estable, previamente reportado para crecer películas delgadas policristalinas de sulfuro de plomo.
- (b) Crear un proceso nuevo que se puede basar en modificaciones a procesos anteriores, buscándole ventajas de sencillez y diferencia en las propiedades materiales

- (c) Obtener las características físicas y químicas estos materiales en forma de películas utilizando las Técnicas:
- (i) Composición Química: Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)
 - (ii) Propiedades Ópticas: Espectroscopia UV-vis.
 - (iii) Estructura: Difracción de Rayos X (XRD).
 - (iv) Morfología: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

1.3. CONCEPTOS BÁSICOS

1.3.1. Tipos de Materiales

Los materiales semiconductores son aquellos cuyos valores de resistividad eléctrica se encuentran entre los presentados por los aislantes y los conductores [1]. La resistividad eléctrica ρ es una propiedad intrínseca del material semiconductor cuyos valores están en el rango $10^{-4} \leq \rho \leq 10^{10} (\Omega \cdot \text{cm})$, mientras que los aislantes presentan $\rho \geq 10^{10}$, y los conductores $\rho \leq 10^{-4}$.

En su mayoría los materiales semiconductores en condiciones atmosféricas son sólidos. Los átomos que se encuentran constituyendo el semiconductor tienden a formar enlaces covalentes entre sí, tienen altos puntos de fusión y no son solubles en solventes ordinarios.

Los materiales semiconductores pueden ser cristalinos o amorfos. Un semiconductor cristalino es aquel que presenta un arreglo estructural ordenado de átomos en el espacio, mientras que un semiconductor amorfo lo presenta desordenado. Los semiconductores amorfos en comparación con los cristalinos, tienen características eléctricas que se consideran inferiores, debido al mismo arreglo desordenado que presentan.

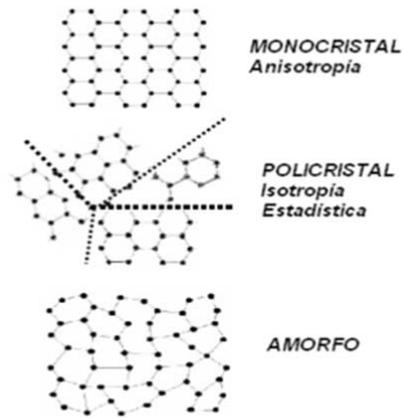


Figura 2. En esta figura se muestran materiales mono-cristalinos, poli-cristalinos y amorfos

Para el presente trabajo es de suma importancia que los materiales usados tengan una estructura

Ordenada, que permita los procesos de fotoconducción.

1.3.2. Teoría de bandas

Primero explicaremos la estructura de bandas para un mejor entendimiento de la presencia de la fotoconducción en los materiales semiconductores.

Un material semiconductor como consecuencia de la cuantización de la energía, se representa mediante un modelo conocido teoría de bandas. La teoría de bandas consta a grosso modo de la banda de valencia que se encuentra llena de electrones, y esta a su vez se está separada de la banda de conducción (vacía de electrones). Ambas bandas están separadas por la banda de energías prohibidas o gap, Eg. Esta estructura de bandas es igual a la de un material aislante, solo que difiere de la de un material semiconductor en que el gap es más amplio en el material aislante. Además en el aislante no hay salto de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, mientras que en el semiconductor sí, por otro lado el material conductor presenta un traslape de estas dos bandas, véase figura 3.

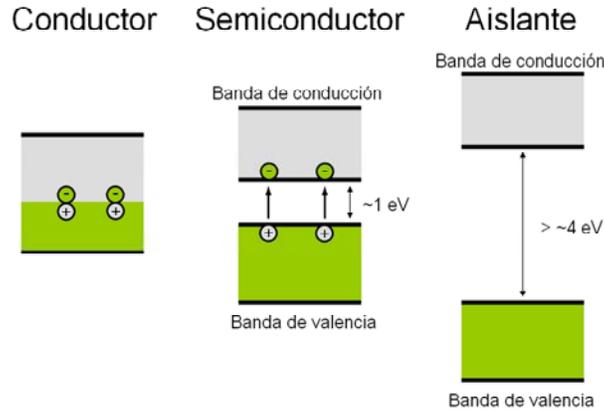


Figura 3. Clasificación de materiales según su Gap o banda de energías prohibidas.

