

**UNIVERSIDAD DE SONORA**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**  
**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA**

**Presentación de una Formulación Alternativa para la elaboración de películas nanoestructuradas de PbS mediante Técnica de Depósito de Baño Químico, utilizando polietilenimina**



**TESIS**  
que para obtener el grado de:  
**MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

PRESENTA:  
HORACIO ANTOLÍN PINEDA LEÓN

Hermosillo, Sonora, México      Junio de 2012

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

**UNIVERSIDAD DE SONORA**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES**  
**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA**

**Presentación de una Formulación Alternativa para la elaboración de películas nanoestructuradas de PbS mediante Técnica de Depósito de Baño Químico, utilizando polietilenimina**



**TESIS**

**que para obtener el grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)**

**PRESENTA:**

**HORACIO ANTOLÍN PINEDA LEÓN**

**Director de Tesis**

**DR. SANTOS JESÚS CASTILLO**

**Codirector de Tesis**

**DR. RAMÓN OCHOA LANDÍN**



*Dedico con todo mi amor y cariño este trabajo de tesis a mi madre María Adelina León Uriarte y a mi padre Antonino Pineda Mexia (+)*

*También dedico esta tesis a mis hijos: Horacio JR, Ana Lucia, Noé Antonino y Deneb Adelina*

*Además para mis hermanos: Antonino (+), Luis (+), Poncho, Adriana, Susy, Lorenia, Macrina, Ernesto, Osvaldo, así como a todos mis medios hermanos y familiares*

*A mi pareja Marina Robles por su apoyo y comprensión*

## Agradecimientos

*Agradezco a mi director de tesis **Dr Santos Jesús Castillo** y su esposa **Rosalva Manzo** por invitarme a trabajar en el área de semiconductores, guiarme y brindarme todo su apoyo.*

### **A mis sinodales:**

*Dra. Milka Del Carmen Acosta Enríquez, Dr. Ramón Ochoa Landín codirector,  
Dr. Mario Flores Acosta, M.C. Luis Patricio Ramírez Rodríguez*

### **A mis profesores:**

*Roberto Leyva Ontiveros, Julio Saucedo Morales, Antonio Sanchez Ibarra (+), Eduardo Tellechea Armenta, Germán Caudana Camacho, Raúl RieraAroche, Martín Rafael Pedroza Montero, Álvaro Posada Amarillas, Germán Campoy Güereña, Roberto Mora, José Luis MarínFlores (+), Raúl García Llamas y demás profesores que han contribuido en mi formación*

### **A mis amigos:**

*Sayra, Keren, Inés, Ticho, Temis, Gerardo, Ham, Chon, Velarde, Lazaro, Fernando, Eulices, Rubén y demás amigos y compañeros*

### **A las secretarias y Auxiliares:**

*Sandra, Lupita, Martha, Maricruz, Marcela (China), Mary, Conchita, Gildardo, Rodrigo (Rush), Carlos (Carlitos) y Don Jesús.*

### **A la**

*Universidad de Sonora, DIFUS, departamento de Matemáticas, Conacyt, STAUS  
Agradezco a todos las personas que han contribuido a mi crecimiento profesional y personal.*

*Una disculpa por los que me faltaron de poner*

*A todos muchas gracias*

## RESUMEN

En este trabajo de tesis se expone la síntesis de películas delgadas semiconductoras de PbS mediante el uso de una nueva formulación y con el uso de la técnica de baño químico.

Se elaboraron muestras de películas delgadas semiconductoras de PbS mediante el uso de la formulación acostumbrada y además otras muestras con la nueva formulación. Se realizó una comparación de las características físicas más importantes para estas películas. Encontramos que con la nueva formulación se tiene una orientación preferencial diferente a la que muestran las películas de PbS con la formulación tradicional de referencia.

## GLOSARIO

**CBD:** (chemical bath deposition) depósito de baño químico.

**XPS:** (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.

**XRD:** (X-ray diffraction) difracción de rayos X.

**AFM:** (Atomic Force Microscopy) Microscopia de fuerza atómica.

**SEM:** (Scanning electron microscopy) Microscopio electrónico de barrido.

**$\rho$ :** Resistividad eléctrica.

**E<sub>g</sub>:** Banda de energías prohibidas.

**R:** Resistencia eléctrica.

**pH:** El pH (potencial de hidrógeno) es una medida de la acidez o alcalinidad de una disolución.

**P:** Fósforo.

**Si:** Silicio.

**In:** Indio.

**Ge:** Germanio.

**CdS:** Sulfuro de Cadmio.

**ZnS:** Sulfuro de Zinc.

**CdInTe:** Teluro de Cadmio Indio.

**CuInSe:** Selenuro de Cobre Indio.

**BP:** Selenuro de Boro.

**AlSb:** Antimoniuro de Aluminio.

**GaAs:** Arseniuro de Galio

**ZnSe:** Selenuro de Zinc.

**HgTe:** Teluro de Mercurio.

**PbSe:** Selenuro de Plomo.

**PbTe:** Teluro de Plomo.

**SnTe:** Teluro de Estaño.

**$\alpha$ -Sn:** Estaño alfa.

**Se:** Selenio.

**Te:** Telurio.

**SiC:** Carburo de Silicio.

**eV:** electrón volt (unidad de energía).

**HCl:** Ácido clorhídrico o cloruro de hidrógeno.

## TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1 .....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Hipótesis .....	3
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Conceptos Básicos .....	4
1.4. Clasificación de materiales semiconductores .....	6
1.5. Usos y aplicaciones de los materiales semiconductores.....	13
1.6. Método de Depósito Químico .....	17
1.7. Propiedades de los Materiales Semiconductores.....	18
CAPÍTULO 2. ....	20
PARTE EXPERIMENTAL.....	20
2.1. Distintas metodologías para la preparación de películas de sulfuro de plomo.....	20
2.2. Técnica de Depósito por Baño Químico (CBD).....	20
2.3. Materiales y Condiciones .....	23
2.4. Evaporación Térmica a bajas presiones.....	25
2.5. Técnicas de Caracterización .....	26
CAPÍTULO 3 .....	35
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
3.1. Resultados de la caracterización XPS .....	35
3.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	39
3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	40
3.4. Difracción de rayos X.....	42
3.5. UV-Visible (Absorción, Transmisión y Reflexión) .....	44
CAPÍTULO 4 .....	54
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS .....	54



4.1. Conclusiones.....	54
4.2. Perspectivas .....	55
REFERENCIAS .....	56
APÉNDICES .....	58
A.1.Difracción de Rayos X.....	58
A.2. Redes de Bravais .....	61

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 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. ....	1
Figura 2. En esta figura se muestran materiales mono-cristalinos, poli-cristalinos y amorfos .....	5
Figura 3. Clasificación de materiales según su Gap o banda de energías prohibidas. ....	6
Figura 4. Esquema bidimensional de un semiconductor intrínseco, Ge.....	7
Figura 5. Rompimiento del enlace covalente, dejando un espacio vacío.....	8
Figura 6. En esta figura se muestra ejemplo de semiconductor tipo-n tenemos al Si dopado con P. ....	9
Figura 7. Como ejemplo de semiconductor tipo-p tenemos al Si dopado con In.....	9
Figura 8. Semiconductores elementales formados por un solo elemento. ....	10
Figura 9. Semiconductor binario formado por dos elementos (ZnS, $E_g = 3.54$ eV). ....	11
Figura 10. Semiconductores terciarios formados por tres elementos (FeTiO <sub>3</sub> , $E_g = 3.54$ eV). ....	11
Figura 11. Tabla periódica de Mendeleev dividida en grupos de elementos .....	12
Figura 12. Unión de un semiconductor tipo p con un semiconductor tipo n.....	13
Figura 13. Celdas solares, modulo y panel o conjunto.....	15
Figura 14. Diodos .....	16
Figura 15. Esquema de un reproductor de discos compactos que contiene unfotodetector.....	17
Figura 16. Arreglo experimental de la técnica de crecimiento por CBD .....	23
Figura 17. Esquema de la técnica de evaporación térmica al vacío. ....	25
Figura 18. Equipo real de evaporación térmica al vacío. ....	25

Figura 19. Esquema de funcionamiento del Espectrómetro de rayos X, sin partes periféricas. ....	27
Figura 20. Esquema o diagrama de bloques de operación de un Difractómetro de rayos X. ....	28
Figura 21. Gráfica de un arreglo monocristalino.....	29
Figura 22. Gráfica de un arreglo policristalino.....	30
Figura 23. En esta figura tenemos un esquema que nos representa los fenómenos de espectroscopia de transmisión, absorción y reflexión. ....	32
Figura 24. En esta figura tenemos un esquema que nos muestra las diferentes partes de un Microscopio de fuerza atómica.....	33
Figura 25. Microscopio electrónico de barrido. ....	34
Figura 26. Esta muestra el espectro XPS de las películas delgadas de PbS con la formulación estándar. ....	35
Figura 27. Aquí se muestra el espectro XPS para películas delgadas de PbS preparadas con la formulación estándar a temperatura ambiente (25 °C), habiendo realizado una erosión con iones de Ar durante 60 segundos. ....	36
Figura 28. Esta muestra el espectro XPS de las películas delgadas de PbS con nuestra nueva formulación sin erosión.....	37
Figura 29. Esta muestra el espectro XPS de las películas delgadas de PbS preparado con nuestra nueva formulación con una erosión de 60 segundos mediante un haz de iones de Ar.....	38
Figura 30. Vistas normal y en perspectiva de una película delgada de PbS, elaborada con la formulación estándar.....	39
Figura 31. Vistas normal y en perspectiva de una película delgada de PbS, elaborada con la nueva formulación. ....	40
Figura 32. Imagen a escala de 500 nanómetros de la nueva formulación de PbS, parte a), Parte b) típica.....	41
Figura 33. Imagen a escala 1 micrómetro de la nueva formulación de PbS, parte a), Parte b) típica.....	41

Figura 34. Se muestra el espectro de rayos X de las películas dePbS con la nueva formulación..... 42

Figura 35. Muestra un difractograma en Rayos X de la película elaborada con la formulación típica del PbS. .... 43

Figura 36. Muestra la variación de la Absorción con respecto a la longitud de onda en elPbS preparado con la nueva formulación a) y latípica b). .... 45

Figura 37. Muestra la variación de la transmisión con respecto a la longitud de onda $\lambda$ (nm) en el PbS elaborado con la nueva formulación a) y la típica b). .... 46

Figura 38. Muestra la variación de la reflexión con respecto a la longitud de onda $\lambda$ (nm) en el PbS preparado con la nueva formulación a) y la típica b). .... 47

Figura 39. Muestra la derivada de la absorcióncon respecto a la longitud de onda $\lambda$ (nm) en PbSelaborada con la formulación propuesta..... 48

Figura 40. Muestra la derivada de la absorción con respecto a la longitud de onda  $\lambda$ (nm) en PbS elaborada con la formulación típica. .... 49

Figura 41. En este XPS se muestra la composición química de uncomposito donde se hace una reacción de PbS típico y no se agrega un sustrato solido sino almidón en polvo. .... 50

Figura 42. a)Esquema de la sección transversal de un TFT a base de PbS.b) Vista superior de dos TFT´s con diferentes longitudes de canal (40 y 20  $\mu$ m). c) Imagen SEM de la sección transversal del dispositivo..... 51

Figura 43. Familias de curvas  $I_{DS}$  vs.  $V_{DS}$  para valores de  $V_G$  (0, -10, -20, -30 y -40 V) y tres longitudes de canal como se indica ( $L=20,40, 80 \mu$ m) para TFT´s a base de PbS.. 52

Figura 44. En esta fotografía se observa en el lado izquierdo una muestra de la formulación típica y del lado derecho la formulación propuesta. .... 53

## APÉNDICE A.

Figura A. 1. Difracción de rayos X en un material caracterizado mediante la ley de Bragg. .... 58

Figura A. 2. Aumento o disminución de la longitud de onda..... 59

Figura A. 3. Representación de un arreglo tridimensional en el espacio .....	61
Figura A. 4. Los 14 retículos cristalinos posibles. ....	62
Figura A. 5. Representación estructura cubica. ....	63
Figura A. 6. Esquema que muestra tres conjuntos de planos cristalinos. ....	64

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Algunas propiedades que presenta una película delgada semiconductor de PbS .....	19
Tabla 2. Muestra las listas de reactivos para la formulación habitual y para la nueva formulación.....	24
Tabla 3 se correlacionan los elementos presentes en la película analizada en la figura 26 con sus valores y niveles de energías de enlace Ee. ....	36
Tabla 4. En esta tabla se correlacionan los elementos presentes en la película analizada en la figura 27, con sus valores y niveles de energías de enlace. ....	37
Tabla 5. En esta tabla se correlacionan los elementos presentes en la película analizada en la figura 28, con sus valores y niveles de energías de enlace. ....	38
Tabla 6. En esta tabla se correlacionan los elementos presentes en la película analizada en la figura 29, con sus valores y niveles de energías de enlace. ....	39
Tabla 7. En esta tabla se presentan los Índices de Miller correspondientes a los picos de una estructura Cúbica, así como los ángulos correspondientes para una película delgada de sulfuro de plomo crecida con la formulación típica. ....	43
Tabla 8. En esta tabla se presentan los Índices de Miller correspondientes a los picos de una estructura cúbica, así como los ángulos correspondientes para una película delgada de sulfuro de plomo obtenida con formulación propuesta. ....	44
Tabla 9. Se muestran los grosores obtenidos para las películas delgadas de PbS elaboradas con nuestra nueva formulación con diferentes tiempos de deposición. ....	53

# 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.

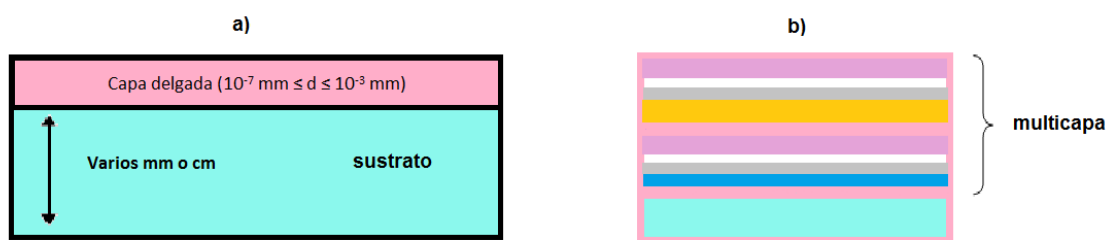


Figura 1 Esquemas (a) de una capa delgada recubriendo un sustrato con indicación de los grosores relativos entre la película y el sustrato y (b) de un sistema multicapa estratificado.

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 acomplejante, 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  $\rho$  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.

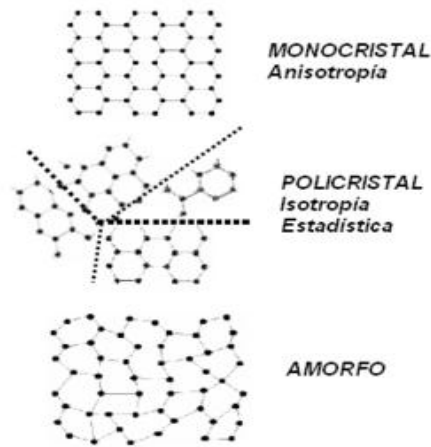


Figura 2. En esta figura se muestran materiales mono-cristalinos, poli-cristalinos y amorfos

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,  $E_g$ . 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.

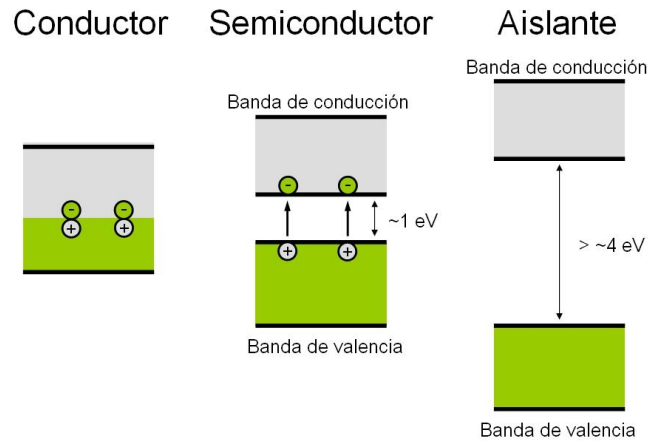


Figura 3. Clasificación de materiales según su Gap o banda de energías prohibidas.

