

00368 1 73



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

PROPIEDADES OPTOELECTRONICAS DE
PELICULAS DELGADAS DE CdS DEPOSITADAS QUIMICAMENTE

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN FISICA DE MATERIALES

P R E S E N T A :

JOSE CAMPOS ALVAREZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F. A 25 DE OCTUBRE DE 93



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

- 0. Introducción.
- 1. Teoría del transporte eléctrico en semiconductores policristalinos de película delgada.
 - 1.1 Introducción.
 - 1.2 Modelos de transporte eléctrico en semiconductores policristalinos.
 - 1.3 Recombinación superficial.
 - 1.4 Regla del oxígeno
 - 1.5 Resumen.
- 2. Preparación y caracterización de películas delgadas de CdS.
 - 2.1 Depósito químico.
 - 2.1.1 Introducción.
 - 2.1.2 Principios básicos del depósito químico.
 - 2.1.3 Características básicas del depósito químico.
 - 2.2 Películas delgadas de CdS usando complejos de trietanolamina.
 - 2.2.1 Introducción.
 - 2.2.2 Preparación de películas delgadas.
 - 2.2.3 Morfología de las películas.
 - 2.3 Sistema de adquisición, control y proceso automático de datos optoelectrónicos (SACPADO).
 - 2.3.1 Descripción general.
 - 2.3.2 Modos de medición del SACPADO
 - 2.3.3 Mediciones de respuesta corriente-voltaje (I-V).
 - 2.3.4 Mediciones de respuesta corriente-tiempo (I-t).
 - 2.3.5 Mediciones de respuesta corriente-temperatura (I-T).
 - 2.3.6 Mediciones de respuesta corriente-longitud de onda (I- λ).

3. Resultados y discusión.

- 3.1 Naturaleza de los contactos.
- 3.2 Características de las películas delgadas de CdS depositadas a temperatura ambiente.
 - 3.2.1 Transmisión y reflexión especular.
 - 3.2.2 Respuesta de la fotocorriente.
 - 3.2.3 Crecimiento de la fotocorriente.
 - 3.2.4 Decaimiento de la fotocorriente.
 - 3.2.5 Energía de activación.
 - 3.2.6 Producto movilidad-tiempo de vida.
 - 3.2.7 Respuesta espectral de la fotocorriente.
- 3.3 Efecto de la temperatura del depósito sobre las características optoelectrónicas de las películas delgadas de CdS.
 - 3.3.1 Efecto sobre el tiempo de depósito.
 - 3.3.2 Efecto sobre la morfología de las películas delgadas de CdS.
 - 3.3.3 Efecto sobre la transmisión óptica.
 - 3.3.4 Efecto sobre la conductividad en oscuridad.
 - 3.3.5 Efecto sobre la fotoconductividad.
 - 3.3.6 Efecto sobre el tiempo de decaimiento de la fotocorriente.
 - 3.3.7 Efecto sobre la razón: fotocorriente/corriente en oscuridad.
- 3.4 Depósito sobre substratos de ZnS y encapsulamiento.
 - 3.4.1 Depósito sobre ZnS.
 - 3.4.2 Encapsulamiento con polímeros.
- 3.5 Modelo fenomenológico de los transitorios de la fotocorriente.
 - 3.5.1 Modelo de los transitorios de la fotocorriente.
 - 3.5.2 Corriente en oscuridad.
 - 3.5.3 Razón fotocorriente / corriente en oscuridad.
 - 3.5.4 Crecimiento de la fotocorriente.
 - 3.5.5 Decaimiento de la fotocorriente.

Índice

4. Aplicaciones.

4.1 Fotoconductores.

4.2 Filtros.

4.3 Celdas solares.

4.4 Circuitos de memoria.

4.5 Fotorresistencia de barrido.

5. Conclusiones.

Introducción

INTRODUCCION

Los objetivos de la presente tesis son varios. En primer lugar, el desarrollo de un sistema de adquisición automática de datos para la medición de parámetros optoelectrónicos de materiales y dispositivos. En segundo término, la medición, con este sistema, de las propiedades optoelectrónicas de películas delgadas de CdS depositadas químicamente, y finalmente, en base a lo anterior, sugerir las posibles aplicaciones de estas películas.

Estos objetivos están relacionados con los del grupo de sistemas fotovoltaicos del Laboratorio de Energía Solar del IIM-UNAM. En él se hace investigación en el desarrollo de nuevos materiales que puedan tener una relación costo/beneficio más baja que la que tienen los que actualmente se encuentran en el mercado de los dispositivos optoelectrónicos.

En un curso normal de física de semiconductores el tratamiento teórico del transporte eléctrico en materiales y dispositivos se hace solamente para materiales cristalinos y, en la mayor parte de las veces, se desprecian los efectos superficiales. Ya que en este trabajo los materiales a medirse e interpretarse son películas delgadas policristalinas, en donde el efecto de la superficie del material y de las superficies entre cada cristalito (frontera de grano) pueden ser considerables, en el primer capítulo se dan las características más relevantes del transporte eléctrico en semiconductores policristalinos. También se hace un análisis cualitativo de los efectos que tienen las superficies sobre parámetros de portadores minoritarios.

Cuando se busca una técnica de preparación de películas delgadas semiconductoras para su aplicación en la conversión fotovoltaica, ésta debe de cumplir con varios requisitos recomendables. Uno de ellos es el de poder obtener películas en áreas grandes ($>10 \text{ cm}^2$). Las técnicas de depósito químico, como el baño químico, el electrodeposición, el rocío químico, etc. son apropiadas para ello. Entre estas técnicas, el depósito por baño químico (al cual llamaremos depósito químico de aquí en adelante) es la más sencilla y la más adecuada para obtener películas delgadas cercanamente estequiométricas.

En el capítulo 2 se hace una breve descripción de los principios y características básicas del depósito químico, que fue la técnica utilizada para la preparación de películas delgadas de CdS de esta tesis.