También tenemos que la propiedad de la fotoconducción se produce cuando, al incidir radiación electromagnética sobre un material semiconductor, dará como resultado que los electrones se pasen de la banda de valencia a la banda de conducción, siempre y cuando la energía que conlleva la radiación iguale o supere a la E_g , originándose huecos en la banda de valencia y electrones libres en la banda de conducción (ambos llamados portadores libres). Los electrones dentro de la red atómica del material se van moviendo ocupando los espacios vacíos y así al seguirse dando el paso de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, los portadores libres, irán multiplicándose, generando con lo mismo una corriente eléctrica, cuando adicionalmente se aplica un campo eléctrico al material.

1.4. CLASIFICACIÓN DE MATERIALES SEMICONDUCTORES

Los materiales semiconductores pueden ser clasificados de distintas maneras. A continuación se presentan 4 de estas clasificaciones.

1.4.1. Por el tipo de conducción eléctrica.

Dependiendo del tipo de conducción eléctrica existen dos tipos de materiales semiconductores: semiconductores intrínsecos y semiconductores extrínsecos.

1.4.1.1. *Semiconductores intrínsecos.*

Los semiconductores intrínsecos se caracterizan por ser materiales puros, en los cuales por otros efectos, como el cambio de temperatura, se puede dar un movimiento de electrones en el mismo. Esto se logra en cuanto hay un aumento de temperatura en el material semiconductor, o bien cuando incide radiación lo que produce la liberación de electrones de la red y originándose así los huecos que inmediatamente son ocupados por electrones de enlaces covalentes de átomos vecinos al espacio vacante.

Como resultado final se tienen tantos electrones libres como huecos, los cuales se mueven libremente por el semiconductor. Un ejemplo de un semiconductor intrínseco es el Ge, en donde la unidad estructural repetitiva de este cristal es un átomo de Ge, que tiene 4 electrones de valencia, con los cuales se encuentran formando cuatro enlaces covalentes con otros cuatro átomos de Ge, ver figura 4.

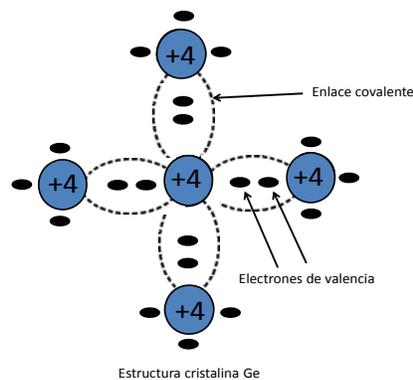


Figura 4. Esquema bidimensional de un semiconductor intrínseco, Ge.

A bajas temperaturas esta unidad se comporta como un aislante, pero a mayor temperatura los átomos de Ge vibran y parte de la vibración adquirida alcanza a los electrones de valencia logrando que rompa el enlace covalente, dejando un espacio vacío, ver figura 5.

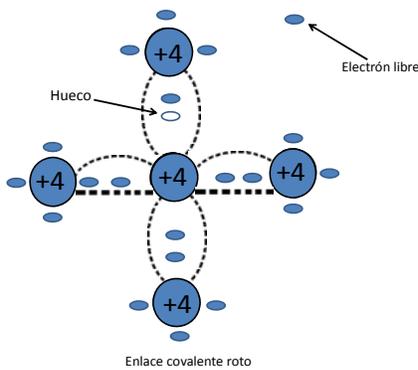


Figura 5. Rompimiento del enlace covalente, dejando un espacio vacío.

1.4.1.2. Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos son los semiconductores dopados. Dopaje se le llama al proceso de adición de impurezas a un semiconductor. Estas impurezas se refieren a átomos de metales diferentes al de la red. Por lo tanto un semiconductor extrínseco se caracteriza por tener impurezas.

Existen dos tipos de semiconductores extrínsecos: tipo-n y tipo-p.

i).- Semiconductor tipo-n

En un Semiconductor tipo-n, el átomo dopante en la estructura del cristal presenta un número de electrones de valencia mayor al que presentan los átomos que conforman la estructura de la red cristalina. Este átomo dopante recibe el nombre de átomo donador. Como ejemplo tenemos al Silicio (Si) dopado con Fosforo (P). El Si presenta 4 átomos de valencia, mientras el P presenta 5, de esta forma se tiene que por cada átomo de P se tiene un electrón libre dentro de la red, el cual se encuentra orbitando alrededor de su átomo, pero que al aumentar la temperatura este se ioniza y se mueve libremente por el cristal, contribuyendo al aumento de la concentración de portadores libres.