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  $E_g$ , 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.

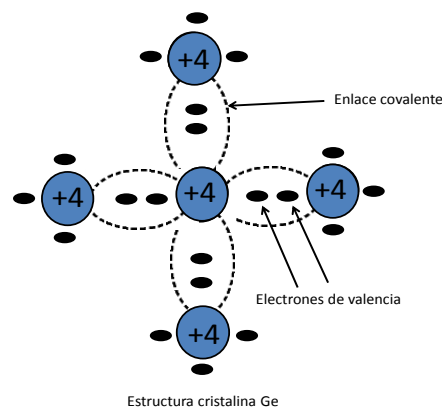


Figura 4. Esquema bidimensional de un semiconductor intrínseco, Ge.

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.

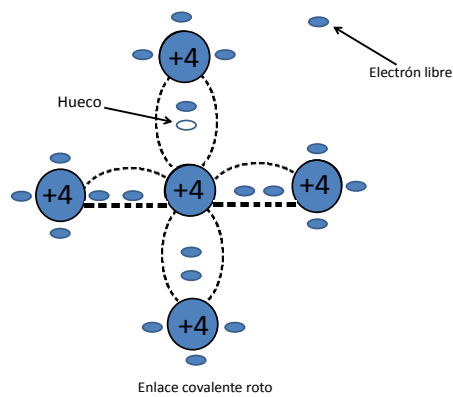


Figura 5. Rompimiento del enlace covalente, dejando un espacio vacío.

#### 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.

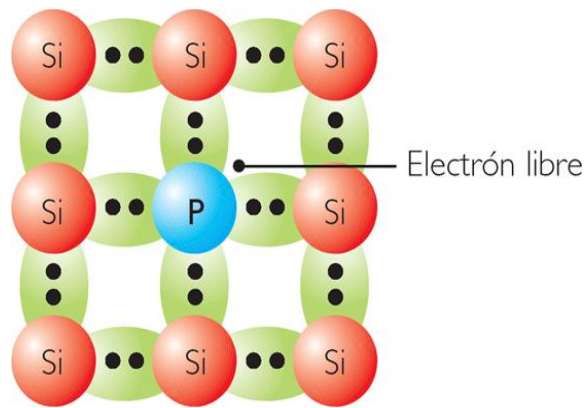


Figura 6. En esta figura se muestra ejemplo de semiconductor tipo-n tenemos al Si dopado con P.

## 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.

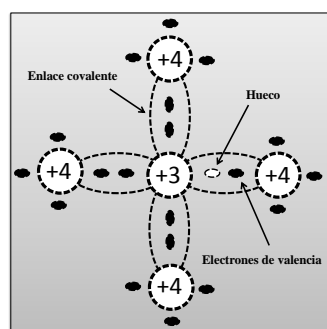


Figura 7. Como ejemplo de semiconductor tipo-p tenemos al Si dopado con In.

### 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.

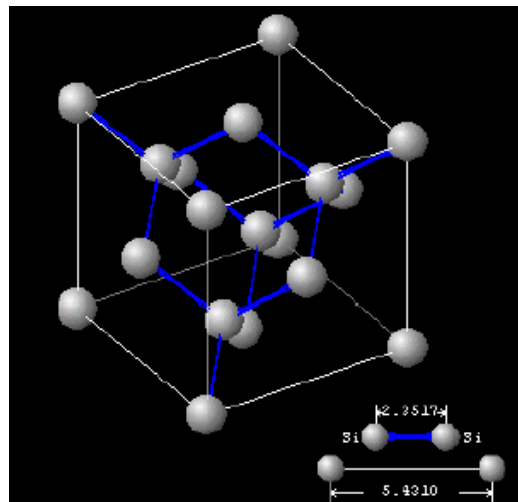
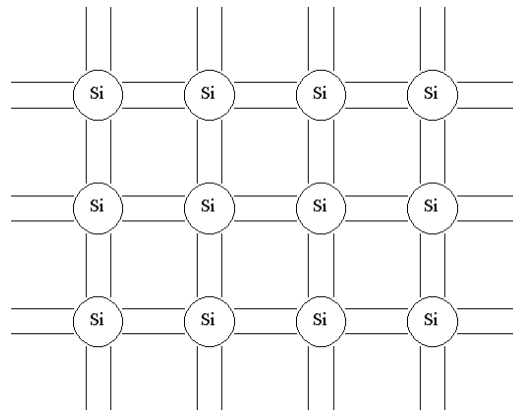


Figura 8. Semiconductores elementales formados por un solo elemento.

Los semiconductores compuestos de dos elementos se denominan semiconductores binarios, y dentro de esto 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, FeTiO<sub>3</sub>, etc.

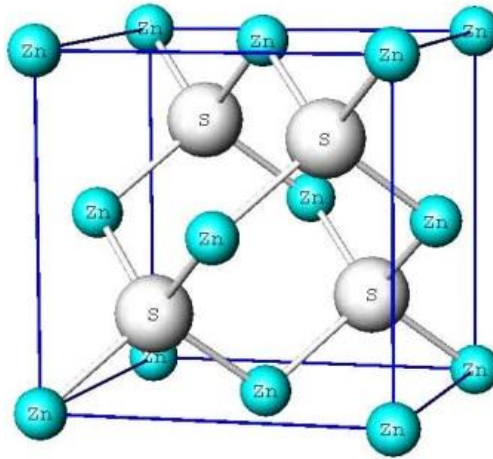


Figura 9. Semiconductor binario formado por dos elementos ( $\text{ZnS}$ ,  $E_g = 3.54$  eV).

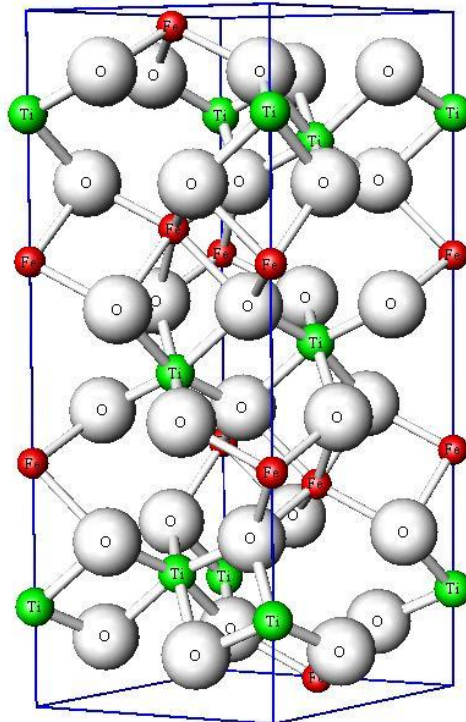


Figura 10. Semiconductores terciarios formados por tres elementos ( $\text{FeTiO}_3$ ,  $E_g = 3.54$  eV).



### 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  $\alpha$ -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).

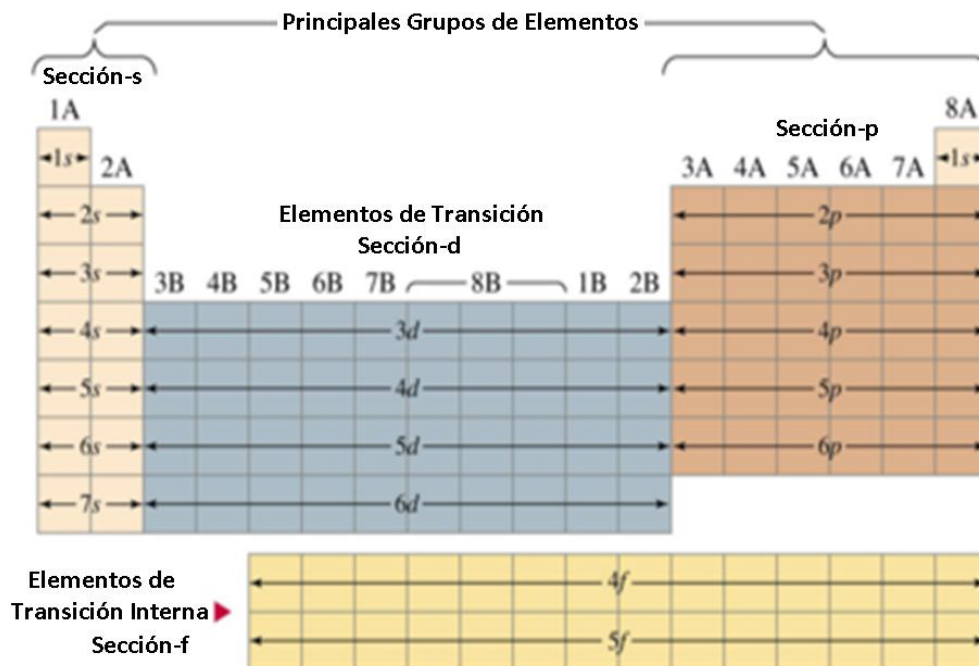


Figura 11. Tabla periódica de Mendeleev dividida en grupos de elementos

### 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  $0.1 < E_g < 2$  eV, y con  $4 > E_g > 2$  eV serán los de amplio gap. Hay que tomar en cuenta que con  $E_g > 4$  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.

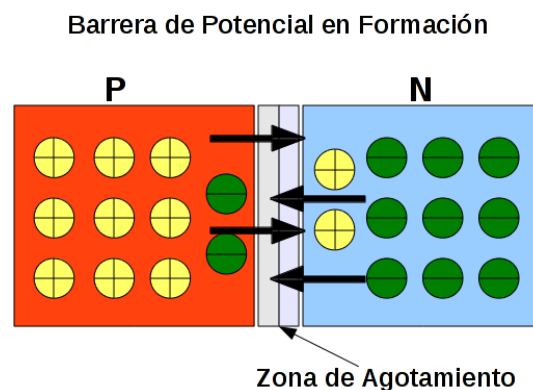


Figura 12. Unión de un semiconductor tipo p con un semiconductor tipo n.

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.

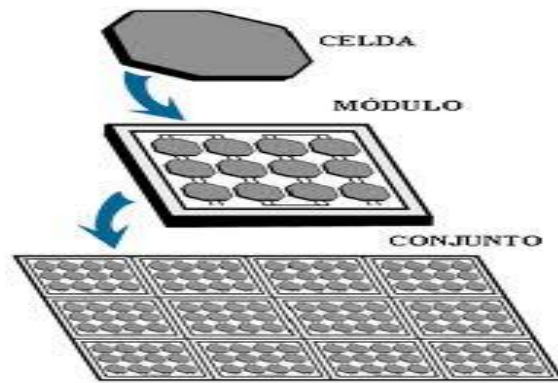


Figura 13. Celdas solares, modulo y panel o conjunto

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.

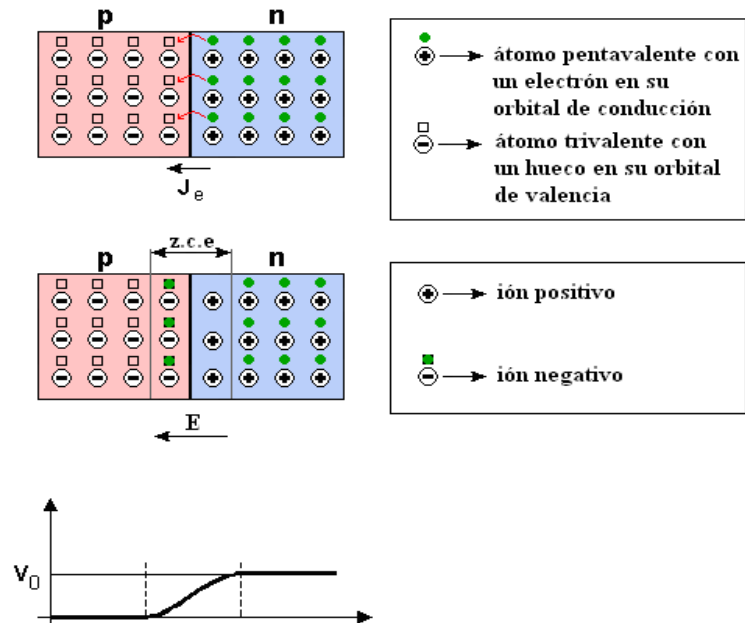


Figura 14. Diodos

#### 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.

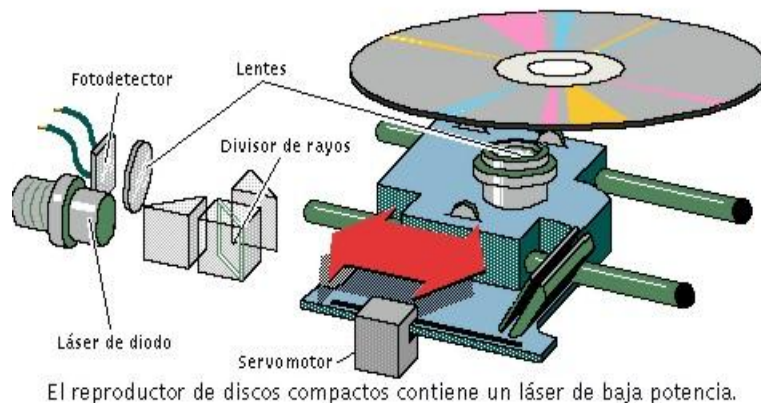


Figura 15. Esquema de un reproductor de discos compactos que contiene un fotodetector.

## 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 oscuro 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 semiconductor 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 <sup>3</sup>
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 semiconductor, 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].



## **CAPÍTULO 2.**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

En este capítulo se presentan los aspectos a considerar para la elaboración de las películas delgadas de PbS, tanto por la formulación de referencia o típica, así como de la nueva formulación aportada. También se abordan otras características relacionadas con las condiciones experimentales necesarias para la elaboración de películas delgadas materiales y su caracterización.

#### **2.1. DISTINTAS METODOLOGÍAS PARA LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE SULFURO DE PLOMO**

Actualmente existen gran cantidad de métodos que se utilizan para la elaboración de películas delgadas de PbS. Dentro de estos métodos se tienen los métodos físicos, los cuales incluyen entre otros la evaporación al vacío y la pulverización y a los métodos químicos, dentro de los cuales están la galvanoplastia, el rocío pirolítico, el depósito químico y otros más.

La forma más fácil y económica de sintetizar películas delgadas de PbS es mediante la técnica de baño químico. Durante la deposición de la película debe tenerse la precaución de mantenerla libre de polvo ambiental, porque este último interfiere en la deposición. Por lo tanto, es necesario tapar el vaso de reacción para cubrirlo de impurezas. Para la síntesis de PbS, la fuente de iones metálicos es el Acetato de plomo, la fuente de iones Hidroxilo es el hidróxido de sodio, la fuente de iones azufre es la Tiourea y el agente acomplexante, la Trietanolamina en la formulación típica y polietilenimina para la nueva formulación.

#### **2.2. TÉCNICA DE DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO (CBD)**

La deposición en baño químico, por sus siglas en inglés CBD, es una técnica para preparar materiales en películas delgadas a presión atmosférica y baja temperatura (menores al punto de ebullición del agua). Con este método es posible fabricar películas

delgadas de grandes áreas a un bajo costo y se ha utilizado para preparar películas delgadas semiconductoras de calcogenuros [2, 3, 4].