Por otro lado, para poder valorar la posible aplicación de un nuevo

Introducción

material, es necesario contar con un sistema que pueda efectuar mediciones confiables y repetitivas de sus parámetros, el cual además, deberá de ser lo más automatizado posible para lograr minimizar el error humano. Un esfuerzo importante de este trabajo es el desarrollo de un sistema de medición que cumpla con las anteriores condiciones. En el capítulo 2 también se hace una breve descripción del sistema de medición. Además, incluye los tipos de medición que puede efectuar el sistema.

En el capítulo 3 se muestran los resultados obtenidos de las mediciones en películas delgadas de CdS usando el sistema mencionado anteriormente. La discusión de los resultados se apoya, de una manera cualitativa, en la teoría que se encuentra en el capítulo 1. Además se muestran las características del CdS depositado sobre ZnS y encapsulado con polímeros.

Basándose en los resultados del capítulo anterior, el capítulo 4 describe algunas de las posibles aplicaciones para las películas delgadas de CdS depositadas químicamente.

Y en el capítulo 5, como conclusión, se hace un análisis crítico del sistema de adquisición de datos, de las películas delgadas de CdS depositadas químicamente y de las posibles aplicaciones. Por último se propone el trabajo que se deberá de llevar a cabo en un futuro cercano.

CAPITULO 1

TEORIA DEL TRANSPORTE ELECTRICO EN SEMICONDUCTORES POLICRISTALINOS DE PELICULA DELGADA

1.1 INTRODUCCIÓN

Desde un punto de vista estructural, existen tres tipos de sólidos, estos son: cristalinos, policristalinos y amorfos.

Un sólido cristalino es aquel que está formado por modelo llamado cristal, que es un arreglo periódico infinito donde a cada punto de él, se le asocia una base de átomos. Todo aquello que rompe la periodicidad del cristal es un defecto. Los defectos pueden ser de tipo puntual como vacancias, átomos intersticiales o sustitucionales; lineales como las dislocaciones y bidimensionales como las superficies del mismo cristal.

Un sólido policristalino, es aquel que está formado por un gran número de pequeños cristales (granos), cada uno de ellos orientado al azar. Entre cada pareja de ellos existe una superficie, la cual es un defecto bidimensional, denominada frontera de grano.

Un sólido amorfo es aquel en el que sus átomos se encuentran ordenados al azar, manteniendo simetría solamente a corto alcance.

El tipo de defectos y su densidad son muy importantes, ya que las propiedades eléctricas de los semiconductores dependen fuertemente de ellos. Este resultado, mas que una preocupación, es la llave del éxito que han tenido los semiconductores, ya que controlando cierto tipo de defectos (impurezas sustitucionales) se puede cambiar tanto la conductividad como el tipo de portadores casi al antojo del diseñador. Sin embargo, para colocar el número de impurezas deseado, se debe partir de un material que sea lo mas puro y sin defectos posible. Para citar un ejemplo, el silicio cristalino utilizado como material de partida para la elaboración de circuitos de alta integración debe de tener menos de un átomo de impureza eléctricamente activo por cada mil millones de átomos de silicio, además de no tener dislocaciones [1]

Cuando se trabaja con películas delgadas (de hasta 1μ), es difícil despreciar los efectos de las superficies ya que el número de estados superficiales empieza a ser comparable con el número de estados volumétrico del material y, por lo tanto, juegan un papel importante en el transporte de

Transporte eléctrico en semiconductores policristalinos de película delgada

portadores de carga. Aún más, si se cuenta con semiconductores policristalinos, como en este trabajo, donde entre cada grano existe una superficie (frontera de grano) con una gran cantidad de defectos, éstas tendrán también un peso importante en las propiedades de transporte de carga del material.

Debido a la importancia que tienen las superficies y las fronteras de grano en el transporte eléctrico de películas delgadas policristalinas, se han diseñado modelos teóricos que incluyen estos defectos. Posteriormente nos ayudarán a interpretar los resultados experimentales del capítulo 3.

En la siguiente sección se hará una breve descripción de los modelos más importantes de transporte eléctrico en semiconductores policristalinos. En la sección 1.3 se describirán brevemente los efectos de una superficie sobre los portadores en exceso y en la sección 1.4 se describirá la llamada regla del oxígeno, que es utilizada por varios autores para explicar algunos fenómenos de transporte en películas delgadas policristalinas de CdS.

1.2 MODELOS DE TRANSPORTE ELECTRICO EN SEMICONDUCTORES POLICRISTALINOS

Como se mencionó anteriormente, la diferencia importante en el transporte eléctrico entre semiconductores cristalinos y policristalinos es el efecto que producen las fronteras de grano. Si éstas no produjeran algún efecto, la bien conocida teoría de los materiales cristalinos, podría usarse sin ningún problema. Sin embargo, ya que las fronteras de grano son grandes defectos bidimensionales, y abundan en todo el material, casi nunca pueden despreciarse sus efectos.

Hasta hoy, no existe aún una teoría general que explique los efectos de las fronteras de grano en el comportamiento eléctrico de los semiconductores policristalinos de película delgada. Debido a esto, se han desarrollado varios modelos que ayudan a explicar algunas de las características eléctricas de estos materiales. La mayor parte de los modelos involucran un doblamiento de las bandas de energía debido a la formación de una barrera de potencial entre la frontera y los granos, creando una zona de deserción de portadores alrededor de la frontera. De esta manera, los parámetros eléctricos más influenciados por la naturaleza de las fronteras de grano son la densidad de portadores (n), la movilidad (μ) y todos aquellos que estén relacionados con estos dos.

El concepto de densidad de portadores (n) en semiconductores policristalinos, debe de entenderse como una densidad de portadores promedio (\bar{n}), ya que en las zonas de deserción, la densidad de portadores es mucho menor que en la región cuasi-neutra. Solo en el caso en que la zona de deserción promedio es mucho menor a la longitud promedio de los granos, se puede considerar que $\bar{n} = n$.