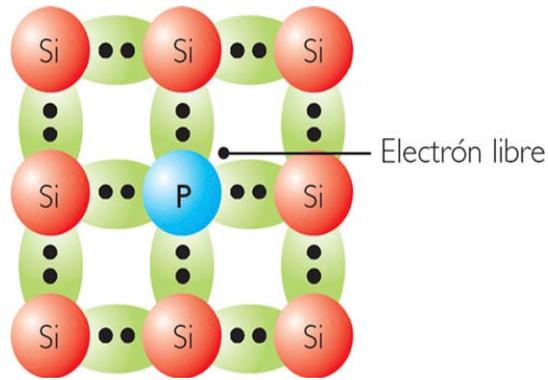


Figura 6. En esta figura se muestra ejemplo de semiconductor tipo-n tenemos al Si dopado con P.

ii).- Semiconductor tipo-p.

En el semiconductor tipo-p, el átomo dopante presenta un número menor de electrones de valencia en comparación al átomo constituyente de la red. Así, se tiene que por cada átomo dopante existe por lo menos un hueco entre los enlaces covalentes, un ejemplo es el Si dopado con Indio (In). El In presenta 3 electrones de valencia, mientras el Si 4. De esta forma el In llega a formar solamente 3 enlaces covalentes, dejando un espacio vacío debido al electrón de valencia faltante. Por lo tanto, por cada átomo de In existe un hueco adicional dentro de la red.

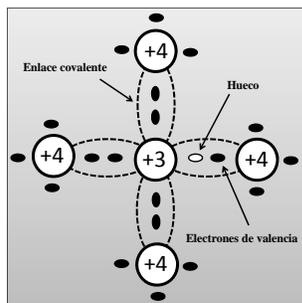


Figura 7. Como ejemplo de semiconductor tipo-p tenemos al Si dopado con In.

1.4.2. Por el número de elementos que lo componen.

Otra forma de clasificar a los materiales semiconductores es por el número de elementos que lo componen. Así tenemos semiconductores constituidos por un solo elemento, los cuales se llaman semiconductores elementales. Como ejemplo tenemos los semiconductores intrínsecos, como el Si, Ge, etc.

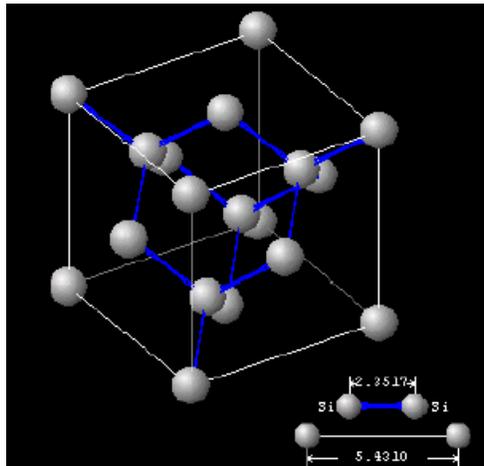
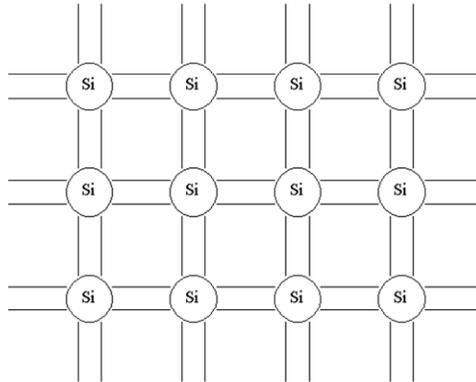


Figura 8. Semiconductores elementales formados por un solo elemento.

Los semiconductores compuestos de dos elementos se denominan semiconductores binarios, y dentro de esto es se encuentran PbS, CdS, ZnS, entre otros. También existen semiconductores compuestos de tres elementos, y se llaman semiconductores ternarios. Ejemplos de estos últimos son el CuInTe, CuInSe, FeTiO₃, etc.