CBD consiste de una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción típicamente contiene soluciones acuosas diluidas de una fuente de iones metálicos (generalmente una sal), un “agente acomplejante” y una fuente de iones calcogenidos. Los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en solución los iones metálicos se encuentran libres. El agente acomplejante, que puede ser un compuesto orgánico, tiene la función de atrapar a los iones metálicos en la mezcla de la reacción y liberarlos lentamente, esto ocurre mediante una reacción de equilibrio del tipo:



Donde M representa al ión metálico de valencia n y A al agente acomplejante,  $M(A)^{n+}$  se denomina ión complejo. Si se requiere que los iones metálicos se liberen lentamente, se elige un agente acomplejante adecuado, que forme un complejo con el metal con un alto valor de constante de solubilidad. Por otra parte, el anión calcogenuro se genera mediante la hidrólisis del compuesto que lo contiene. Los iones metálicos y calcogenidos producidos de esta manera reaccionan ya sea en el volumen de la solución obteniendo un precipitado del producto, o bien en la superficie del sustrato mediante un proceso heterogéneo que permite la formación de la película.

El uso de agentes acomplejantes para la liberación lenta de los iones metálicos en la mezcla de reacción es un factor importante debido a que los compuestos depositados son altamente insolubles. Si los iones metálicos no se encuentran acomplejados, existirá una alta concentración de éstos en la mezcla de reacción y por el principio del producto de solubilidad [4,5] se tendría una precipitación espontánea y no gradual.

Otro factor que se debe considerar en el CBD es la disponibilidad de “núcleos” sobre la superficie del sustrato. Para que ocurra la reacción en la superficie del sólido, ésta debe contener núcleos. Los núcleos se forman cuando especies metal-hidroxilo se absorben en la superficie y se combinan con otras especies absorbidas formando pequeños

aglomerados. Al proceso de formación de estos aglomerados se le llama nucleación. Los grupos hidroxilo se sustituyen por iones sulfuro o selenuro formando una capa inicial de metal-calco genuro. La deposición de la película ocurre por condensación de iones metálicos y calcogenuros sobre esta capa inicial [5].

La composición, estructura y morfología de las películas depositadas por CBD son altamente sensibles a las condiciones de deposición tales como: las condiciones químicas del baño, temperatura y naturaleza del sustrato.

El sustrato sirve como un soporte mecánico para la película, así como en aplicaciones electrónicas, puede servir como aislante. Para que un material se utilice como un sustrato debe tener estabilidad térmica alta, resistencia mecánica y adecuada adhesión de la película en intervalos amplios de temperatura. La superficie del sustrato debe ser lisa y suave para obtener buena reproducibilidad de las películas depositadas. Además, debe considerarse la disponibilidad y precio del material. El montaje experimental consiste de un baño térmico o un baño María con un control para la temperatura en donde se sumerge un vaso de reacción para que sea calentado. Las soluciones utilizadas son generalmente en agua (acuosas), ver figura 16.

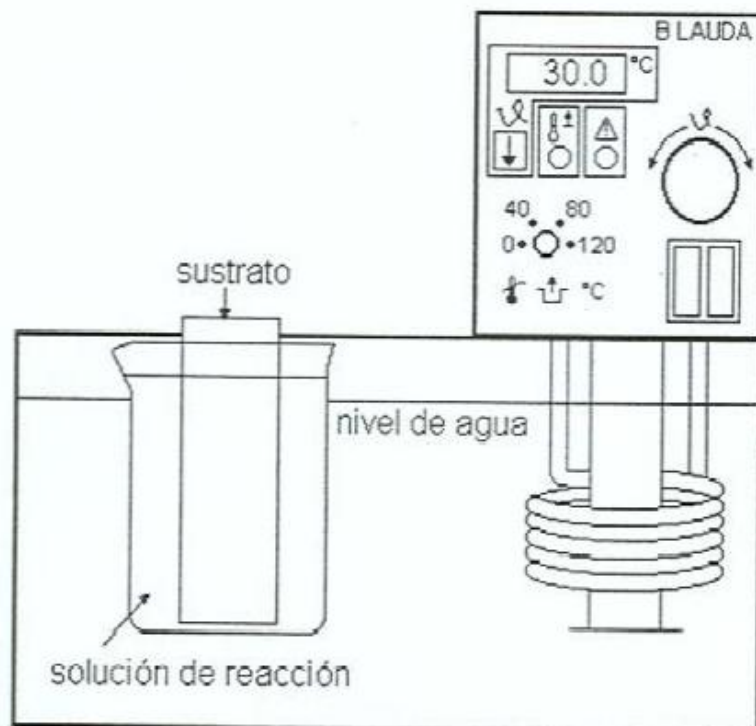


Figura 16. Arreglo experimental de la técnica de crecimiento por CBD

### 2.3. MATERIALES Y CONDICIONES

En esta sección se presenta en forma comparativa, en la Tabla 2, los reactivos a utilizar para la elaboración de los dos tipos de películas que fueron crecidas en este trabajo de investigación. Enseguida se explican algunas de las condiciones fundamentales que se deben seguir para llevar a cabo estas reacciones químicas de manera controlada.

La Tabla 2. Muestra las listas de reactivos para la formulación habitual y para la nueva formulación

<i>Lista de Reactivos para:</i>	
<i>PbS típico</i>	<i>PbS nuevo</i>
<i>Acetato de Plomo</i>	<i>Acetato de Plomo</i>
<i>Hidróxido de Sodio</i>	<i>Hidróxido de Sodio</i>
<i>Tiourea</i>	<i>Tiourea</i>
<i>Trietanolamina</i>	<i>Polietilenimina</i>
<i>H<sub>2</sub>O Desionzada</i>	<i>H<sub>2</sub>O Desionzada</i>

Las condiciones de reacción fueron mantener la temperatura entre 54 y 60 °C, tiempos relativamente cortos que fueron desde los 6 minutos hasta los 15 minutos, sin embargo la película que analizamos en este trabajo fue la de 7 minutos y medio para la nueva formulación. Para la formulación típica la temperatura fue de 40 °C y el tiempo de reacción fue de 60 minutos.

## 2.4.EVAPORACIÓN TÉRMICA A BAJAS PRESIONES

Como técnica auxiliar para la elaboración de películas delgadas o la colocación de contactos eléctricos se propone la evaporación térmica a bajas presiones, esta consiste de un proceso para obtener películas delgadas de diversos materiales dentro de una cámara de alto vacío. Se coloca el material de interés en un crisol y el sustrato sobre el que se quiere depositar la película por encima del crisol. El crisol es calentado mediante una resistencia eléctrica produciendo, efecto Joule, así la formación de vapores los cuales se van a depositar por sublimación al tener contacto con un sustrato. Ver figura 17.

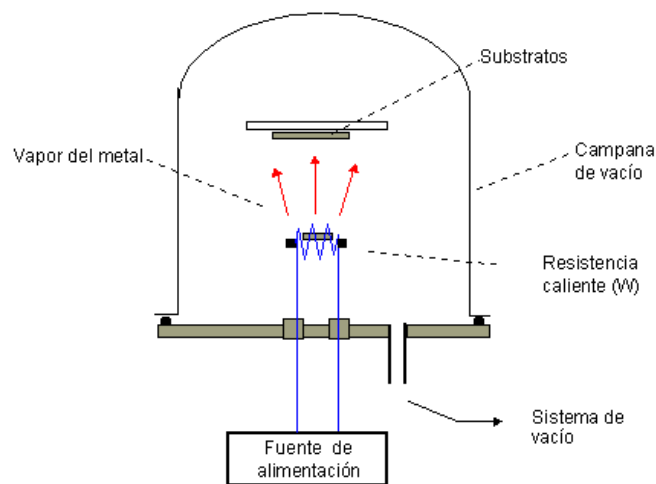


Figura 17. Esquema de la técnica de evaporación térmica al vacío.

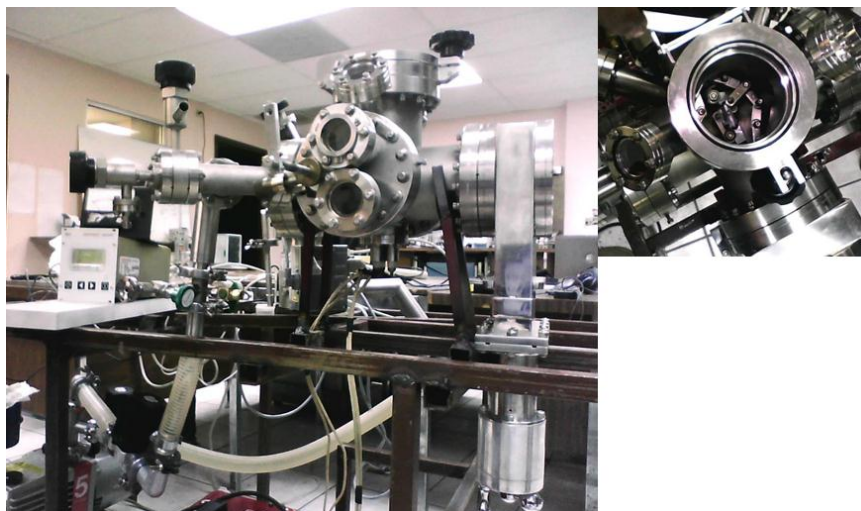


Figura 18. Equipo real de evaporación térmica al vacío.

## **2.5.TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN**

Las técnicas de caracterización son una herramienta para conocer las propiedades físico-químicas de un determinado material, las cuales por medio de la obtención de mediciones, nos conducen al reconocimiento de nuestro material desconocido.

Las técnicas de caracterización utilizadas para identificación del PbS fueron: XPS (Espectroscopia Electrónica por rayos-X), XRD (Difracción de rayos-X), AFM (Microscopia de Fuerza Atómica), SEM (Microscopia Electrónica de Barrido) y UV-Vis (Espectroscopia de Transmisión y de reflexión)

### **2.5.1. El XPS espectroscopia de rayos X.**

La espectroscopia de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS) es una espectroscopia cuantitativa y de baja resolución espacial que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría (con un error menor al 1%), estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X (habitualmente el ánodo puede ser de Al o Mg) al tiempo que se mide la incidencia y la energía cinética de los electrones que son desprendidos del material.

Para una medición de XPS se requieren condiciones de alto vacío debido a que a presiones mayores la tasa de absorción de contaminación sobre la muestra puede ser del orden de varias monocapas atómicas por segundo, impidiendo la medición de la superficie que realmente se quiere analizar.

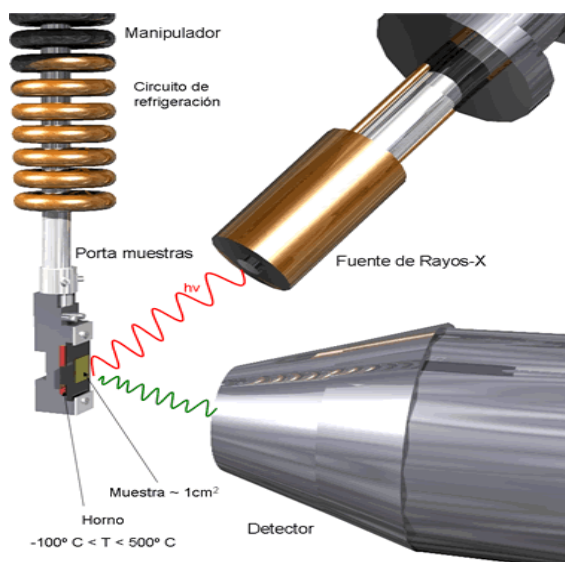


Figura 19. Esquema de funcionamiento del Espectrómetro de rayos X, sin partes periféricas.

### 2.5.2. Difracción de rayos X.

La técnica difracción de rayos X es en nuestros tiempos una herramienta muy valiosa, ya que, es de gran utilidad en la identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, debido a que cada uno de ellos tiene su propio espectro de difracción.

La difracción de rayos X fue descubierta en 1912 por el físico alemán Max Von Laue, pero fueron los científicos ingleses William Henry Bragg y William Lawrence Bragg, ellos estudiaron la difracción de los rayos X en cristales y con lo cual se dedujo una ecuación, la cual debe cumplirse en cada cristal en particular, para que se lleve a cabo el fenómeno de difracción.

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

Esta es la ecuación de Bragg (ver A.1.)



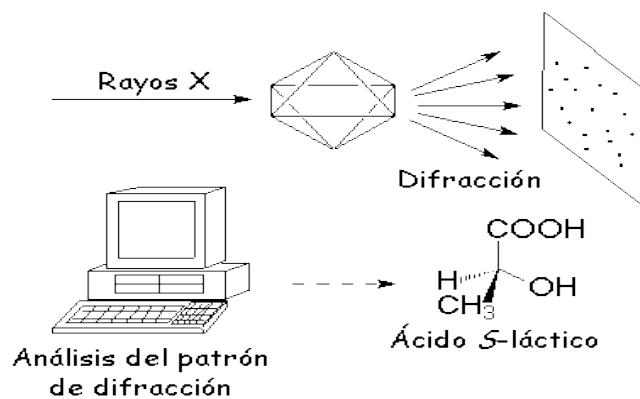


Figura 20. Esquema o diagrama de bloques de operación de un Difractómetro de rayos X.

#### 2.5.2.1. Espectro de difracción de rayos X.

Una vez que se cumple la ecuación de Bragg en un material cristalino, cuando incidimos un haz de rayos X sobre el mismo, se obtiene una señal en el detector, que en caso de ser un material elemental se registraría como un único pico con determinada intensidad relativa

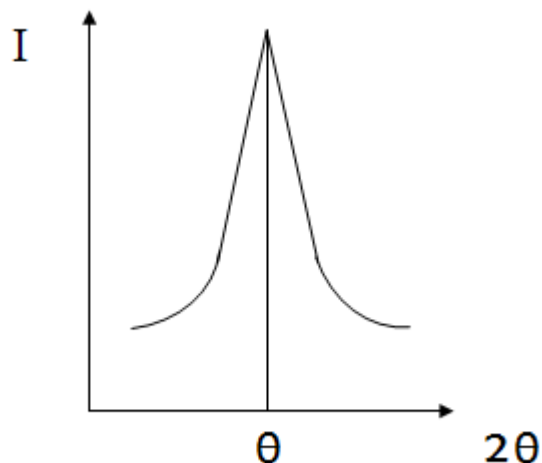


Figura 21. Grafica de un arreglo monocristalino.

El ángulo  $\theta$  es el ángulo con el cual los rayos X logran dispersarse con el mismo ángulo  $\theta$ , al interactuar con los planos cristalinos del material. Este mismo ángulo  $\theta$ , llamado ángulo de Bragg, puede determinarse mediante dicho espectro y con la ecuación de Bragg se puede obtener la distancia existente entre los planos paralelos a la superficie del cristal

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (3)$$

Si la muestra se cambia de orientación respecto a la incidencia de los rayos X se obtiene un espectro similar pero con diferente ángulo  $\theta$ . Por lo tanto la distancia interplanar  $d$  también será distinta.

Además usando el valor de  $d$  obtendremos la constante de red para estructuras cubicas como el PbS, usando la ecuación

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (4)$$

Donde  $a$  es la constante de red,  $d$  la distancia interplanar, mientras que  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller. La constante de red nos indica que tan separados se encuentran los átomos entre sí en la red cristalina.

### 2.5.2.2. Espectro de difracción de muestras en polvo

En este espectro se obtienen varios picos de difracción a determinado ángulo  $\theta$  y con su respectiva distancia interplanar  $d$

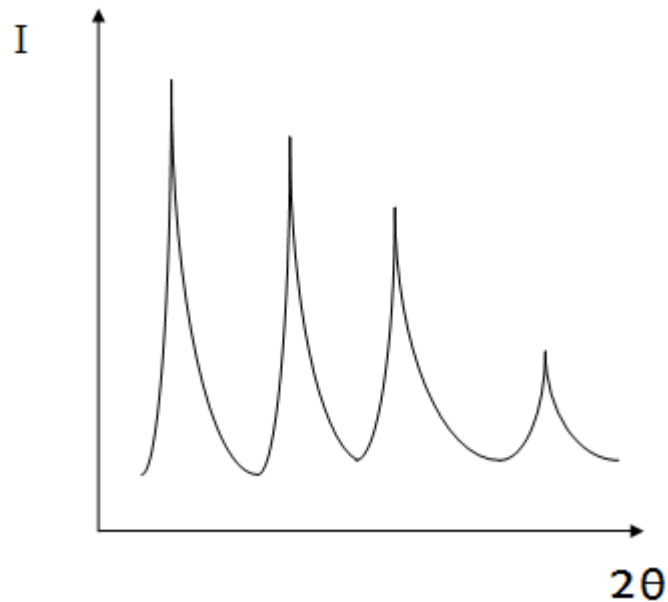


Figura 22. Gráfica de un arreglo policristalino.