La movilidad de los portadores está afectada por las fronteras de grano, ya que éstas actuarán como planos dispersores, debido a la barrera de potencial formada alrededor de la frontera. Así, además de los mecanismos de dispersión propios de los granos, debe de incluirse el de las fronteras de grano en semiconductores policristalinos. Como se verá mas adelante, si la barrera de potencial V_b es muy pequeña, las fronteras de grano no tendrán un efecto considerable en la movilidad de los portadores.

Sin querer profundizar mucho en los modelos, a continuación se describirá lo mas relevante de cada uno de ellos, así como la ecuación para la movilidad resultante de cada uno, que es el parámetro mas utilizado en la explicación de los resultados del presente trabajo.

1.2.1 Modelo de Volger

En el modelo de Volger [2], que es unidimensional, se considera que los semiconductores policristalinos están formados por dos tipos de regiones alternadas entre si, en una de ellas (frontera de grano), se tiene conductividad y espesor mucho menores que en la otra (grano).

En la figura 1.1 se muestra un diagrama del modelo de Volger.

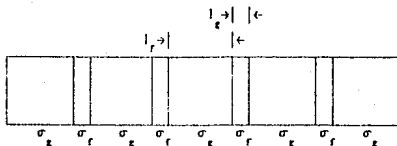


Fig. 1.1 Diagrama esquemático del modelo de Volger. El semiconductor está compuesto de 2 regiones homogéneas intercaladas entre si. No existen zonas de deserción o doblamiento de bandas. σ_g, σ_f y l_g, l_f son las conductividades y las dimensiones del grano y la frontera, respectivamente.

Transporte eléctrico en semiconductores policristalinos de película delgada

Si l_g es el tamaño del grano y l_f el tamaño de la frontera, Volger encontró que la movilidad del semiconductor (μ) viene dada por:

$$\mu = \mu_g \left\{ \left[1 + \frac{l_f}{l_g} \exp\left(\frac{q V_b}{K T}\right) \right]^{-1} + \frac{l_f}{l_g} \right\} \quad (1.1)$$

donde V_b es una barrera de potencial relacionada con las concentraciones del grano y la frontera, μ_g es la movilidad en los granos, K es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

1.2.2 Modelo de Petritz.

El modelo de Petritz [3] es muy parecido al de Volger, que se ilustra en la fig. 1.1. La diferencia radica en que el transporte de carga se lleva a cabo atravesando fronteras de grano, que tienen una barrera de potencial de altura V_b , mediante emisión termiónica desde los granos.

Petritz encontró que si la resistividad del grano es mucho menor a la de la frontera, la movilidad del semiconductor (μ) puede expresarse como:

$$\mu = \mu_g \exp\left(\frac{-q V_b}{K T}\right) \quad (1.2)$$

donde μ_g es la movilidad del grano, K la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y q la carga del electrón.

1.2.3 Modelo de Setto.

El modelo de Setto [4] considera un arreglo de granos unidimensionales de dimensión l_g , en donde las fronteras tienen una densidad de carga N_s , las que a su vez crean una zona de deserción x_d a cada lado de la frontera, dentro de cada grano, como se ve en la fig. 1.2. Setto resolvió la ecuación de Poisson en la zona de deserción (suponiéndola abrupta), y encontró relaciones para la barrera de potencial (V_b), la densidad de portadores promedio (\bar{n}) y la movilidad (μ_b), relacionada con este proceso de dispersión. La relación para la movilidad es la siguiente:

$$\mu_b = \mu_o \exp \left(\frac{-q V_b}{K T} \right) \quad (1.3)$$

donde μ_o está dado por:

$$\mu_o = q l_g \left(2 \pi m^* K T \right)^{-1/2} \quad (1.4)$$

donde m^* es la masa efectiva de los portadores mayoritarios.

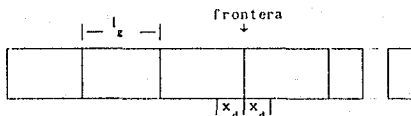


Fig. 1.2 Representación del modelo unidimensional de Setto, para un semiconductor policristalino.

1.2.4 Modelo de Orton.

El modelo de Orton [5] es análogo al de Setto, solo que éste último considera a los granos como cilindros de altura igual al espesor de la película y de radio a . El autor se refiere a él como un modelo bidimensional, sin embargo solamente usa una coordenada generalizada como en los anteriores modelos. Orton resolvió la ecuación de Poisson con geometría cilíndrica y encontró relaciones para la barrera de potencial, la densidad de portadores promedio y la movilidad, entre otros. La movilidad de los portadores mayoritarios relacionada con el proceso de dispersión de la frontera (μ_b) viene dada por:

$$\mu_b = \mu'_o \exp \left[\frac{-\phi_o}{K T} \right] \quad (1.5)$$

donde μ'_o se representa por:

$$\mu'_o = \mu_o \exp \left[\frac{-\alpha \phi_o}{k} \right] \quad (1.6)$$

1.2.5 Modelo de García-Cuenca

El modelo de García-Cuenca [6-8] utiliza casi la misma geometría que el modelo de Setto. La diferencia es que en este modelo se le asigna un ancho a la frontera. Además incluye otros factores como: mecanismos de efecto túnel y de emisión termoiónica para el transporte de carga a través de la frontera y estadística de Fermi-Dirac. Debido a lo anterior, García-Cuenca no da una ecuación para la movilidad, en lugar de ello, da una relación para la conductividad, que solo puede resolverse con métodos numéricos. Sin embargo, si al modelo de Setto, se le da una cierta dimensión a la frontera, los resultados de uno y otro modelo son cualitativamente los mismos.

1.3 RECOMBINACIÓN SUPERFICIAL.

En películas delgadas semiconductoras, el efecto de las superficies es generalmente importante, ya que éstas pueden introducir una gran cantidad de estados dentro de la brecha de energía. Estos estados pueden ser, dependiendo de las dimensiones de la muestra, comparables a los estados de volumen del material.

La naturaleza de éstos estados es bastante compleja, y depende de cada muestra semiconductoras. Es decir, aún no hay reglas que puedan predecir la distribución energética de la densidad de estados superficiales dentro de la brecha de energía, para algún semiconductor en particular.