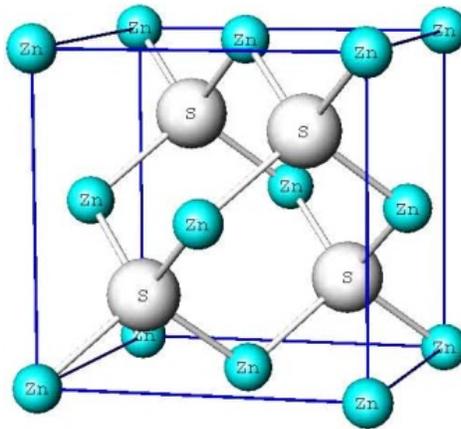


Figura 9. Semiconductor binario formado por dos elementos (ZnS , $E_g = 3.54 \text{ eV}$).

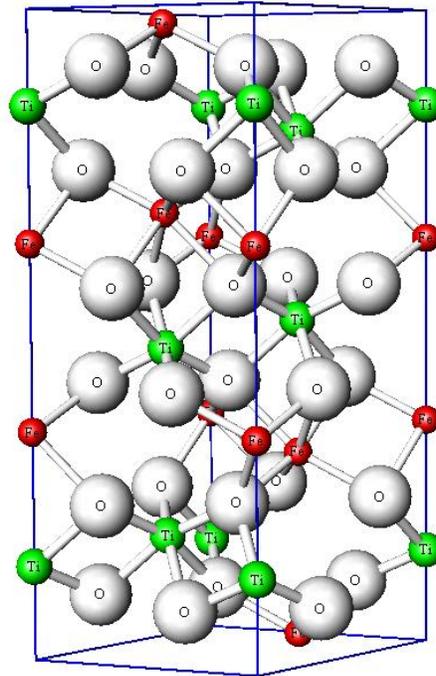


Figura 10. Semiconductores terciarios formados por tres elementos (FeTiO_3 , $E_g = 3.54 \text{ eV}$).

1.4.3. Por el tipo de átomo que los conforman

Los semiconductores pueden ser elaborados por medio de la asociación de dos elementos de los grupos B de la tabla periódica. De esta forma se tienen semiconductores III-V, II-VI y IV-VI. Como ejemplo de semiconductores III-V tenemos al BP, AlSb, GaAs, y otros más; dentro de los semiconductores II-VI existen el ZnS, ZnSe, CdS, HgTe, etc. El PbS queda dentro del grupo IV-VI junto con el PbSe, PbTe y SnTe. También hay semiconductores de elementos individuales, tales son el caso del Si, Ge y α -Sn del grupo IV y el Se y Te del grupo VI. De igual manera existe un semiconductor formado de la asociación de dos elementos del mismo grupo B que es IV-IV, el cual corresponde al SiC. Dependiendo de las proporciones atómicas o estequiométricos todos estos semiconductores pudieran presentar características donadoras (tipo n) o aceptoras (tipo p).