Espectro de difracción de películas policristalinas. (Sin orientación preferencial) en los espectros de la películas policristalinas se observan varios picos de difracción a varios ángulos  $\theta$ . Con orientación preferencial. En este tipo de espectro se observa un solo pico de difracción a un determinado ángulo  $\theta$ .

Las películas policristalinas se componen de agregados, los cuales están formados de varios tipos de cristales. El tamaño de estos cristales  $t_{gra}$  se puede obtener mediante la fórmula de Debye Sherer [6].

$$t_{gra} = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta} \quad (5)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X que es necesaria para obtener la ley de Bragg,  $\theta$  es el ángulo requerido y B es el ancho de banda medio en radianes. El ancho de banda medio se obtiene al dividir por la mitad el pico de difracción y después medir el ancho de este pico a la altura de esta mitad.

### 2.5.2.3. XRD Ley de Bragg

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X produce interferencias constructivas, o destructivas producido por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

### 2.5.3. UV-Vis (Espectroscopia de Transmisión y de reflexión)

La espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la transición de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda  $\lambda$  comprende entre 190 y 800 nm.

La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, estos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia dada, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales a un orbital vacío. Algunos enlaces, como los dobles, provocan emisiones de color en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV, como es el caso del  $\beta$ -caroteno.

Cuando un haz de radiación UV-VIS atraviesa una disolución conteniendo un material absorbente, la intensidad incidente del haz  $I_0$  es atenuada hasta  $I$ . Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra es denominada transmisión  $T = I/I_0$ . Por aspectos prácticos se utiliza la absorción  $A$  en lugar de la transmisión  $A = -\log T$ , por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente mediante la ley de Beer-Lambert [5].  $A = \alpha \cdot \ell \cdot c$  ( $\alpha$ : coeficiente de absorción molar,  $\ell$ : camino óptico,  $c$ : concentración del material absorbente).

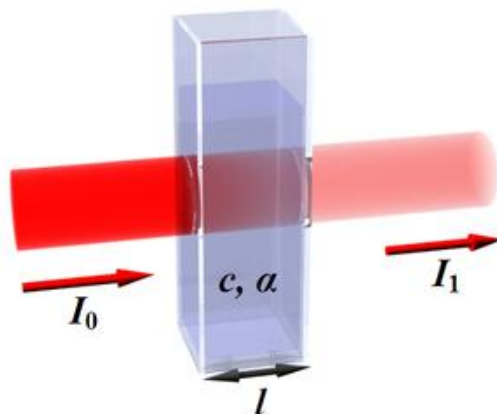


Figura 23. En esta figura tenemos un esquema que nos representa los fenómenos de espectroscopia de transmisión, absorción y reflexión.

#### 2.5.4. AFM (Microscopia de Fuerza Atómica)

Microscopio de fuerza atómica (AFM, de sus siglas en inglés *Atomic Force Microscope*) es un instrumento mecano-óptico capaz de medir fuerzas del orden de los piconewtons. Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos  $200\mu\text{m}$ . El microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas ( $1 \times 10^{-9} \text{m} = 1 \text{nm}$ ). La interacción que se da entre la punta y la superficie de la muestra es del tipo de Van der Waals.

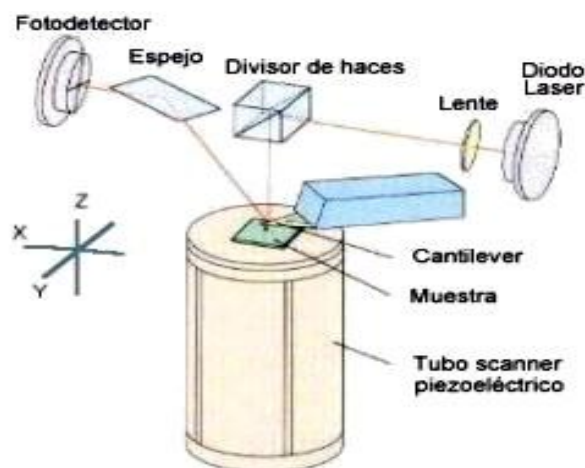


Figura 24. En esta figura tenemos un esquema que nos muestra las diferentes partes de un Microscopio de fuerza atómica.

### 2.5.5. Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electrón Microscope)

El SEM utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen, permitiendo obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos.

Inventado en 1931 por Ernst Ruska, permite una aproximación profunda al mundo atómico. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.

Esta técnica tiene una profundidad de campo de 100 nm aproximadamente, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente, es barrida con los electrones acelerados que

viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

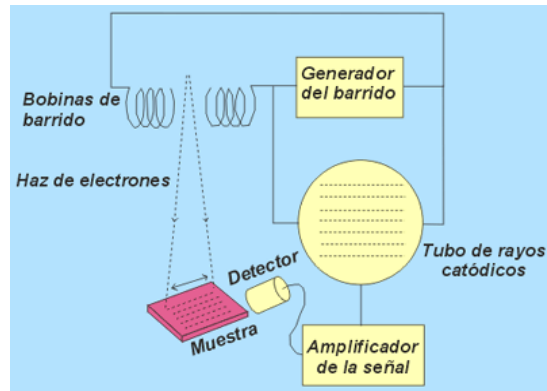


Figura 25. Microscopio electrónico de barrido.

## CAPÍTULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se mostrarán los resultados y las comparaciones de las caracterizaciones utilizadas para la identificación de las propiedades de las películas delgadas de PbS elaboradas con ambas formulaciones.

#### 3.1. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN XPS

En la figura 26 se muestra un espectro de XPS para una película delgada de PbS elaborada mediante un método frecuentemente utilizado, este espectro se tomó sin erosionar la superficie de la muestra por lo cual es comprensible la presencia de los dos contaminantes atmosféricos normales que son Carbono (288 eV) y el Oxígeno (535 eV); las energías de enlace correspondientes al Pb son de 648, 436, 413, 147, 142 y de 18 eV. Por otra parte, las señales correspondientes al S están en los valores de energía de: 228 y de 164 eV.

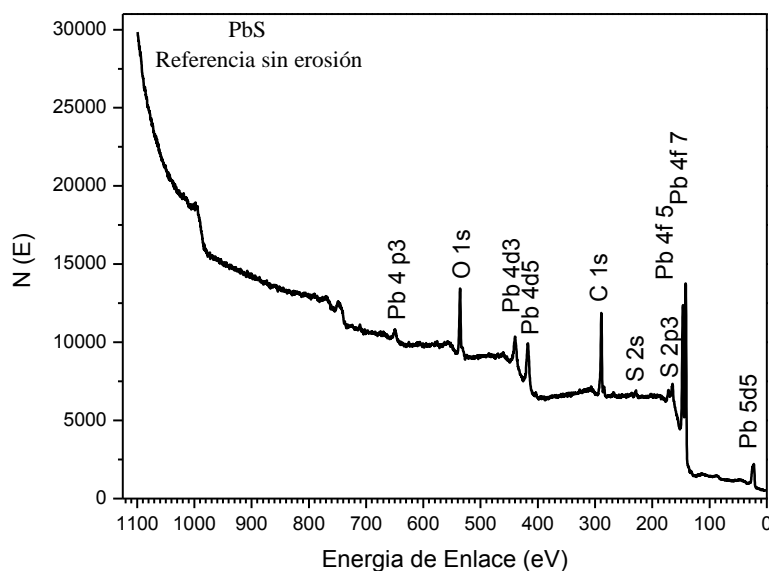


Figura 26. Esta muestra el espectro XPS de las películas delgadas de PbS con la formulación estándar.



En la Tabla 3 se correlacionan los elementos presentes en la película analizada en la figura 26 con sus valores y niveles de energías de enlace  $E_e$ .

$E_e$ (eV)	648	436	413	228	164	147	142	18
Átomos	Pb	Pb	Pb	S	S	Pb	Pb	Pb
	$4p_{3/2}$	$4d_{3/2}$	$4d_{5/2}$	$2s_{1/2}$	$2p_{3/2}$	$4f_{5/2}$	$4f_{7/2}$	$5d_{5/2}$

En la figura 27, se muestra un espectro de XPS para la misma película delgada de PbS elaborada mediante el método tradicional, pero este espectro se tomó erosionando la superficie de la muestra durante 60 segundos mediante un haz de iones de Ar. Como se observa hay señales del elemento Pb que se muestran muchos más intensas que en la figura 26, pues la erosión quita una capa de material donde se encuentran los contaminantes atmosféricos que pueden ser Carbono, Oxígeno y Nitrógeno.

Las energías de enlace del Pb son: 899, 766, 648, 436, 413, 147, 142, 23 y 18 eV; para el S son: 228 y 164 eV.

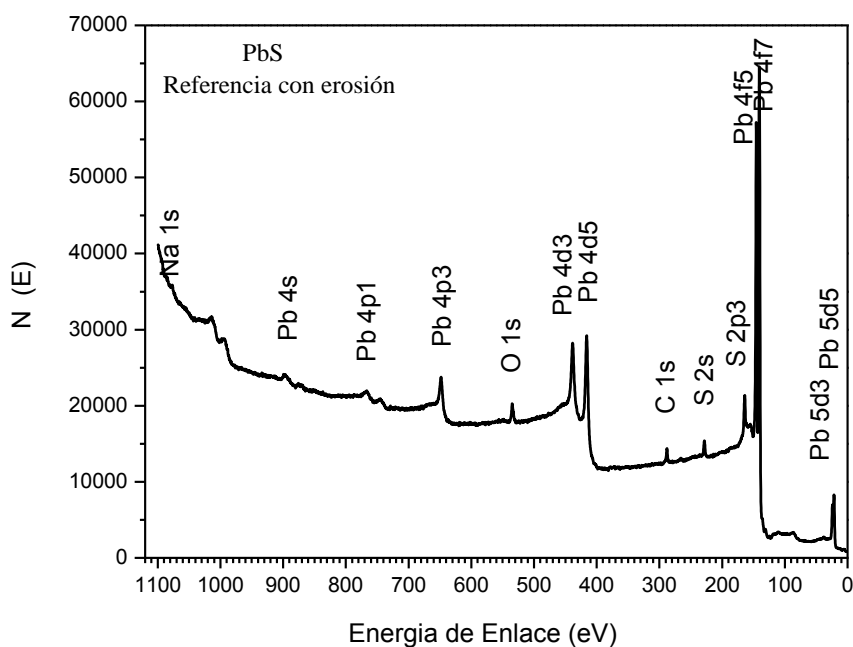


Figura 27. Aquí se muestra el espectro XPS para películas delgadas de PbS preparadas con la formulación estándar a temperatura ambiente (25 °C), habiendo realizado una erosión con iones de Ar durante 60 segundos.

Tabla 4. En esta tabla se correlacionan los elementos presentes en la película analizada en la figura 27, con sus valores y niveles de energías de enlace.

Energía (eV)	899	766	648	436	413	228	164	147	142	23	18
Átomos	Pb 4s <sub>1/2</sub>	Pb 4p <sub>1/2</sub>	Pb 4p <sub>3/2</sub>	Pb 4d <sub>3/2</sub>	Pb 4p <sub>5/2</sub>	S 2s <sub>1/2</sub>	S 2p <sub>3/2</sub>	Pb 4f <sub>5/2</sub>	Pb 4f <sub>7/2</sub>	Pb 5d <sub>3/2</sub>	Pb 5d <sub>5/2</sub>

En la figura 28 podemos observar un espectro de XPS para una película delgada de PbS elaborada mediante el nuevo método, este espectro se tomó sin erosionar la superficie de la muestra por lo cual es comprensible la presencia de los dos contaminantes normales atmosféricos que son el C y el O; Para el Pb se obtuvieron los siguientes valores de energía de: 648, 436, 413, 147, 142, 18 eV. Mientras que para el S están en los valores de energía de: 228, 164 eV.

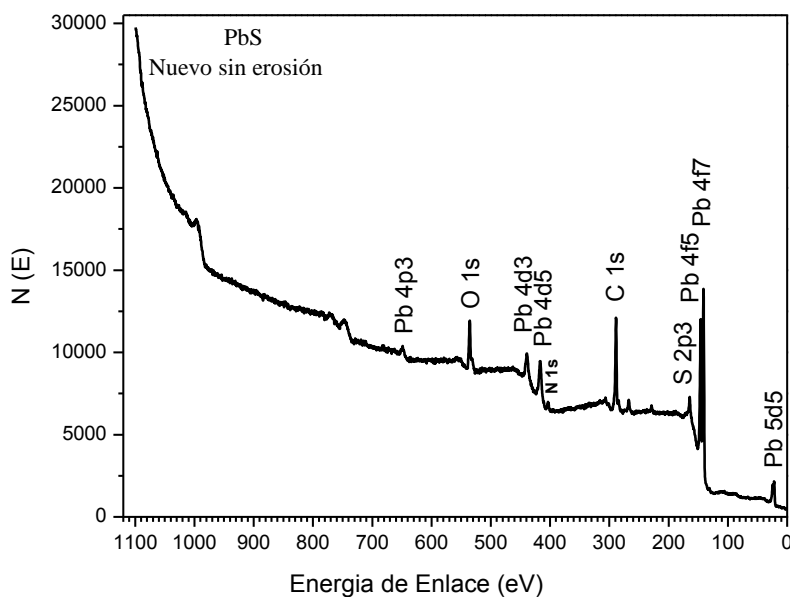


Figura 28. Esta muestra el espectro XPS de las películas delgadas de PbS con nuestra nueva formulación sin erosión.

Tabla 5. En esta tabla se correlacionan los elementos presentes en la película analizada en la figura 28, con sus valores y niveles de energías de enlace.

Energía (eV)	648	436	413	228	164	147	142	18
Átomos	Pb 4p <sub>3/2</sub>	Pb 4d <sub>3/2</sub>	Pb 4d <sub>5/2</sub>	S 2s <sub>1/2</sub>	S 2p <sub>3/2</sub>	Pb 4f <sub>5/2</sub>	Pb 4f <sub>7/2</sub>	Pb 5d <sub>5/2</sub>

En la figura 29 se observa un espectro de XPS para la nueva película delgada de PbS elaborada mediante el nuevo método, además este espectro se tomó erosionando la superficie de la muestra durante un periodo de 60 segundos mediante un haz de iones de Ar. Aquí nuevamente apreciamos que hay señales del elemento Pb que muestran una mucha mayor intensidad que en la figura 28.

Las señales obtenidas para el Pb tienen valores de energía de: 648, 436, 413, 147, 142, 18 eV.

Para el S los valores de energía son: 228, 164 eV.

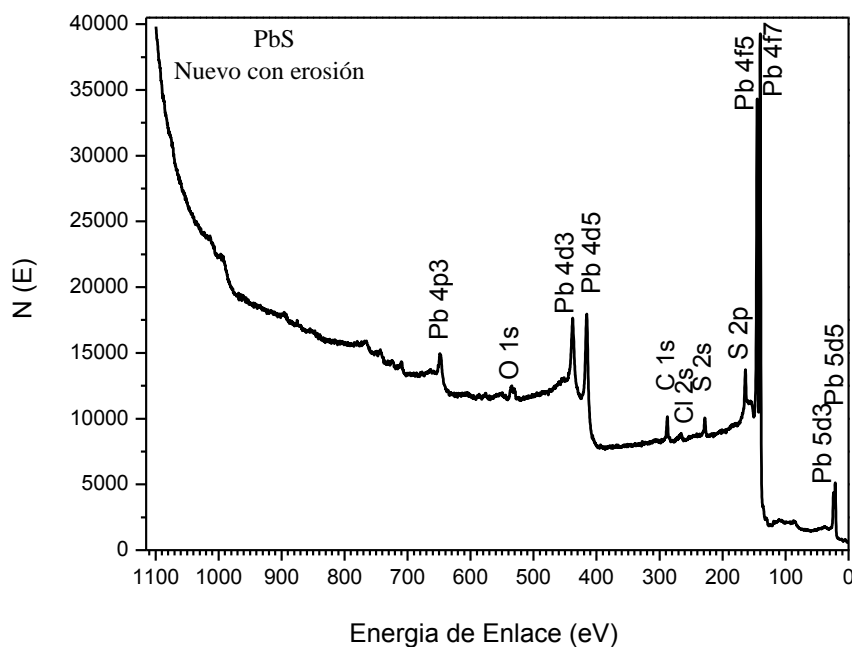


Figura 29. Esta muestra el espectro XPS de las películas delgadas de PbS preparado con nuestra nueva formulación con una erosión de 60 segundos mediante un haz de iones de Ar.