Los principales efectos que provoca la densidad de estados superficiales sobre los parámetros de transporte de carga en los semiconductores, son los siguientes:

1) Recombinación superficial. Debido a que en las superficies existe una cantidad de defectos mucho mayor que en el volumen, la probabilidad de recombinación de los portadores de carga en desequilibrio debe de ser mayor.

2) Reducción de Longitud de difusión (L) y Tiempo de vida (τ). Si la recombinación en la superficie, es mayor que en el volumen, los portadores de carga que se encuentren cerca de la superficie serán recombinados más rápidamente, reduciéndose así, el tiempo de vida (τ) y la longitud de difusión

(L) de ellos.

El principal parámetro para evaluar el carácter recombinador de las superficies es la velocidad de recombinación superficial (s). En su paso por el material, los portadores en exceso se van extinguendo en superficies virtuales normales a su trayectoria, cuya velocidad de recombinación "superficial" es :

$$s = L/\tau = s_v \quad (1.7)$$

a la cual llamaremos velocidad de recombinación superficial virtual (s_v). Mediante este parámetro se puede clasificar el efecto que tiene una barrera en determinados portadores de carga, esto es, para una superficie que tenga una velocidad de recombinación superficial s , tendremos que:

$$\text{si } \begin{cases} s > s_v, & \text{entonces es una superficie recombinadora} \\ s = s_v, & \text{entonces la superficie no tiene efectos sobre } L \text{ y } \tau \\ s < s_v, & \text{entonces es una superficie reflectora} \end{cases}$$

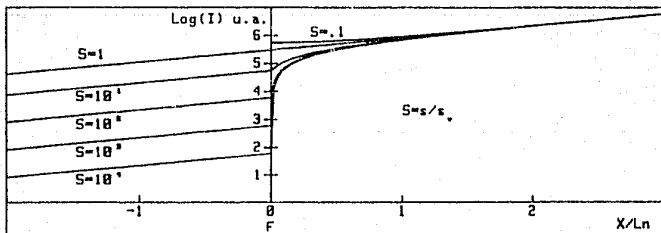


Fig. 1.3 Corriente de portadores minoritarios colectada por una unión rectificadora vs posición normalizada a longitudes de difusión. En $x=0$ se encuentra la frontera de grano. Las 4 gráficas representan diferentes velocidades de recombinación superficial de la frontera.

Por medio de la ecuación que rige el comportamiento de la fotocorriente colectada por una unión rectificadora, usando la técnica LBIC (light beam induced current) [9-11], esto es:

$$I(x, x_0) = q G_0 \left\{ \exp \left[\frac{-(x-x_0)}{L} \right] + \frac{1-R}{1+R} \exp \left[\frac{-(x+x_0)}{L} \right] \right\} \quad (1.8)$$

donde G_0 es la razón de generación de portadores minoritarios por unidad de tiempo, L la longitud de difusión de los minoritarios, x es la separación entre la frontera y la unión colectora, x_0 es la posición en el eje x donde se incide la luz, s es la velocidad de recombinación superficial y R es la razón s/s_v .

Como puede verse, la velocidad de recombinación superficial afecta grandemente la fotocorriente del material cuando ésta es generada dentro de una longitud de difusión de separación de la superficie. Esto se muestra en la fig. 1.3, donde se traza la gráfica de la corriente colectada contra la distancia de separación entre la sonda generadora y la unión colectora, normalizada en longitudes de difusión, para cuatro valores de la velocidad de recombinación superficial. Esto bien podría extrapolarse al caso de películas delgadas, donde es muy probable que los espesores de las películas sean del orden de la longitud de difusión de los portadores, en las cuales los cambios provocados por factores externos en la superficie del material, podrían producir cambios significativos en las propiedades de transporte eléctrico del material.

1.4 REGLA DEL OXÍGENO

La regla del oxígeno sobre las propiedades eléctricas de fotoconductores ha sido discutida por Bube [12], Adamson [13] y Hayward y Trapnell [14]. En el caso de películas delgadas policristalinas de CdS, las moléculas de oxígeno son primeramente adsorbidas en la superficie del CdS. La transición de adsorción física a química (quimisorción) se puede llevar a cabo capturando electrones de la banda de conducción [15]. Esto puede ser

representado por la siguiente ecuación [13]:

$$O_2 + 4e^- = 2O^{2-} \quad (1.9)$$

En películas delgadas de CdS depositadas por evaporación y por rocío pirolítico, el oxígeno quimisorbido reemplaza vacancias de S^{2-} , donde los electrones de la banda de conducción se deben al exceso de átomos de cadmio. Micheletti y Mark [16] han observado lo siguiente en el caso de películas delgadas de CdS elaboradas por rocío pirolítico de 0.3 a 0.5 μm de espesor (del mismo orden de espesor que las que se describen en el capítulo tres):

i) la movilidad Hall (en oscuridad) a temperatura ambiente se incrementa de $1.5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ a alrededor de $40 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, cuando el oxígeno quimisorbido fue removido por un flujo de nitrógeno a 1 atmósfera a través de la cámara de medición.

ii) hubo un correspondiente cambio de alrededor de un factor de diez veces en la densidad de portadores.

iii) la energía de activación de la movilidad Hall cambió de valores entre 0.085 y 0.21 eV en la presencia de oxígeno quimisorbido a casi cero después del flujo de nitrógeno.

iv) se obtuvieron valores más altos de la razón fotoconductividad / conductividad en oscuridad (σ_{ph}/σ_d) en presencia de oxígeno quimisorbido, aunque los valores individuales de σ_{ph} y σ_d fueron mas pequeños.