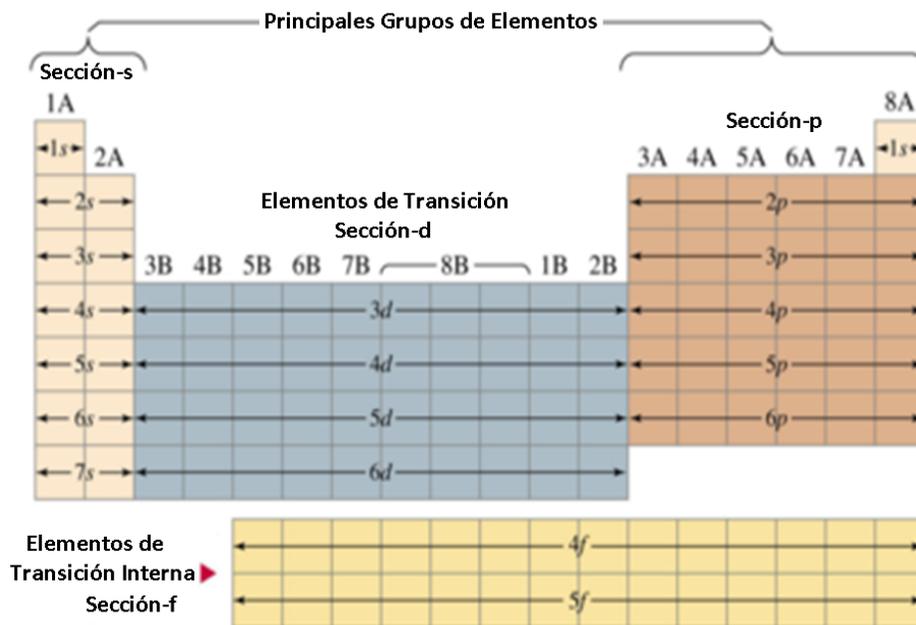


Figura 11. Tabla periódica de Mendeleev dividida en grupos de elementos

1.4.4. Por el valor del E_g

Los semiconductores también se clasifican con base al valor de su gap. Este valor puede llegar a ser desde 0.1 eV hasta 4 eV, por lo cual los semiconductores se clasifican de

gap pequeño y de amplio gap. Semiconductores de gap pequeño se consideran los que tengan valor $0.1 < E_g < 2 \text{ eV}$, y con $4 > E_g > 2 \text{ eV}$ serán los de amplio gap. Hay que tomar en cuenta que con $E_g > 4 \text{ eV}$ ya son considerados aislantes.

1.5. USOS Y APLICACIONES DE LOS MATERIALES SEMICONDUCTORES.

En nuestros días, los materiales semiconductores son de mucha ayuda ya que a partir de ellos se elaboran dispositivos que hacen buen uso de la energía solar. De esta manera, existen distintos tipos de dispositivos dependiendo de las características y la naturaleza del material semiconductor [5].

- 1) Dispositivos que utilizan unión p-n
- 2) Celdas solares
- 3) Diodos
- 4) Fotodetectores

1.5.1. Dispositivos que utilizan unión p-n

En general estos dispositivos cuentan con un principio básico que es semejante en todos, el cual es la unión p-n. Dicha unión es la principal aplicación de los semiconductores y consiste de la unión de un semiconductor tipo p con un semiconductor tipo n.

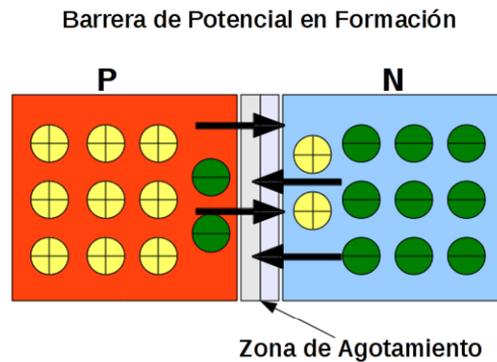


Figura 12. Unión de un semiconductor tipo p con un semiconductor tipo n.

Al haber hueco de un lado y electrones libres del otro lado, ambas partes se compensan saltando estos últimos a la parte tipo-p para llenar los espacios existentes. De esta manera, se adquiere una carga positiva del lado-n y una carga negativa del lado-p, creando un campo eléctrico E . A medida que ambas cargas tanto positiva como negativa, van aumentando a partir de la unión p-n, de igual manera lo va haciendo el campo eléctrico, el cual en determinado momento llega a ser tan grande que este mismo impide que se siga dando el paso de electrones libres hacia los huecos. Finalmente, se tiene una capa vacía de portadores libres alrededor de la unión p-n, la cual dependerá del campo eléctrico generado.

1.5.2. Celdas solares

Un tipo de dispositivo es la celda solar, la cual convierte la energía solar a energía eléctrica. La forma en que funciona es mediante el uso del semiconductor con unión p-n. A este semiconductor se le incide luz solar, la cual provoca el fenómeno de fotodesintegración, consistente en que al igualar o superar la energía de los fotones de la luz a la energía E_g del semiconductor, se da la generación de portadores libres en el espacio con carga, aledaño al espacio vacío de portadores[7].

Estos portadores libres pueden alcanzar la región del campo eléctrico generado en un principio y ser desplazados en el mismo con una fuerza eléctrica F respectiva hacia su lado de carga correspondiente. Si este semiconductor se conecta a una resistencia eléctrica R en particular se producirá una corriente i . Entonces la energía solar habrá sido convertida a energía eléctrica.