Tabla 6. En esta tabla se correlacionan los elementos presentes en la película analizada en la figura 29, con sus valores y niveles de energías de enlace.

Energía (eV)	648	436	413	228	164	147	142	23	18
Átomos	Pb 4p <sub>3/2</sub>	Pb 4d <sub>3/2</sub>	Pb 4d <sub>5/2</sub>	S 2s <sub>1/2</sub>	S 2p <sub>3/2</sub>	Pb 4f <sub>5/2</sub>	Pb 4f <sub>7/2</sub>	Pb 5d <sub>3/2</sub>	Pb 5d <sub>5/2</sub>

### 3.2. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Se presenta a continuación la comparación de las morfologías superficiales tanto de las capas delgadas de PbS producidas por la formulación estándar, como por la nueva formulación.

La figura 30, nos muestra la morfología superficial de la capa de PbS elaborada con la formulación de referencia. Aquí se observa la formación de una estructura granular distribuida uniforme y representativamente; los puntos claros representan levantamientos máximos de 161.72 nm, mientras que las regiones oscuras correspondientes a regiones más profundas a las cuales se les asigna el valor de cero. Los gránulos se estiman de un tamaño del orden de 400 nm; mientras que en la parte derecha de la figura 30, podemos apreciar una imagen en perspectiva correspondiente a un ángulo de caracterización determinado diferente al primero del lado izquierdo

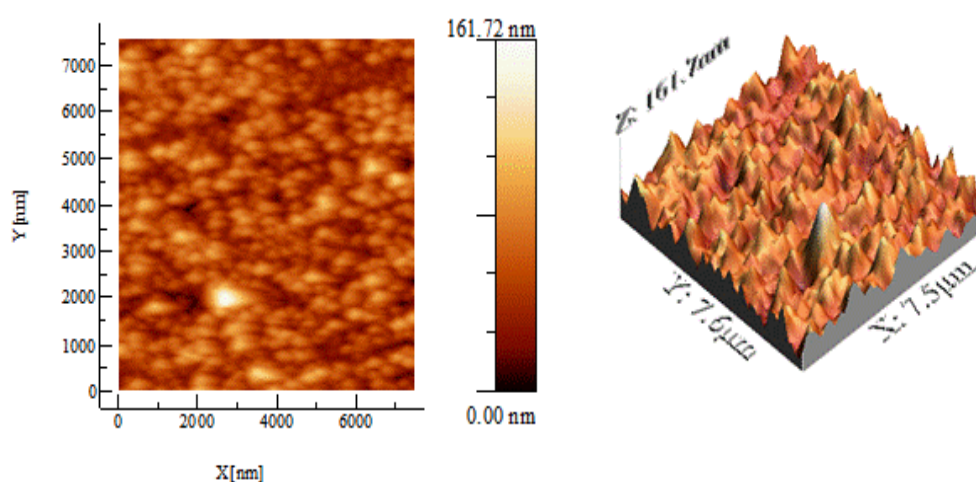


Figura 30. Vistas normal y en perspectiva de una película delgada de PbS, elaborada con la formulación estándar.

En la figura 31, se muestra la morfología superficial de la capa de PbS elaborada con la nueva formulación propuesta, observando la formación de una estructura granular distribuida uniforme y representativamente; las alturas máximas son 107.56 nm.

El tamaño de los gránulos están entre 200 y 500 nm; en la parte derecha de la figura 31 es posible apreciar una imagen en perspectiva correspondiente a un ángulo de caracterización determinado diferente al primero del lado izquierdo

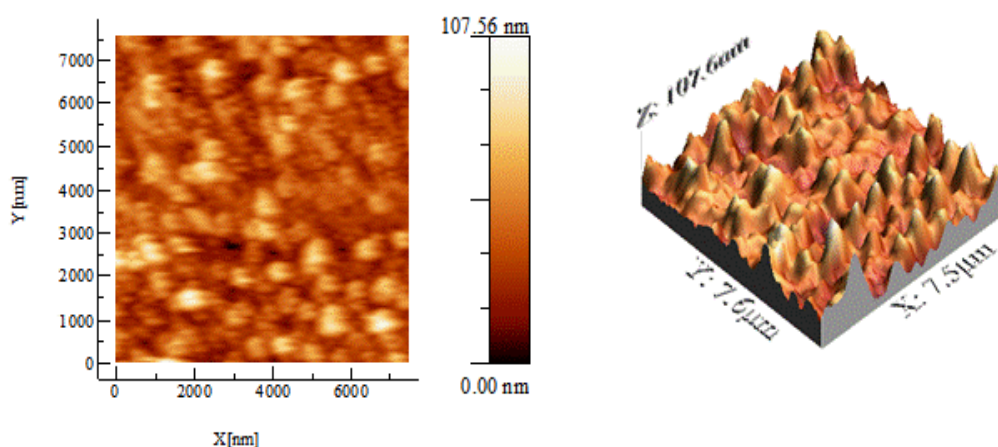


Figura 31. Vistas normal y en perspectiva de una película delgada de PbS, elaborada con la nueva formulación.

### 3.3.MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Otro tipo de caracterización implementada para estudiar el nuevo material sintetizado fue la microscopía electrónica de barrido, por sus siglas en inglés SEM. Se logró observar una mejor amplificación de la superficie como explicaremos en las siguientes figuras; en la figura 32, se tiene una imagen con 50,000 acercamientos, con una comparación contra una escala indicada correspondiente a 500 nm. En esta micrografía pueden apreciarse vértices planos que conforman a los granos del material PbS obtenido con la nueva formulación química, así mismo una regularidad recurrente en la muestra analizada. Esta regularidad morfológica se correlacionará con la estructura obtenida mediante los rayos X que serán mostradas más adelante.

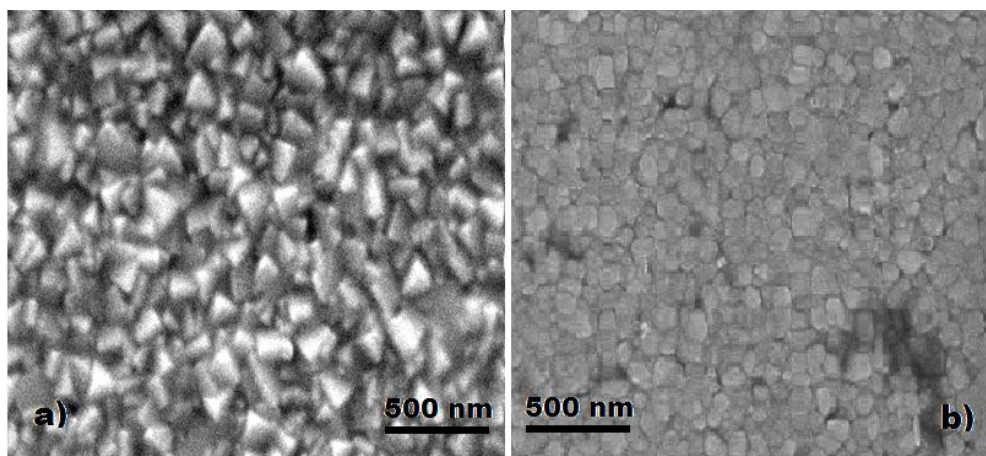


Figura 32. Imagen a escala de 500 nanómetros de la nueva formulación de PbS, parte a),  
Parte b) típica.

En la figura 33, se eligió una escala menor de acercamiento del orden de 20,000 aumentos, en la micrografía se indica una escala de comparación de un micrómetro y en la imagen se pueden observar algunos cuantos granos que crecieron mucho más del promedio; esta micrografía fue una corrida en un área diferente sobre la muestra que la utilizada para tomar la imagen de la figura 32. Debido a la menor magnificación en ambas micrografías se pierden los detalles de forma de los granos, notándose apenas los límites o las fronteras.

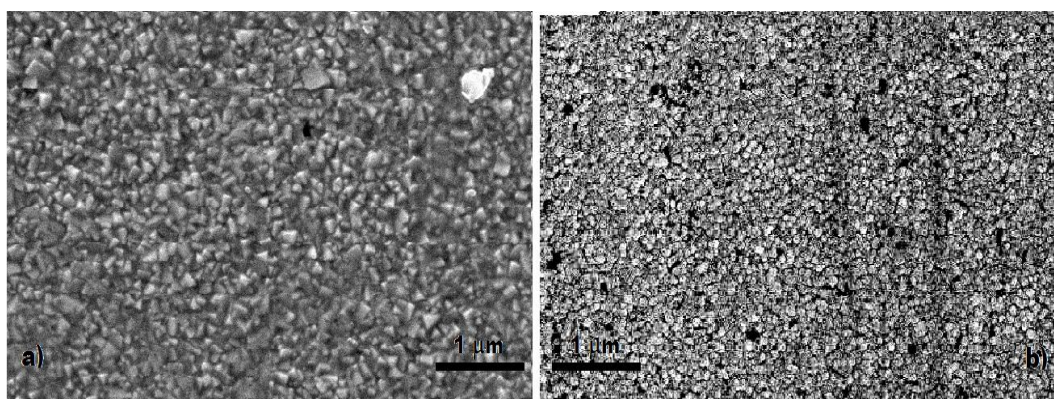


Figura 33. Imagen a escala 1 micrómetro de la nueva formulación de PbS, parte a),  
Parte b) típica.

### 3.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La caracterización por difracción de rayos X permite determinar la estructura cristalina, las direcciones preferenciales y el tipo de material (monocristalino, policristalino o amorfo).

La figura 34, nos presenta un difractograma de la nueva formulación con PbS, en la cual se observa que la orientación preferencial corresponde a la dirección (1 1 1) de una estructura cúbica, la cual es perpendicular a los planos cristalográficos, la siguiente intensidad o frecuencia de aparición corresponde a los planos cristalográficos perpendiculares a la dirección (2 0 0), así mismo aparecen con menor intensidad o menor frecuencia, cristales orientados en las direcciones (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2) [8].

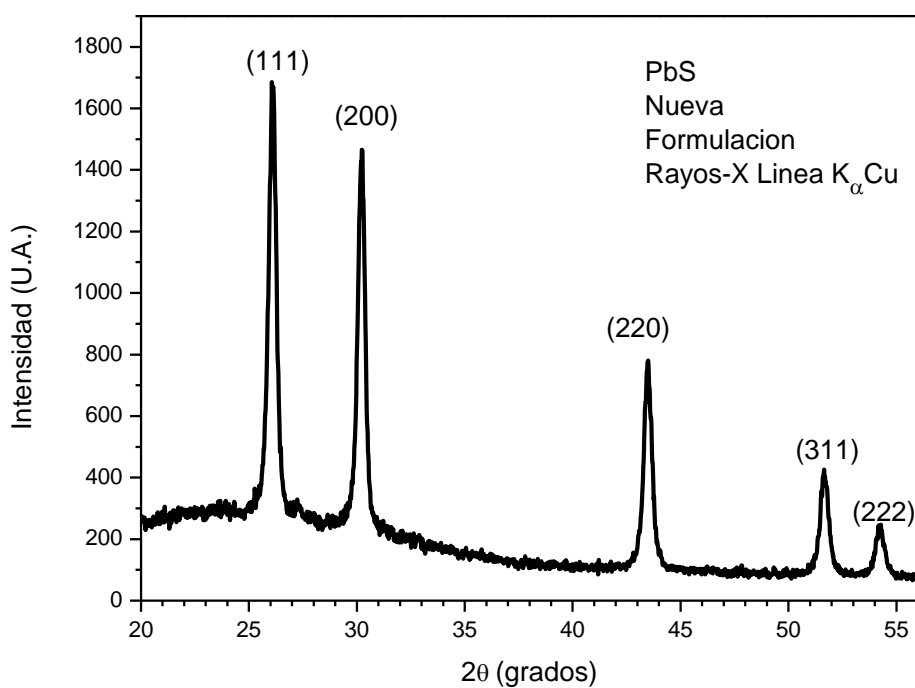


Figura 34. Se muestra el espectro de rayos X de las películas de PbS con la nueva formulación.

Tabla 7. En esta tabla se presentan los Índices de Miller correspondientes a los picos de una estructura Cúbica, así como los ángulos correspondientes para una película delgada de sulfuro de plomo crecida con la formulación típica.

Índices Miller	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
$2\theta$	26.11	30.24	43.49	51.65	54.28

Para el difractograma de la formulación tradicional mostrada en la figura 35, se observa que la orientación preferencial corresponde a la dirección (2 0 0) de una estructura cúbica, la cual es perpendicular a los planos cristalográficos, la siguiente intensidad o frecuencia de aparición corresponde a los planos cristalográficos perpendiculares a la dirección (1 1 1), de la misma manera que las intensidades de aparición de los cristales orientados, se sitúan en las direcciones (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2)

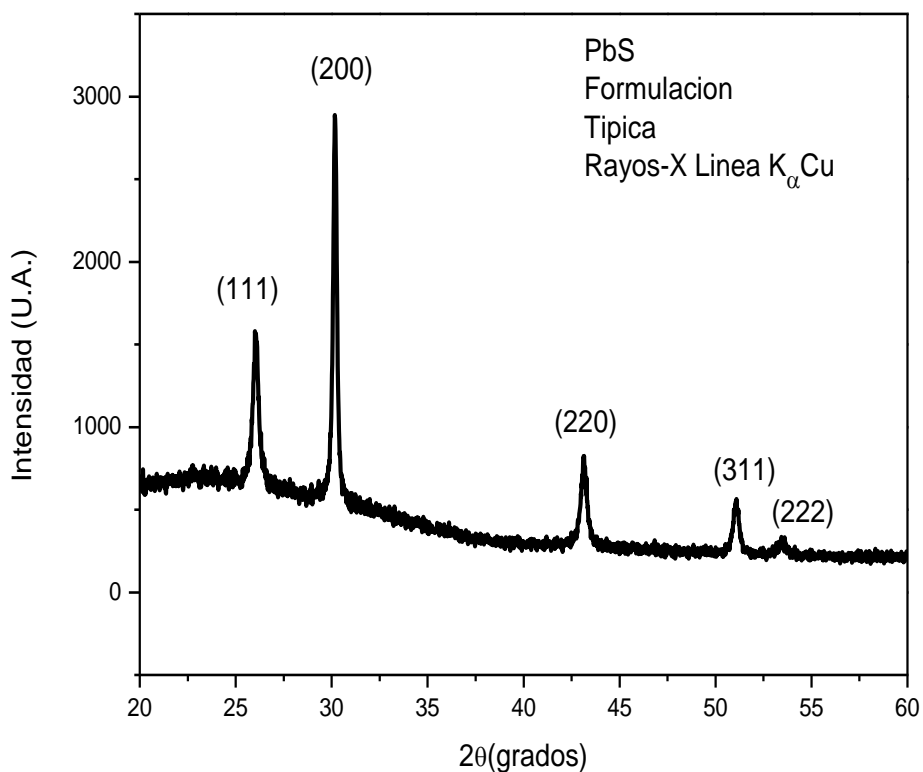


Figura 35. Muestra un difractograma en Rayos X de la película elaborada con la formulación típica del PbS.



Tabla 8. En esta tabla se presentan los Índices de Miller correspondientes a los picos de una estructura cúbica, así como los ángulos correspondientes para una película delgada de sulfuro de plomo obtenida con formulación propuesta.