La dependencia con la temperatura de la movilidad de los electrones en la presencia de oxígeno quimisorbido se puede explicar usando la ecuación 1.3, en la que la movilidad tiene una variación con la temperatura dada por la siguiente ecuación:

$$\mu = \mu_0 \exp(-qV_b/kT) \quad (1.3)$$

donde μ_0 es un término que varía muy poco con la temperatura y V_b es la altura de la barrera de potencial entre cristalitas. El incremento en la movilidad Hall hasta por dos órdenes de magnitud debido a la iluminación, ha sido explicado por la reducción de la altura de la barrera debido al atrapamiento de huecos en las fronteras de grano [5,16,17]. Sin embargo Wu y Bube [17] han explicado los resultados suponiendo un tunelamiento asistido por la reducción foto-inducida del ancho y la altura de la barrera en las fronteras de grano

mas que basándose en la ecuación anterior. Esto se debe a que ellos encontraron que aunque la movilidad se incrementó dos órdenes de magnitud, no hubo un aumento en la movilidad debido a la temperatura bajo una iluminación de 500 W m^{-2} .

1.5 RESUMEN

Existen otros modelos y mas tratamientos teóricos para el transporte de carga en semiconductores policristalinos de película delgada. Sin embargo, lo mas relevante para la presente tesis puede ser resumido de la siguiente manera.

1.- Es importante resaltar que la mayor parte de los modelos llegan a casi las mismas relaciones para la movilidad como función de la barrera de potencia! existente entre la frontera y los cristallitos. Esta relación es:

$$\mu_f = \mu_o \exp\left(\frac{-q V_b}{K T}\right) \quad \text{u} \quad \mu = \mu_o \exp\left(\frac{-q V_b}{K T}\right) \quad (1.10)$$

donde μ_f es la movilidad de los portadores mayoritarios bajo el mecanismo de dispersión específico a la dispersión de los portadores cuando inciden sobre una barrera de potencial de altura V_b , μ es la movilidad del semiconductor, y μ_o es la movilidad en los granos o es un término que involucra, entre otros parámetros, a la temperatura y a la longitud promedio de los cristallitos, q es la carga del electrón, K es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

2.- Parametros importantes de portadores en exceso como la longitud de difusión y el tiempo de vida son muy sensibles a la velocidad de recombinación superficial, cuando se encuentran cerca de ella (a una longitud de difusión), que es el caso de la mayor parte de los portadores carga en exceso en películas delgadas.

3.- Como ya lo han publicado varios autores, el oxígeno, ya sea adsorbido o quimisorbido, juega un papel importante tanto en el transporte de carga como en la cinética de atrapamiento y recombinación de portadores en exceso, así, que no es de extrañarse que algunas de las características eléctricas de las películas delgadas de CdS depositadas químicamente, puedan explicarse usando la regla del oxígeno.

CAPITULO 2

DEPOSITO QUIMICO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE CdS

2.1 DEPÓSITO QUÍMICO DE PELÍCULAS DELGADAS

2.1.1 Introducción.

Dentro de las técnicas actualmente existentes para la elaboración de películas delgadas, el depósito químico figura como una de las más sencillas y económicas. Esta técnica también es conocida como "electroless", depósito en solución o depósito por baño químico. Una de las aplicaciones clásicas de esta técnica ha sido la preparación de películas delgadas de plata para la elaboración de espejos [18,19].

En lo que concierne al área del presente trabajo, la producción de semiconductores en forma de película delgada usando depósito químico se remonta alrededor de 1930 cuando Brückman [20] obtuvo películas delgadas de PbS por este método.

La investigación en películas delgadas de CdS elaboradas por depósito químico, fué iniciada por Mokrushin y Tchachev [21] y Kitaev *et al.* [22] y subsecuentemente estudiada por muchos otros: Nagao y Watanabe [23], Pavaskar *et al.* [24], Kaur *et al.* [25], Cali *et al.* [26], Danaher *et al.* [27] y Mondal *et al.* [28].

Como podrá ser visto más adelante, las películas delgadas de sulfuro de cadmio preparadas por depósito químico resultan de gran interés debido a lo sencillo y económico de su elaboración, así como a su calidad óptica y eléctrica.

Depósito químico y caracterización de películas delgadas de CdS

2.2.1 Principios básicos del depósito químico.

La técnica para depositar películas delgadas por medio de un proceso químico es básicamente una modificación del proceso de precipitación química de sulfuros insolubles en una solución acuosa de la sal de un metal [29].

El primer paso para la formación de una película delgada es el de tener dos sustancias, que al disolverse en un medio acuoso, nos den como producto primario o secundario los iones necesarios para la formación de un precipitado del el compuesto deseado.

Un precipitado es la formación de un sólido a partir de sus componentes las cuales se encuentran disueltas en un medio acuoso. Sin embargo, si se desea formar un compuesto a partir, por ejemplo, de dos constituyentes (iones) que permanecen disueltos en una concentración de C_1 y C_2 mol/litro respectivamente, existe una cantidad llamada producto de solubilidad (PS) la cual es el producto C_1C_2 mínimo en el que puede producirse un precipitado del compuesto deseado. PS depende de la temperatura, del compuesto y del medio en el cual se formará. Para CdS, a 300 K y en agua $PS = 1.4 \times 10^{-29}$ mol²/litro².

La obtención del precipitado es necesario mas no suficiente para el crecimiento de una película delgada de algún material sobre un sustrato, ya que si la precipitación es demasiado rápida, el compuesto deseado tenderá a formarse en la solución acuosa y no en el sustrato.

Para evitar esto, o sea, para tener un modo de controlar la reacción entre los iones constituyentes se usa un agente externo el cual tiene dos objetivos:

- 1) disminuir la velocidad de la reacción mediante la asociación y disociación con uno de los constituyentes.
- 2) no alterar el producto de la reacción.

Así, una vez controlando la velocidad de la reacción, la formación de una película delgada dependerá también de la naturaleza del sustrato, cuyo primer requisito será que se mantenga estable durante el depósito, o sea, que no reaccione con ninguno de los constituyentes de la solución formadora. La manera en que se forma la película delgada sobre el sustrato, se cree que es similar a la de otras técnicas de preparación de películas delgadas. Es decir, comienza con centros de nucleación, enseguida la formación de islas, y así sucesivamente hasta la formación de la película delgada. Los detalles de esto, caen fuera de los objetivos de esta tesis.