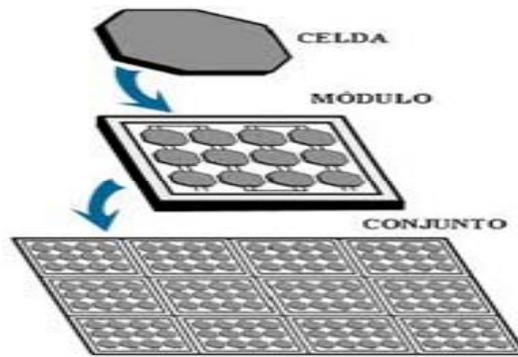


Figura 13. Celdas solares, modulo y panel o conjunto

Las celdas fotoeléctricas más utilizadas son elaboradas de Si, tanto cristalinas como amorfas. Las celdas de Si amorfo se han utilizado en dispositivos de muy baja potencia, como relojes y calculadoras; mientras que las de Si cristalino, en dispositivos de más alta potencia

1.5.3. Diodos

Otro tipo de dispositivo es el diodo también llamado rectificador, el cual también utiliza un semiconductor de unión p-n. Tiene diseño parecido a la celda solar, solo que en vez de conectarse a una resistencia eléctrica en particular, este lo hace a una fuente de voltaje. La composición del diodo debe ser tal que el movimiento de las cargas positivas se pueda dar a través de la unión p-n (paso de corriente eléctrica), por medio del campo eléctrico generado[7].

Los Diodos son utilizados para rectificar corriente, como emisores de luz, multiplicadores de tensión, limitadores de voltaje, compuertas lógicas, etc.

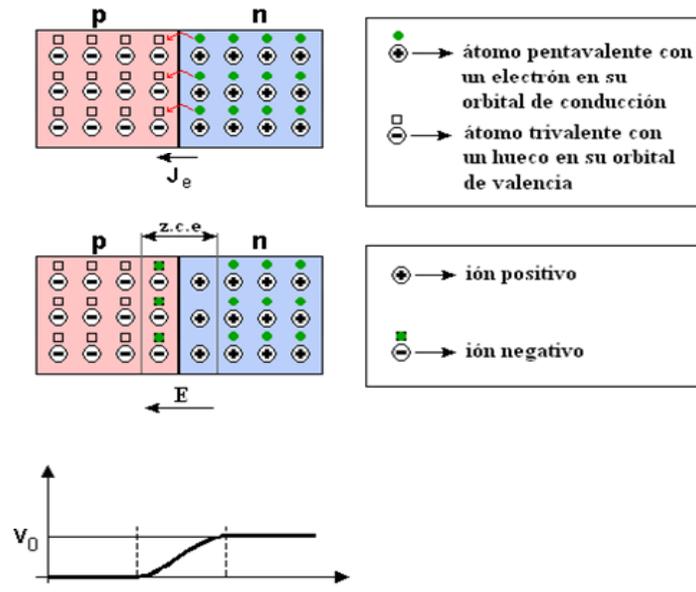


Figura 14. Diodos

1.5.4. Fotodetectores

Los fotodetectores son otro tipo de dispositivos, los cuales captan señales ópticas por medio de procesos electrónicos, y posteriormente estas mismas señales son convertidas a un movimiento eléctrico. Los más comunes son elaborados con PbS, PbSe y PbTe, quienes por tener un gap tan pequeño son convenientes para ser utilizados en fotodetectores de infrarrojo.

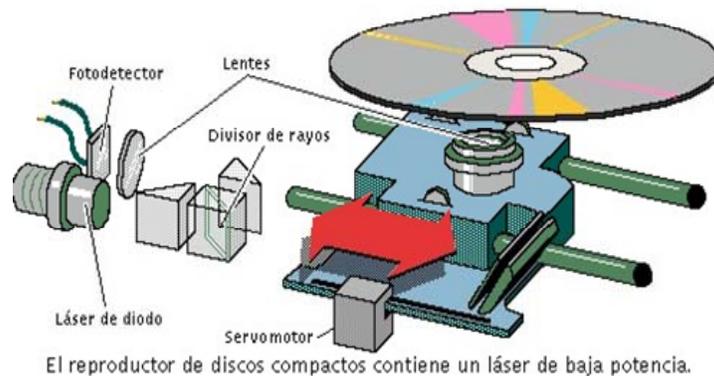


Figura 15. Esquema de un reproductor de discos compactos que contiene un fotodetector.