Índices Miller	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
$2\theta$	26	30.16	43.15	51.08	53.42

### 3.5. UV-VISIBLE (ABSORCIÓN, TRANSMISIÓN Y REFLEXIÓN)

En esta parte se analizan las respuestas ópticas en la región conocida como Ultravioleta-Visible para las películas delgadas de PbS nuevo y típico, empezando con las gráficas correspondientes a la absorción, ver figura 36 en seguida continuamos con la transmisión, ver figura 37 y finalmente la reflexión, ver figura 38.

#### 3.5.1. Absorción

Puesto que este material tiene un borde de absorción de  $\lambda=3351$  nm, [5]. En nuestra medición se encontró absorción mayor al 60% entre 300 nm a 840 nm como se muestra en la figura 36. Como el material absorbe demasiado en este rango entonces presenta una coloración oscura. Sin embargo se puede alcanzar a notar un leve borde de absorción un poco antes de los 700 nm en las gráficas de absorción en ambos materiales, lo cual se debe asociar a algún efecto que por lo pronto no se sabe su naturaleza.

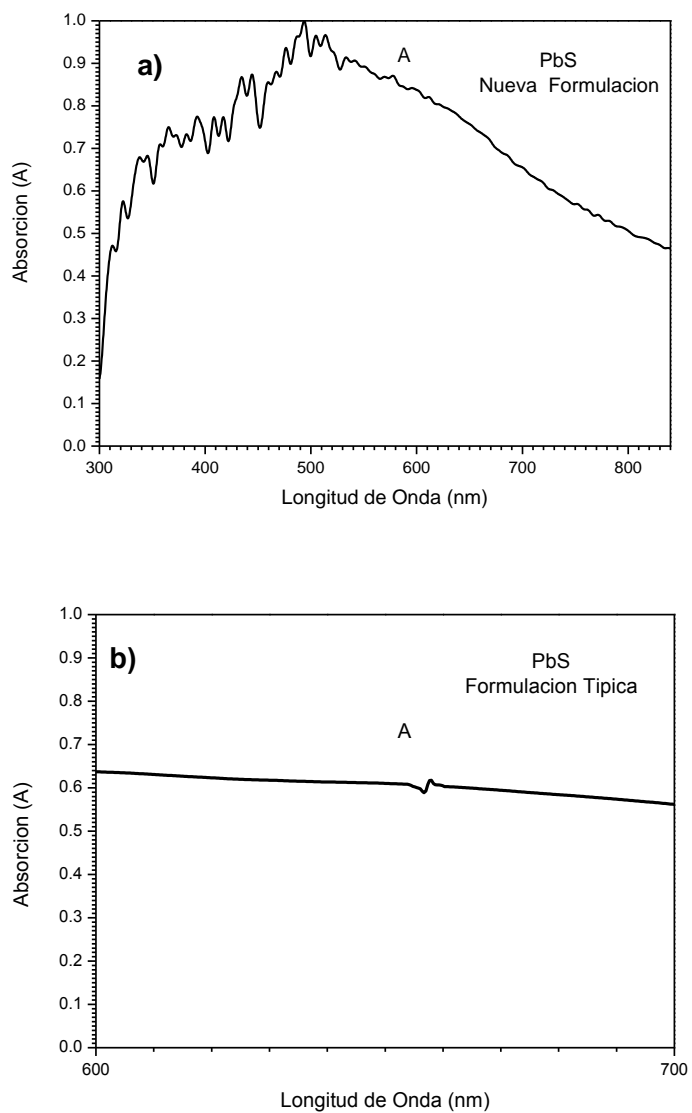


Figura 36. Muestra la variación de la Absorción con respecto a la longitud de onda en el PbS preparado con la nueva formulación a) y latípica b).

### 3.5.2. Transmisión

En la figura 37 lo que se observa en las partes a) y b) es respuesta óptica de transmisión menor al 30%, debido a esto esperamos que el material al ser muy poco transmitivo en este rango presente opacidad o bien coloración oscura.

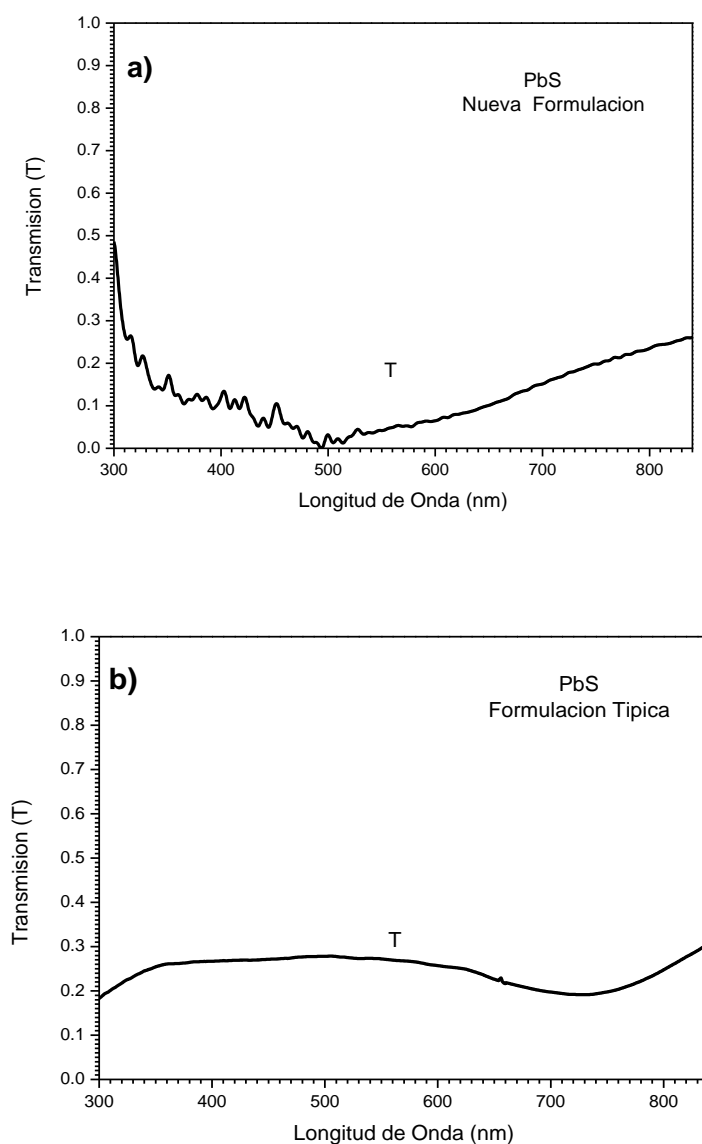


Figura 37. Muestra la variación de la transmisión con respecto a la longitud de onda  $\lambda$  (nm) en el PbS elaborado con la nueva formulación a) y la típica b).

### 3.5.3. Reflexión

Finalmente, en la figura 38 en las partes a) y b) se observa la respuesta óptica de reflexión de ambas películas que fueron crecidas en esta investigación, obteniendo reflexiones menores al 30% para la mayor parte de las longitudes de onda localizadas en este rango, debido a esto sucede que el material al ser muy poco reflectivo en este rango, presente muy poco brillo y además se observa que el PbS típico tiene más brillantes por arriba de los 700 nm que el PbS de la nueva formulación.

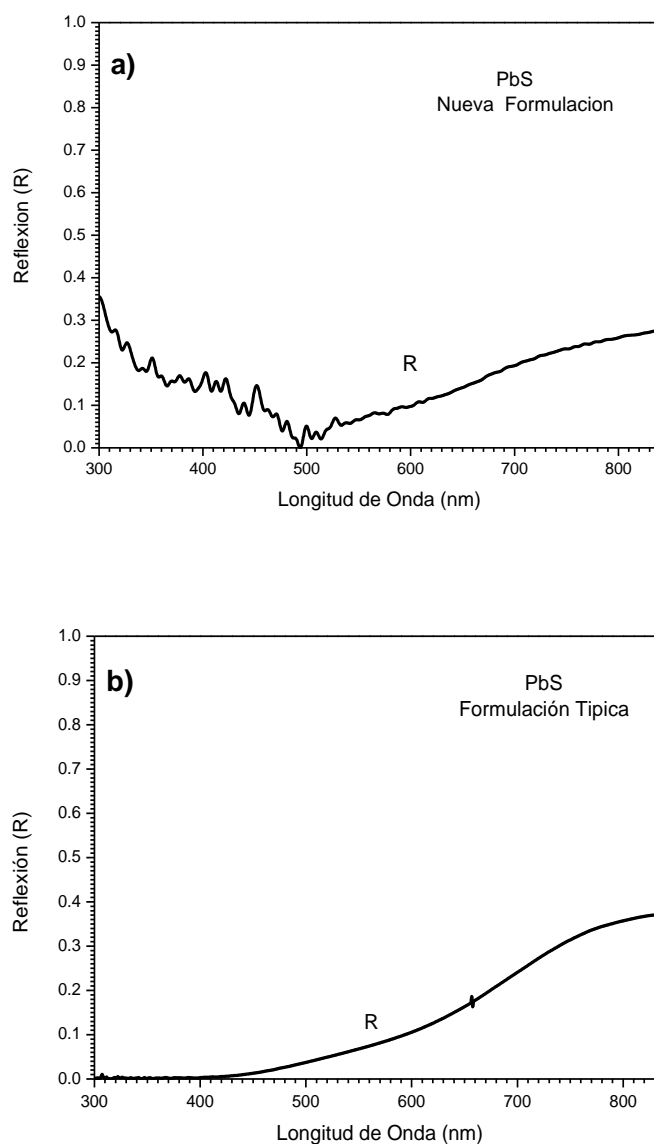


Figura 38. Muestra la variación de la reflexión con respecto a la longitud de onda  $\lambda$  (nm) en el PbS preparado con la nueva formulación a) y la típica b).

### 3.5.4. Derivada de la absorción

Como un criterio para visualizar ligeros cambios en los comportamientos de las respuestas ópticas, puede usarse la derivada de estas propiedades, de esta manera pueden ser detectados efectos y transiciones electrónicas que ocurren en el material. En nuestro caso se encuentra un pequeño umbral o alabeación en las propiedades ópticas del nuevo material, el cual fue calculado derivando la absorción óptica con respecto a la longitud de onda de ambas formulaciones. El borde de absorción para ambas películas es 689 nm, como se puede apreciar en las figuras 40 y 41.

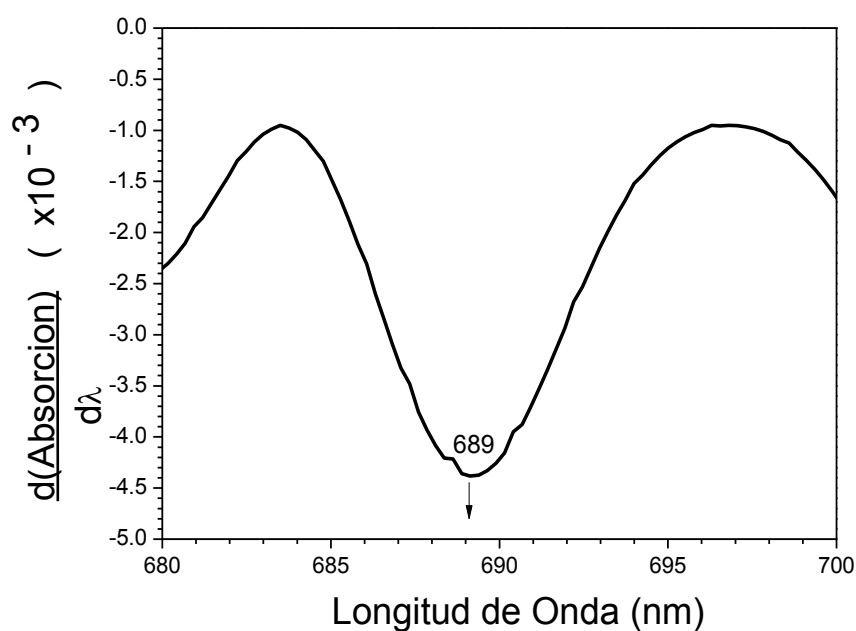


Figura 39. Muestra la derivada de la absorción con respecto a la longitud de onda  $\lambda$  (nm) en PbS elaborada con la formulación propuesta.

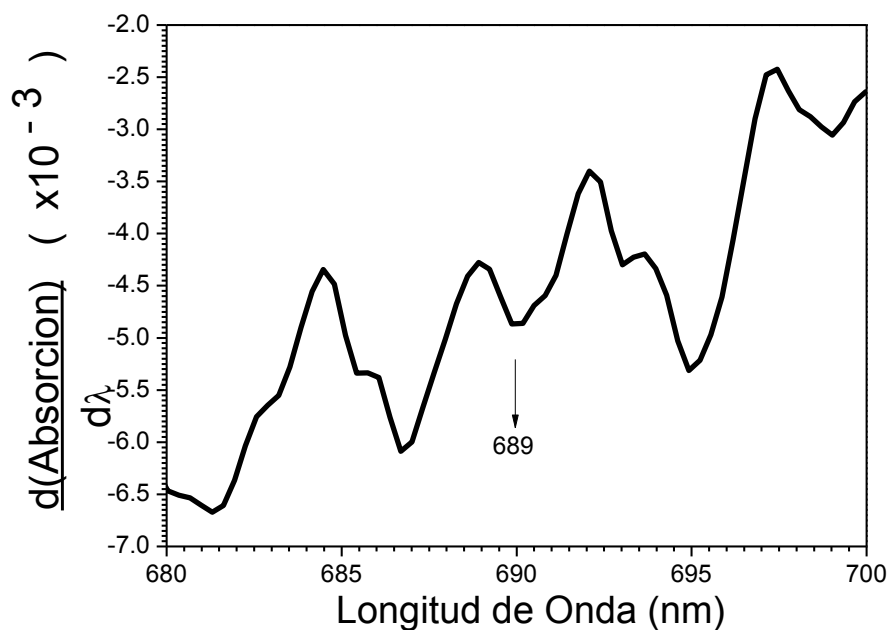


Figura 40. Muestra la derivada de la absorción con respecto a la longitud de onda  $\lambda$  (nm) en PbS elaborada con la formulación típica.

Se ha utilizado el proceso de deposición por baño químico para elaborar otros compositos tales como PbS en una matriz de almidón, estos compositos se deben caracterizar minuciosamente para comparar las propiedades del material en confinamientos a escalas nanométricas. En la Figura 42, se presenta un espectro electrónico por rayos-X de un Composito Almidón-PbS

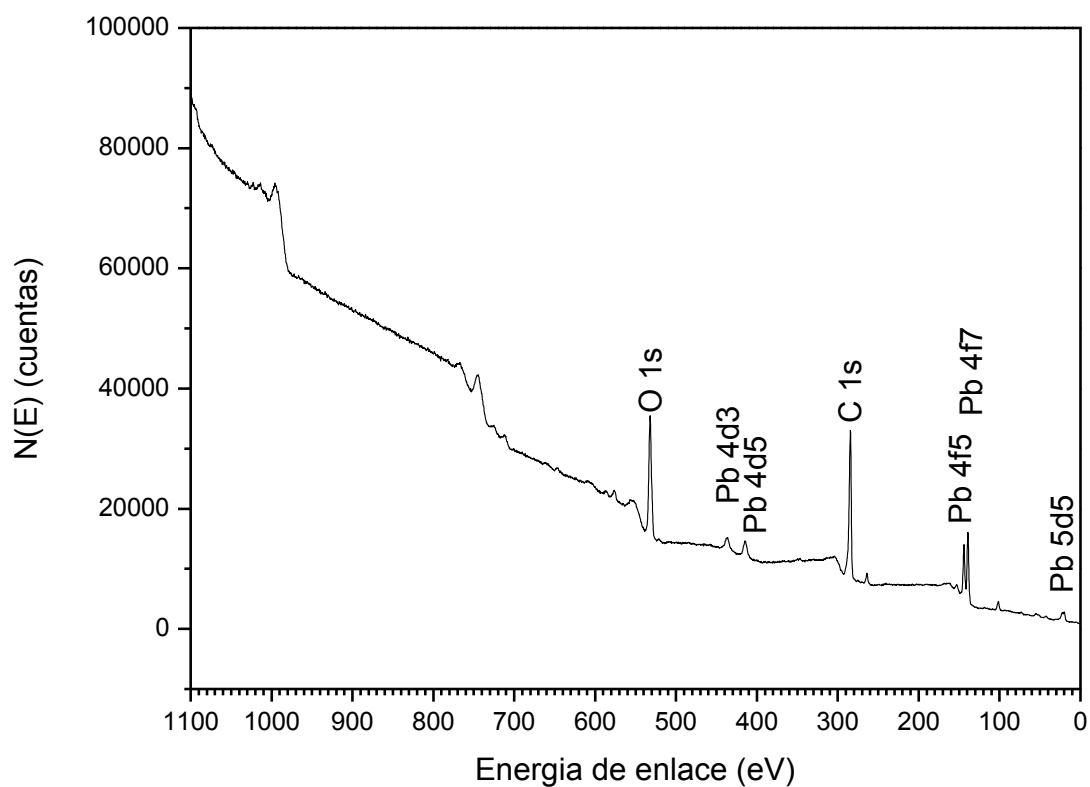


Figura 41. En este XPS se muestra la composición química de un compuesto donde se hace una reacción de PbS típico y no se agrega un sustrato sólido sino almidón en polvo.