Depósito químico y caracterización de películas delgadas de CdS

2.1.3 Características básicas.

El depósito químico de películas delgadas es una técnica de crecimiento ión-ión, o de grupos de éstos (cúmulos) con iones: cúmulo-ión, o de cúmulo-cúmulo, en una solución líquida donde se encuentran disueltos los iones constituyentes cuyo producto iónico sea mayor a su producto de solubilidad. Las características generales de esta técnica de crecimiento son las siguientes:

1) Espesor. El espesor final de la película está relacionado con la cantidad de iones disponibles en la solución, por lo tanto es de esperarse un crecimiento asintótico cuando el tiempo tiende a infinito.

2) Razón de depósito. La razón o velocidad de depósito se podrá incrementar si se aumentan las concentraciones de los iones constituyentes en la solución o si se aumenta la velocidad térmica de éstos, y por otro lado, es inversamente proporcional a la concentración del agente controlador de la reacción (si es que existe). De esta manera, la velocidad de la reacción puede ser controlada con la temperatura, la concentración molar de constituyentes y con la concentración molar del agente controlador.

3) Impurezas. En la preparación de películas delgadas semiconductoras, es muy importante el control de impurezas sustitucionales, ya que de éstas depende fuertemente la conductividad del material. Sin embargo, como se dijo anteriormente, ya que la manera de crecimiento es de ión por ión, para que una impureza exista de manera sustitucional en la red, esta debe de cumplir con el producto de solubilidad.

En particular, I. Kaur et al. [25] encontraron que la formación de películas delgadas de CdS preparadas por depósito químico tiene las siguientes características:

1) El crecimiento de la película es llevado a cabo ión por ión por la condensación de iones de Cd y S, o por la adsorción de cúmulos de CdS formados en la solución.

2) El crecimiento ión por ión produce películas delgadas adherentes, uniformes y con reflexión de luz especular, y el crecimiento por adsorción de cúmulos produce películas gruesas, sin adherencia (polvo) y con reflexión de luz difusa.

Depósito químico y caracterización de películas delgadas de CdS

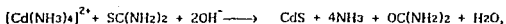
3) El espesor y la adherencia de las películas están determinadas por la temperatura durante el depósito, la concentración relativa de los reactivos en la solución, y el método de preparación (limpieza del sustrato, agitación durante el crecimiento, etc.).

4) Pueden obtenerse diferentes fases (cúbica, hexagonal o mezclas de ellas) bajo diferentes condiciones de preparación.

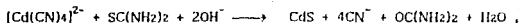
2.2 PELICULAS DELGADAS DE CdS USANDO TRIETANOLAMINA.

2.2.1 Introducción.

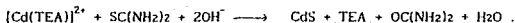
Hasta hoy se han reportado varios métodos para la preparación de películas delgadas de CdS por depósito químico, los cuales pueden distinguirse principalmente por el diferente agente controlador usado. El método más común es usando tetraamina como agente controlador [20-25] de la siguiente reacción:



Call et al. [26] usaron el siguiente método:



Mondal et al. [28], reportaron el método de la trietanolamina (TEA), el cual se basa en la siguiente reacción:



Las películas delgadas de CdS estudiadas en la presente tesis fueron preparadas utilizando complejos de TEA, ya que estudios previos demostraron que las películas delgadas preparadas por éste método tuvieron mejores propiedades que aquellas preparadas por los dos primeros métodos mencionados. A continuación se dará una breve descripción de la preparación de películas delgadas de CdS usando TEA como agente controlador, así como algunos aspectos que relacionan las propiedades de las películas con las condiciones de preparación.

Depósito químico y caracterización de películas delgadas de CdS

2.2.2 Preparación de películas delgadas de CdS.

La preparación de películas delgadas de CdS utilizando el método de la TEA como agente controlador de la reacción se lleva a cabo mediante los siguientes pasos:

1) Limpieza del sustrato. Los sustratos donde se depositaron las películas delgadas de CdS fueron porta-objetos comerciales de vidrio de 25 x 75 mm. de área y 1 mm. de espesor. La técnica de limpieza utilizada fue:

- prelavado con agua corriente y detergente.
- inmersión en ácido crómico
- enjuague con agua tridestilada
- se deja escurrir en porta-sustratos hasta secarse

2) Preparación de reactivos para la solución formadora. Para llevar a cabo el crecimiento de películas delgadas de CdS se prepararon soluciones molares de acetato de cadmio, tiourea y trietanolamina. Los límites máximos de impurezas de los reactivos utilizados son las siguientes:

- Acetato de Cadmio.

Materia insoluble	0.002%
Cloro (Cl)	0.0005%
Nitratos (NO_3)	0.003%
Sulfatos (SO_4)	0.002%
Cobre (Cu)	0.0001%
Hierro (Fe)	0.00003%
Plomo (Pb)	0.0005%
Zinc (Zn)	0.001%

Substancias no precipitadas por $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 0.14%

- Tiourea.

Pureza:	>99.0%
Residuos	0.05%
Hierro (Fe)	0.001%

- Trietanolamina.

H_2O	0.05%
Hierro (Fe)	0.0005%
otros	0.0001%

Depósito químico y caracterización de películas delgadas de CdS

- Hidróxido de Amonio.