1.6. MÉTODO DE DEPÓSITO QUÍMICO

El método de depósito químico se diferencia de los demás métodos tanto físicos como químicos, en que la síntesis de películas se lleva a cabo en una solución acuosa. Sin embargo, presenta la desventaja de que el grado de pureza de las películas sintetizadas puede ser más bajo en comparación de los otros métodos, cuyos índices de pureza son más elevados. Además, este es un método sencillo y de bajo costo el cual no requiere un equipo sofisticado y que puede llevarse a cabo en cualquier laboratorio.

El método de depósito químico consiste básicamente en una reacción química ion por ion, controlada mediante la adición de un agente acomplejante. Únicamente se hace uso de un vaso de precipitados, el cual se llama vaso de reacción, dentro del cual se agregan los reactivos necesarios para que se forme la película sobre un sustrato de vidrio. Los reactivos utilizados incluyen la fuente del ion metálico, la fuente de ion sulfuro o Selenuro, la fuente de iones hidroxilo y el agente acomplejante, el cual dependerá del tipo de ion metálico.

Dicho método consiste de cuatro etapas, que son incubación, nucleación, crecimiento y etapa final. Toda película sintetizada por el presente método debe de pasar por estas etapas

En la etapa de incubación todos los reactivos participantes en la solución llegan a un equilibrio térmico. La etapa de nucleación consiste en el recubrimiento de la superficie del substrato de núcleos de hidróxido del metal estudiado, dichos hidróxidos luego son removidos por una capa de sulfuros o seleniuros.

La etapa de crecimiento da pie al aumento en el grosor de la película con la deposición gradual de los iones metálicos y sulfuro o Selenuro, sobre la capa primaria formada en la etapa anterior.

Por último la etapa final indica la detención del crecimiento de la película por la formación de un polvo fino que se deposita sobre la película recién creada que impide que se siga dando la precipitación de los iones metálicos y de sulfuro o Selenuro en la solución.

Es de resaltar la importancia del agente acomplejante en la síntesis de cualquier película delgada semiconductor. El agente acomplejante tiene como función ir depositando los iones metálicos de una manera controlada y constante. Si no se hiciera uso de un agente acomplejante en la síntesis de la película, la precipitación de los iones se daría de una forma acelerada y descontrolada evitando la deposición de la película.

1.7. PROPIEDADES DE LOS MATERIALES SEMICONDUCTORES

Material semiconductor PbS

El PbS en “bulk” (bulto) es un cuerpo obscuro que cristaliza en el sistema cubico, es insoluble en el agua y ácidos diluidos, pero soluble en HCl concentrado. Este compuesto se encuentra como mineral en la naturaleza, recibiendo el nombre de galena. Mientras que el PbS en películas delgadas es policristalino y de color café negruzco y se ha visto que forma agregados o conjuntos de granos, su estructura cristalina es cubica centrada en las caras, con una base de dos átomos.

Las principales propiedades de la película de PbS, tales como el valor del gap y su conductividad, entre otras han sido medidas y algunas se muestran en la tabla 1:

Tabla 1. Algunas propiedades que presenta una película delgada semiconductora de PbS

Gap a temperatura ambiente	0.37 eV
Borde de absorción	3351 nm
Índice de refracción	$3.7 (n = \frac{c}{v})$
Constante dieléctrica estática	1.70
Constante de red	5.936 Å.
Masa molecular del PbS	239.26 u.m.a.
Densidad del compuesto	7.61 g/cm ³
Punto de fusión	1390 K
Conductividad térmica	23 mW/cm.K (300 K)

Aplicaciones del PbS

El PbS ha sido usado en detectores de infrarrojo desde mediados de los 1940's, a raíz de la segunda guerra mundial.

Así como cualquier película delgada semiconductora, las películas de PbS se pueden utilizar en cualquier dispositivo que conlleve la necesidad de transformar energía solar en energía eléctrica. Una de las utilidades que se les puede dar a las películas delgadas de PbS es la de llevar energía eléctrica a las zonas que no cuentan con este servicio.

Por otro lado, debido a que la reacción que da lugar a la formación de películas PbS es fotosensible, o sea que en presencia de luz no se puede depositar eficientemente la película sobre el sustrato, se puede valer de esto para formar imágenes de PbS sobre sustratos, por medio de plantillas con contornos, que al no dejar pasar la luz sobre la reacción ocasionaran que la película se deposite con la figura del contorno de esta misma plantilla. La aplicación de estas plantillas podría ser en decoración o en dispositivos electrónicos [5].