Otra de las aplicaciones del PbS en forma de películas delgadas ha sido como canal de transistores de efecto de campo o también conocidos como transistores de películas delgadas (Del Inglés FET y TFT, respectivamente). En la figura 45 se ilustra la aplicación que ha llevado a un grupo de colaboradores a obtener buenos resultados y ya se les ha propuesto que realicen el mismo dispositivo para el nuevo tipo de películas aquí obtenidas como una nueva aportación. El largo de los electrodos  $W = 200 \mu\text{m}$  [8].

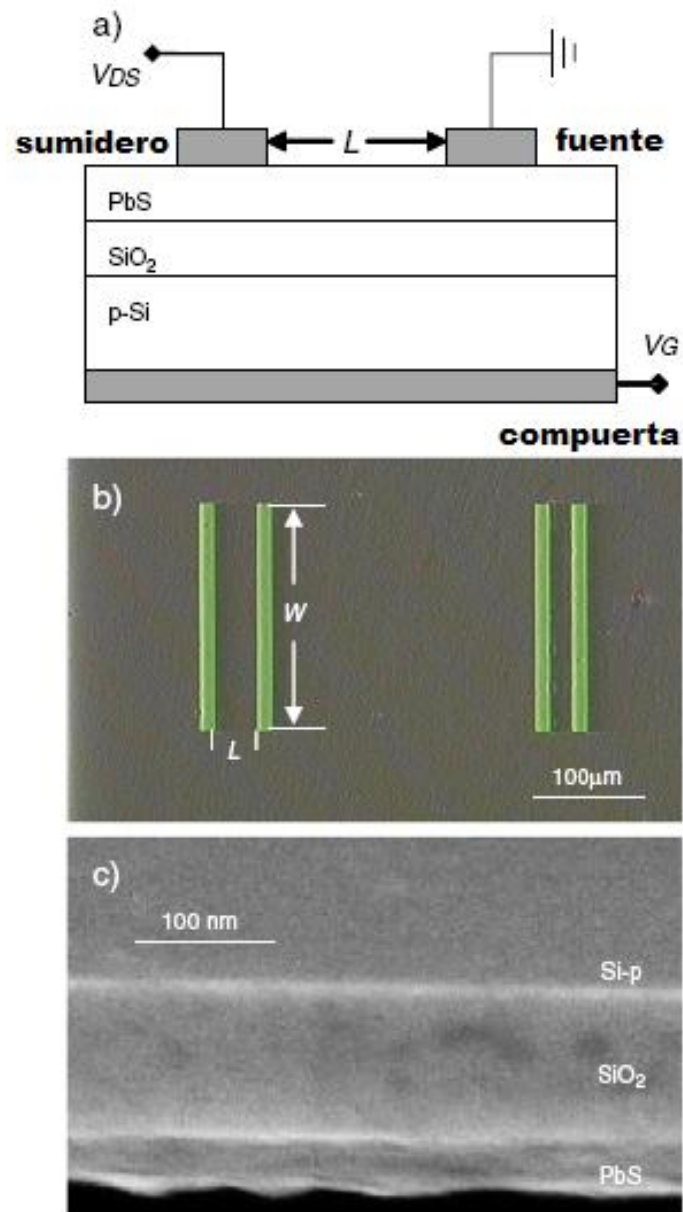


Figura 42. a) Esquema de la sección transversal de un TFT a base de PbS. b) Vista superior de dos TFT's con diferentes longitudes de canal ( $40 \mu\text{m}$  y  $20 \mu\text{m}$ ). c) Imagen SEM de la sección transversal del dispositivo.



En la figura 46. Se presentan las curvas conocidas como características o de operación, de tres transistores de efecto de campo o transistores de películas delgadas, las longitudes de canal de estos dispositivos fueron 80,40 y 20  $\mu\text{m}$ . A medida de que el voltaje de compuerta se hace más negativo, de 0 V hacia -40 V, las corrientes que se miden entre “Drain y Source” disminuyen o se incrementan negativamente hasta saturarse, lo cual es el comportamiento típico de un transistor [9, 10, 11].

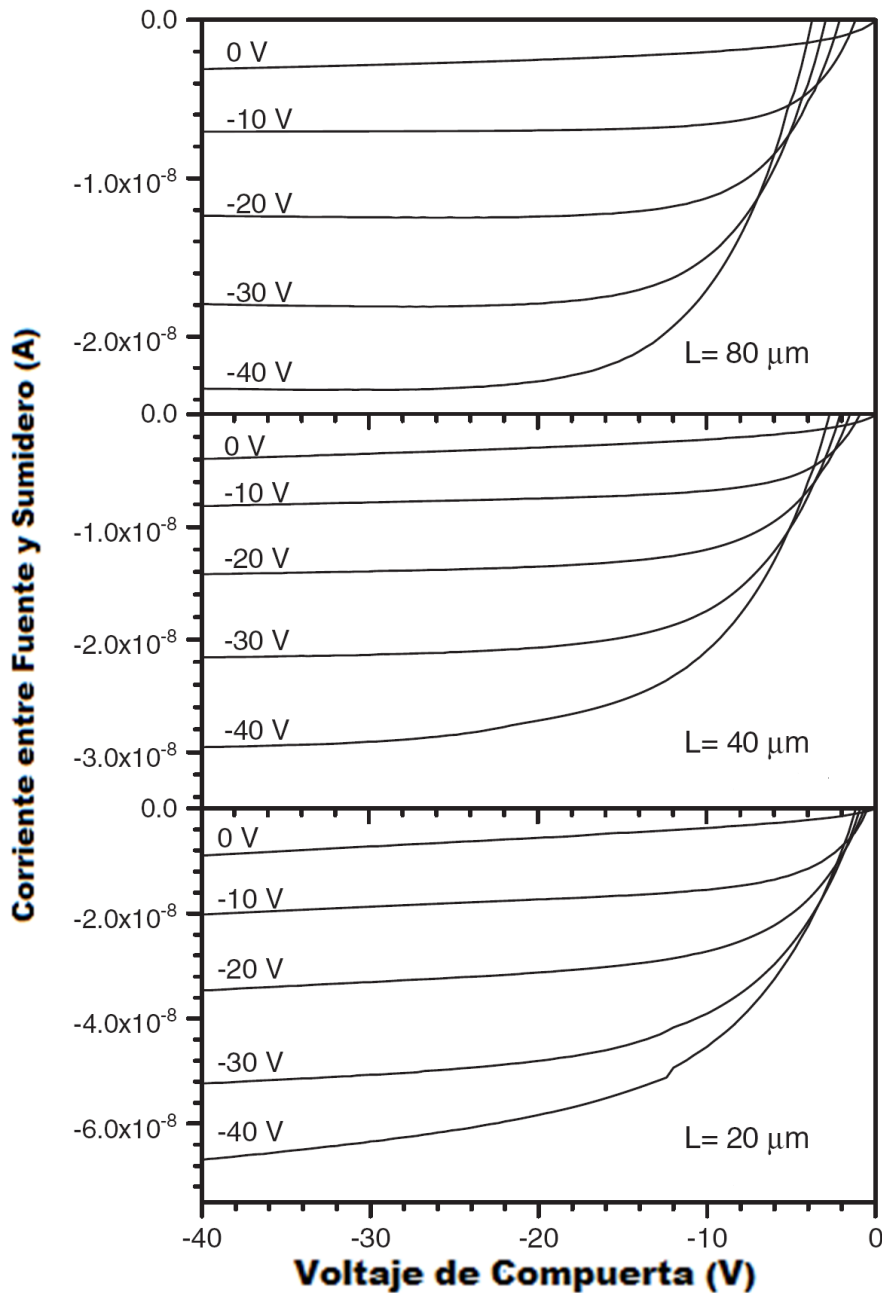


Figura 43. Familias de curvas  $I_{DS}$  vs.  $V_{DS}$  para valores de  $V_G$  (0, -10, -20, -30 y -40 V) y tres longitudes de canal como se indica ( $L=20,40, 80 \mu\text{m}$ ) para TFT's a base de PbS.

En la figura 47 se muestran fotografías de ambas películas investigadas en el presente trabajo de investigación. La película del lado izquierdo es sulfuro de plomo crecido con el procedimiento que se tomó como referencia con un tiempo de depósito de 60 min. La de la derecha se creció con la formulación propuesta en un tiempo 8.5 min.

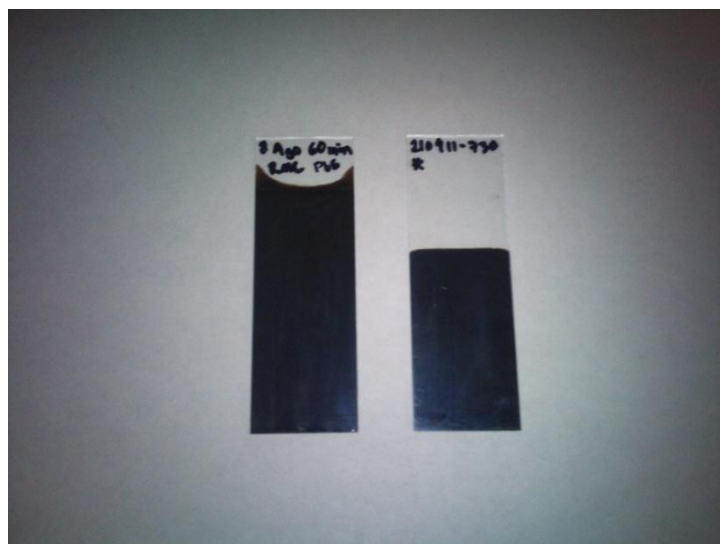


Figura 44. En esta fotografía se observa en el lado izquierdo una muestra de la formulación típica y del lado derecho la formulación propuesta.

Tabla 9. Se muestran los grosores obtenidos para las películas delgadas de PbS elaboradas con nuestra nueva formulación con diferentes tiempos de deposición.

Tiempo	Grosor
6 minutos	104.3 nm.
7 minutos	115.6 nm.
8.5 minutos	141.7 nm.
15 minutos	170 nm.

Una película similar a la que se elaboró durante un periodo de 15 minutos, puede ser obtenida con la formulación típica en un tiempo  $t$  de deposición de dos horas con temperatura ambiente. El grosor de la película con la formulación propuesta es de 141.7 nm.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

#### 4.1. CONCLUSIONES

Se logra la obtención de películas de Sulfuro de Plomo utilizando como agente acomplejante la polietilenimina, la temperatura de la reacción fue 60°C, por lo tanto, el método de depósito químico si fue efectivo.

Los espectros de difracción de rayos X nos confirman que lo depositado sobre los sustratos de vidrio es PbS, ya que los picos de difracción obtenidos corresponden a este elemento. Además los mismos picos de difracción obtenidos nos indican que el PbS corresponde a una estructura cristalina cubica centrada en las caras.

La comparación de los resultados de XRD muestran que la película con la nueva formulación presenta una orientación cristalográfica preferencial (111) y la formulación tradicional presenta una orientación cristalográfica (200).

En el caso de los XPS, para una misma formulación, se obtuvieron picos más intensos de Pb para las muestras con erosión. Las energías de enlace permanecieron invariantes, sin embargo, tres nuevas energías aparecieron en el caso de la formulación estándar con erosión. Así, cuando no hay erosión, las energías de enlace son las mismas para ambas formulaciones, pero la comparación de los materiales cuando se les erosiona, muestra que la formulación típica presenta una mayor diversidad de energía de enlace del PbS, lo que implica compuestos no estequiométricos.

Las imágenes AFM se observa una disminución en las alturas de los gránulos en un 60% aproximadamente de la nueva formulación con respecto a la tradicional. Por otra parte, la distribución granular es más homogénea en el caso típico teniendo un diámetro de 400 nm, mientras que en la nueva formulación los tamaños varían desde 200 nm a 500 nm. Como lo confirman las mediciones del SEM.

La posibilidad de contar con diferentes alternativas de preparación del PbS por sí misma se vuelve una solución cuando no se cuenta con todos los reactivos necesarios para la formulación típica.

La polietilimina comprobó ser más eficiente que la trietanolamina ya que se disminuyó el tiempo de formación para una misma película con los mismos grosores, propiedades químicas y físicas.

## **4.2. PERSPECTIVAS**

Se pretenderían variar las concentraciones o temperaturas para mejorar los tiempos y las condiciones químicas del PbS. [11, 12, 13]

Se conocen investigaciones con el PbS típico como semiconductores tipo-p sobre celdas solares, donde se podrían hacer los mismos experimentos con la formulación propuesta.

También se han fabricado transistores FET y TFT utilizando el PbS tradicional, lo cual nos da la posibilidad de plantear la fabricación de estos con la nueva formulación [14,15].

## REFERENCIAS

- [1] M. G. Sandoval-Paz, "Structural and optical studies on thermal annealed  $\text{In}_2\text{S}_3$  films prepared by chemical bath technique".
- [2] Nair, P.K., "Semiconductors thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications" *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52,313-344.
- [3] Yamaguchi, K. Yoshida, "Structural and compositional analyses on indium sulfide thin films deposited in aqueous chemical bath containing indium chloride and thioacetamide" *Thin films* 431-432-358 (2003)
- [4] Chopra, K. L. and Das, S.R. "Thin films solar cells", 1<sup>o</sup> edition, Plenum P.
- [5] Valenzuela Jáuregui Jeannette Judith "Síntesis y caracterización de películas delgadas Semiconductoras de PbS Mediante la Técnica de Deposito Químico Variando Parámetros de Tiempo y Temperatura", Tesis de Licenciatura en Químico Biólogo, Universidad de Sonora, Julio 1998.
- [6] Mendívil Reynoso Temístocles, "Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de óxido de Zinc", Tesis de Maestría en Ciencias (Física), Universidad de Sonora, Agosto de 2010.
- [7] Halliday, Resnick, Walker. "Fundamentos de Física Vol. 2", Sexta Edición. 2002 Editorial Patria.
- [8] J.J. Valenzuela-Jáuregui, R. Ramírez-Bon, A. Mendoza-Galván, M. Sotelo-Lerma, *Thin Solid Films* 441 (2003) 104.
- [9] I.E. Morales-Fernández, M.I. Medina-Montes, L.A. González, B. Gnade, M.A. Quevedo-López, R. Ramírez-Bon, Electrical behavior of p-type PbS-based metal-oxide-semiconductor thin film transistors, *Thin Solid Films*, Volume 519, Issue 1, 29 October 2010, Pages 512–516

- [10] W.E. Howard, in: C.R. Kagan, P. Andry (Eds.), Thin Film Transistors, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003.
- [11] S.J. Castillo, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, F.J. Espinoza-Beltrán, M. Sotelo-Lerma, J. González-Hernández, G. Martínez, Thin Solid Films 373 (2000) 10.
- [12] M.B. Ortuño-López, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, Thin Solid Films 457 (2004) 278.
- [13] M.B. Ortuño-López, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, Vacuum 76 (2004) 181.
- [14] M.G. Sandoval-Paz, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, Thin Solid Films 515 (2007) 3356.
- [15] R.A. Orozco-Terán, M. Sotelo-Lerma, R. Ramírez-Bon, M.A. Quevedo-López, O. Mendoza-González, O. Zelaya-Angel, Thin Solid Films 343 (1999) 587.