Residuos	0.001%
CO ₂	0.002%
Cl	0.5 ppm
PO ₄	0.4 ppm
SO ₄	1 ppm
As	3 ppm
Cu	0.1 ppm
Pb	0.5 ppm
Fe	0.1 ppm
Ni	0.1 ppm

3) Preparación de la solución y crecimiento. La solución para el crecimiento varía dependiendo de las concentraciones molares o de los PH requeridos. Sin embargo, para ejemplificar, a continuación se describen los pasos para un crecimiento típico:

a) Una vez preparadas las soluciones, se miden las siguientes cantidades de reactivos:

1.- acetato de cadmio	5 ml		
2.- Trietanolamina	5 ml		
3.- Hdróxido de Amonia	5 ml		
4.- Tiourea	1 ml		
5.- Agua	34 ml	total:	50 ml

b) Se vierten en un vaso de 50 ml. las 5 sustancias mencionadas anteriormente. El orden es importante, ya que la reacción comenzará cuando estén presentes las soluciones de acetato de cadmio y tiourea. En la presente tesis se prepararon las soluciones formadoras en el orden en que se enumeran las sustancias. Después de vertir cada sustancia en el vaso, se agita la solución para asegurar su homogeneidad.

c) Después de lo anterior se introducen hasta tres substratos a la solución soportados verticalmente en la pared.

d) Por último, se coloca el vaso con la solución y los substratos en un horno con la temperatura de depósito requerida, si es que se desea un crecimiento con temperatura diferente a la del ambiente.

Depósito químico y caracterización de películas delgadas de CdS

4) Tiempo de depósito y secado. Una vez dadas las condiciones de crecimiento, el sustrato se retira de la solución formadora cuando se cumple alguna de las siguientes condiciones:

- tiempo prefijado.
- tiempo "largo" hasta alcanzar el espesor de saturación - tiempo suficiente para alcanzar un color de reflexión deseado, y así, un espesor deseado.

Después de transcurrir el tiempo de depósito, la película es retirada y secada con aire caliente (aprox. 80 °C).

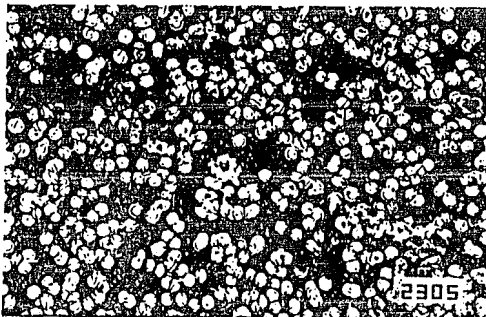
2.2.3 Morfología de las películas.

Mediante un análisis de difracción con rayos X, se comprobó, que las películas preparadas presentan los picos característicos del CdS, con los cuales se deduce que se trata de un material policristalino. Sin embargo su morfología es diferente a las películas delgadas policristalinas obtenidas por otros métodos. La fig. 2.1 es una fotografía, obtenida usando un microscopio electrónico de barrido, de una película delgada de CdS depositada químicamente con el anterior método (TEA), con una razón molar de 0.5 y a una temperatura de 75°C. La fotografía fué tomada de canto y en ella pueden apreciarse en orden ascendente, el sustrato (vidrio), una estructura uniforme, la cual suponemos que es la película delgada de CdS de un espesor cercano a 0.5 μm , y sobre ella, unas microestructuras que, vistas desde arriba, parecen tener cierta simetría hexagonal, como puede verse en la fig. 2.2, y cuyo diámetro es de alrededor de 5 μm . No es posible apreciar fronteras de grano en ninguna de estas fotografías.

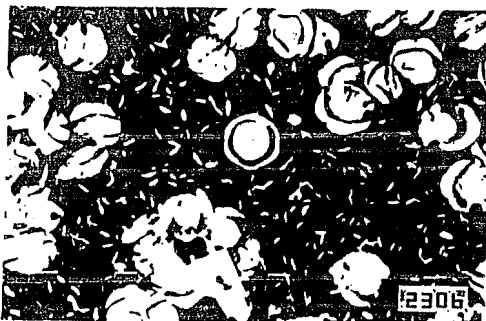


Fig. 2.1 Vista de canto de una película de CdS. Puede apreciarse una parte del sustrato (a), la película de CdS (b) y una microestructura(c). Cortesía del grupo de materiales III-V de la SEES del Dpto. de Ing. Elec. del CINVESTAV

La morfología de la muestra anterior se repitió para todas las películas delgadas de CdS preparadas por este método, sin excepción. Lo único que varió, dependiendo de los parámetros de depósito, fué el espesor de la estructura uniforme, el diámetro promedio de las microestructuras y la separación promedio entre ellas.



a



b

Fig. 2.2 Fotografías usando microscopio electrónico de barrido de una película delgada de CdS elaborada por el método (TEA) descrito anteriormente. a) vista general, b) acercamiento. Cortesía del grupo de materiales III-V de la SEES del Dpto. de Ing. Elec. del CINVESTAV.

Depósito químico y caracterización de películas delgadas de CdS

Como se verá más adelante, en el capítulo 3, estas microestructuras juegan un papel muy importante en la transmitancia de las películas delgadas de CdS depositadas químicamente, para longitudes de onda mayores de las que corresponden al borde de absorción.

Debido a la naturaleza de esta técnica de crecimiento, el espesor de las películas tiende hacia algún valor asintótico, que dependerá de las concentraciones y la temperatura de la solución, principalmente. Este espesor es por lo general menor a una micra, que para cierto tipo de aplicaciones es un espesor muy delgado. Para sobrellevar esto lo más inmediato sería la realización de dobles, triples o más sobredepósitos hasta que se obtenga un espesor adecuado. Sin embargo, el crecimiento de las microestructuras evita la formación de una película uniforme y de buena adherencia al sustrato. Con dobles o triples depósitos se han preparado películas gruesas pero muy rugosas, sin reflexión especular y polvosas. Con el tiempo, el segundo y tercer depósito crecidos sobre las microestructuras se desprende, quedando el espesor de la capa uniforme de la primera película con algunas microestructuras sobre ella.

2.3.2 Cámara de medición

La cámara de medición es el lugar donde son colocadas las muestras para su posterior caracterización optoelectrónica. Dicha cámara se diseñó para que pudieran ser efectuados varios tipos de medición sin que se tuviera que mover la muestra, evitando así posibles errores humanos, de esta manera, la muestra puede ser iluminada, calentada o enfriada bajo diferentes atmósferas y a diferentes presiones, y al mismo tiempo se le pueden medir corriente, voltaje y temperatura en función del tiempo. Todo lo anterior hace que la cámara de mediciones pueda ser usada para efectuar los más variados tipos de medición in-situ.