## APÉNDICES

### A.1.DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal, estos interactúan con los planos paralelos de dicho cristal con determinados ángulos  $\theta$ . Esta interacción se logra en el momento en que un rayo X en particular es dispersado en la superficie por los átomos constituyentes del mismo. Los rayos X que no son dispersados en estos primeros planos, pueden hacerlo en el segundo, tras atravesar el primer plano, mediante la interacción de los mismos con los átomos de este plano y los rayos X que tampoco son dispersados en el segundo plano y así sucesivamente. De esta manera, tendremos la difracción de rayos X.

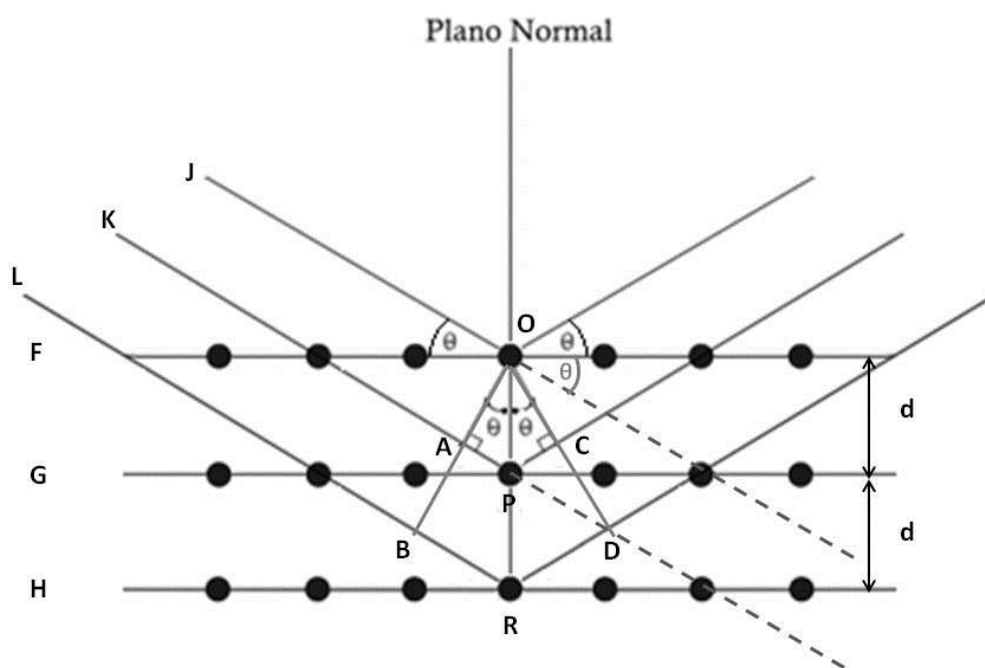


Figura A. 1. Difracción de rayos X en un material caracterizado mediante la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Cuando los rayos x con una misma longitud de onda son dispersados y están en fase, se refuerzan produciendo una longitud de onda con amplitud doble y esta última puede ser observada como una señal grande mediante el uso de un detector, este detector puede ser una placa fotográfica o un dispositivo para registro.

Los rayos J y K viajan la misma distancia hasta el momento de la difracción excepto por la distancia AP+PC es decir el rayo k se desplaza esta distancia más lejos que el rayo J. el mismo caso será para el rayo L, con respecto al K, cuya diferencias de distancias es igual a AP+PC y BR+RD sean igual a un número entero de la longitud de onda de los rayos X.

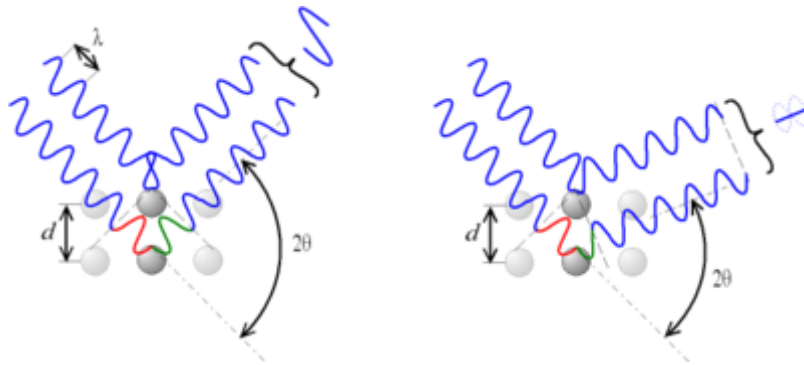


Figura A. 2. Aumento o disminución de la longitud de onda.

$$AP + PC = n\lambda \quad \text{y}$$

$$BR + RD = n\lambda$$

Donde n es un número entero sencillo. Observando que el ángulo JOB es un ángulo recto y de igual manera lo es el ángulo FOR podemos decir que

$$\theta = \theta'$$

Sabemos que el  $\text{sen } \theta$  es igual al cateto opuesto sobre la hipotenusa, entonces el  $\text{sen } \theta$  es igual a la distancia AP sobre OP.

$$\text{Sen } \theta = AP/OP$$

$$\text{Si } OP = d$$

$$\text{Sen } \theta = AP/d$$



Entonces

$$AP = d \sin \theta$$

Respecto a la distancia BR sobre PR sucede lo mismo y se llega a  $BR = d \sin \theta$

Ya que las distancias AP y PC son iguales, tenemos:

$$AP = PC = d \sin \theta$$

Ya que la diferencia de la distancia entre J y K es  $AP + PC$  tendremos que:

$$AP + PC = 2 d \sin \theta$$

La cual es llamada Ley de Bragg.

## A.2. REDES DE BRAVAIS

Como se mencionó anteriormente los sólidos se clasifican en cristalinos y amorfos. El sólido cristalino presenta en su estructura rigidez y un orden de largo alcance; los átomos, iones o moléculas que están formando a este material sólido se encuentran ocupando lugares específicos. Por otra parte, el sólido amorfo es un sólido de corto alcance y sus átomos escasamente llegan a formar un arreglo estructural regular. Por medio de la difracción de rayos X podemos determinar a cuál de los dos tipos de sólido pertenece.

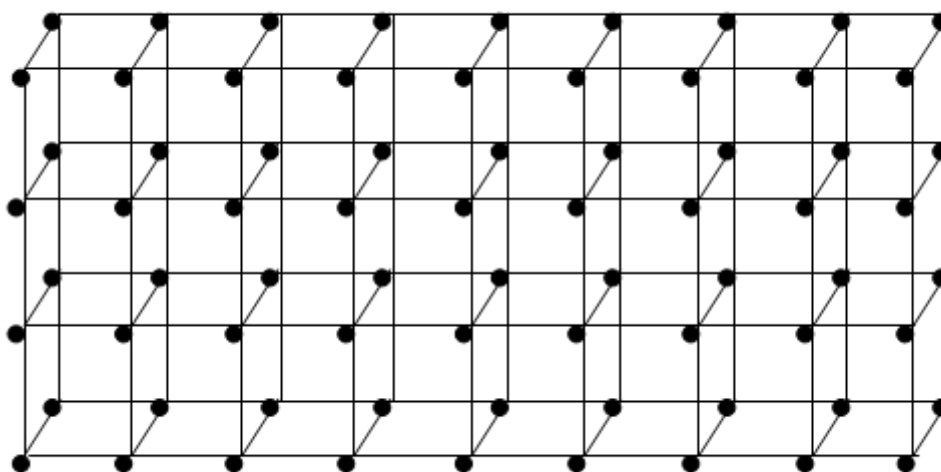


Figura A. 3. Representación de un arreglo tridimensional en el espacio

Si únicamente tomamos el plano exterior, podemos compararlo con una red, en la cual cada punto negro representa la base de átomos o moléculas que estén conformando a dicho cristal. En el caso del PbS esta base está compuesta por átomos de plomo y azufre. Aun más, estas bases elementales llegan a conformar una unidad repetitiva en toda la red cristalina, la cual se llama celda unitaria, esta celda unitaria llega a repetirse en las tres dimensiones del cristal. Existen 14 tipos de estructuras cristalinas o redes de Bravais las cuales se pueden clasificar en 7 sistemas generales. Para el caso de un sólido cristalino tendremos un arreglo tridimensional en el espacio

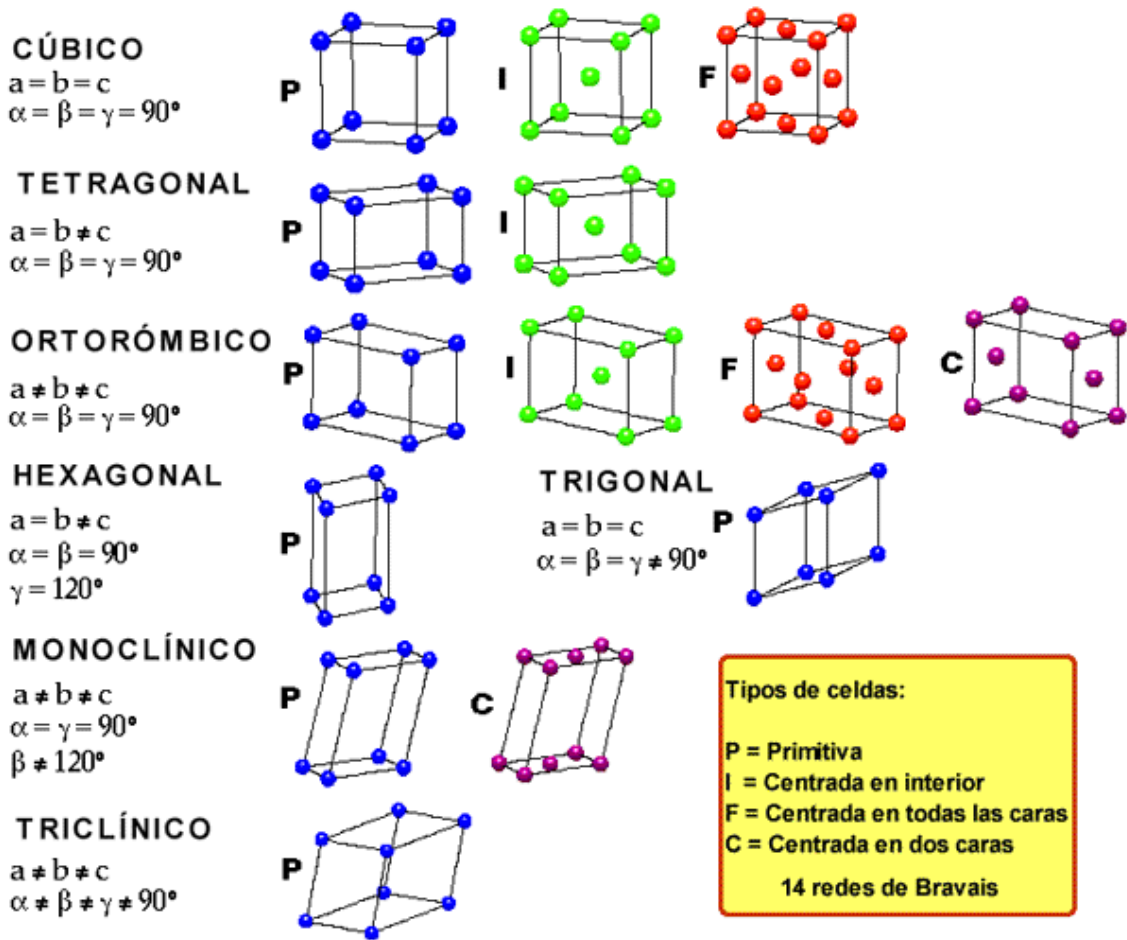


Figura A. 4. Los 14 retículos cristalinos posibles.

En esta figura  $a$ ,  $b$  y  $c$  representan el largo, ancho y altura de la estructura cristalina, mientras que  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son respectivamente los ángulos que se forman entre  $b$  y  $c$ ,  $a$  y  $c$ , entre  $a$  y  $b$ .

Los distintos tipos de materiales semiconductores cristalinos presentaran una o más de estas estructuras cristalinas. En el caso del PbS, ya se mencionó que presenta una estructura cubica centrada en las caras con una base de dos átomos. Esta estructura cristalina es también conocida como zincblenda proviene de la estructura del ZnS

En el caso de un compuesto cristalino formado por dos átomos (base de dos átomos) y de una estructura cubica, imaginando esta misma en un plano de tres dimensiones, se

puede determinar la posición de cada átomo en el espacio cristalino. Si se considera a uno de los dos átomos como origen en  $(x, y, z)$  su posición es  $(0, 0, 0)$  mientras que el segundo átomo tiene una posición  $(1/4, 1/4, 1/4)$  respecto del primer átomo

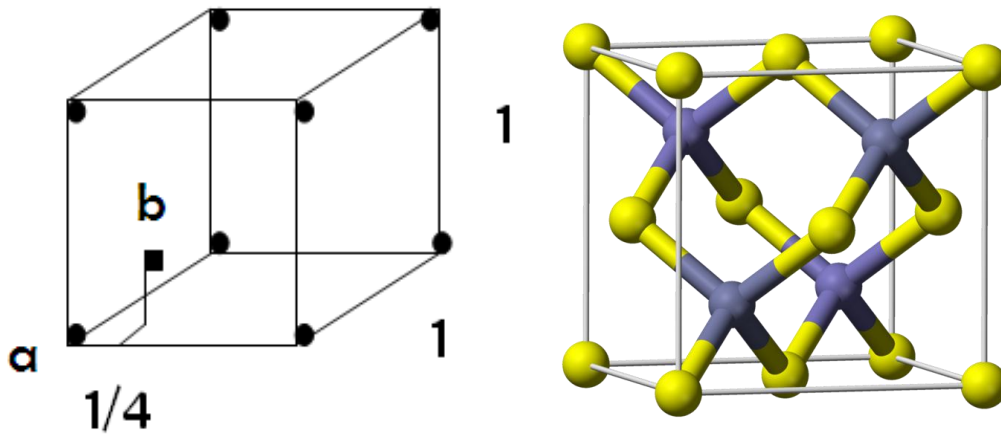


Figura A. 5.Representación estructura cubica.

Esto se debe a que una estructura cubica al atravesar una línea recta de extremo a extremo, los átomos secundarios al primero se encuentran sobre esta línea y resultan en coordenadas iguales

### A.3. INDICES DE MILLER

En una red cristalina como la observada anteriormente, si se toma en cuenta únicamente en dos dimensiones es más fácil visualizar los conjuntos de planos cristalinos que se pueden obtener.

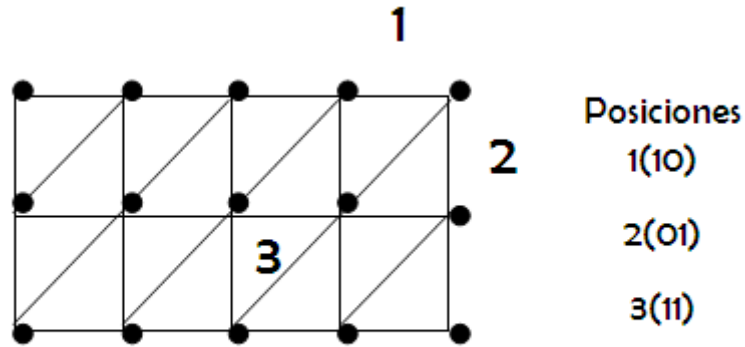


Figura A. 6. Esquema que muestra tres conjuntos de planos cristalinos.

Estos son los planos de un cristal, los cuales se obtienen por coordenadas en tres dimensiones (x, y, z) mediante intersecciones de los ejes. Los pasos a seguir para obtener los índices de Miller son:

- ) Determinar las intersecciones con los ejes principales.
- ) Obtener los recíprocos de las intersecciones.
- ) Multiplicar por un número entero para obtener números enteros menores.