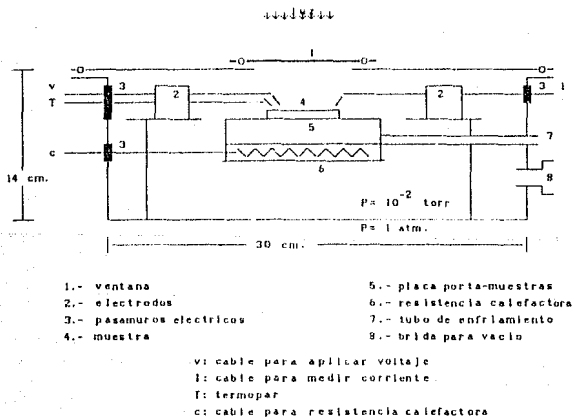


Fig. 2.4 Corte transversal de la cámara de mediciones

La cámara de medición es un cilindro de acero inoxidable de 30 cm. de diámetro y 14 cm. de altura. Fue diseñada para realizar mediciones: i) en obscuridad y bajo diferentes intensidades y espectros de radiación luminosa, ii) a diferentes temperaturas (del ambiente a aprox. 350 °C), iii) a diferentes presiones atmosféricas (de .006 mbar a 1 atm.) y, iv) bajo

diferentes ambientes gaseosos contando con una válvula para entrada de gases.

En la fig. 2.4 se muestran cada una de sus partes.

2.3.3 Modos de medición del SACPADO

En el SACPADO se encuentran instalados cuatro modos de medición, los cuales son: i) I-V (corriente - voltaje), ii) I-t (corriente - tiempo), iii) I-T (corriente - temperatura) y iv) I- λ (corriente - longitud de onda). Cada uno de estos modos de medición nos da una información diferente acerca de la muestra.

Antes de que el SACPADO realice una o más mediciones automáticas sobre una misma muestra, es necesario: i) colocar contactos metálicos sobre la muestra y ii) colocar a la muestra en la cámara de medición. Estas dos acciones deben de hacerse manualmente.

i) Impresión de contactos metálicos

Los contactos metálicos generalmente son de pintura de plata. Se imprimen con un pincel fino, y se secan con un flujo de aire caliente a una temperatura menor de 80 °C. La geometría de los electrodos es cuadrada (fig. 3.7), o sea, la distancia de separación de los electrodos es la misma que la longitud de ellos. Esta geometría se usa para medir, como se verá posteriormente, la resistencia de cuadro. Después de la impresión se mide la resistencia de ellos. Para una correcta interpretación de los resultados, la resistencia de cada uno de ellos debe de ser mucho menor que la resistencia de la muestra contenida entre los contactos.

ii) Colocación de la muestra en la cámara de medición

Una vez impresos los contactos, la muestra es introducida a la cámara de medición colocándose sobre ella los electrodos de medición. Este es un paso realmente crítico para una medición satisfactoria, ya que apretándolos mucho a la muestra podría significar una perforación de la misma, y dejándolos muy sueltos quedan susceptibles a despegarse de la muestra con pequeñas vibraciones, ya sean naturales o provenientes de la bomba rotatoria de vacío. Para mediciones que incluyen temperatura, se coloca un termopar plano a presión sobre la muestra en una posición cercana a los electrodos.



Fig. 3.9 Configuración y geometría de los contactos de pintura de plata

Para la medición de la corriente en todos los modos de medición se utilizó el diagrama mostrado en la fig. 3.9 .

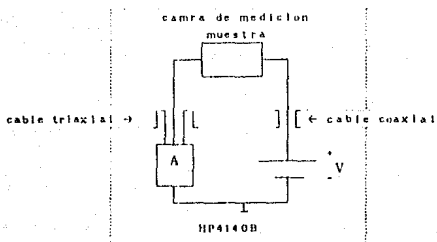


Fig. 3.9 Diagrama eléctrico utilizado por el SACPADO para la medición de la corriente eléctrica.

Después de esto, el sistema se encuentra listo para efectuar el conjunto de mediciones necesarias para la caracterización optoelectrónica del material. A continuación se describirán brevemente cada uno de los modos de medición del SACPADO.

2.3.4 Mediciones de respuesta corriente-voltaje (I-V)

a) INTRODUCCIÓN

Una medición de respuesta corriente-voltaje, (o medición I-V), es aquella en la que se aplican una o más diferencias de potencial (o voltajes) V y se mide la corriente I que pasa por el material o dispositivo (al cual, para generalizar, se le llamará muestra de aquí en adelante). Si se hace una medición I-V aplicando varios voltajes y midiendo sus respectivas corrientes, tendremos una serie de puntos en el plano $V-I$, que

Depósito químico y caracterización de películas delgadas de CdS

al unirlos formarán una curva, a la cual llamaremos la "característica I-V" de la muestra.

b) EQUIPO UTILIZADO

El equipo utilizado para la mediciones I-V son el a, b, g, h, j, y k mostrados en el diagrama del SACPADO de la figura 3.1. Este modo de medición tiene una resolución en la corriente de 10^{-15} amp. y 0.01 volts para el voltaje aplicado. Los rangos de medición son de 10^{-13} a 10^{-2} amp. y de 0 a 100 volt.

2.3.5 Mediciones de respuesta corriente-tiempo (I-t)

a) INTRODUCCIÓN

Las mediciones de respuesta corriente tiempo son utilizadas en la presente tesis para conocer tanto la fotoconductividad como los transitorios de la fotocorriente en el CdS. Esta técnica consiste en registrar los posibles cambios de la corriente cuando, primeramente se le mide en obscuridad durante t_1 segundos, después de lo cual se le hace incidir luz durante t_2 segundos y por último se le quita la iluminación para medirla nuevamente en obscuridad durante t_3 seg.

b) EQUIPO UTILIZADO

El equipo utilizado en este tipo de mediciones es el a, b, c, f, g, h, i, j y k del diagrama del SACPADO de la fig. 3.1. La resolución en la corriente es de 10^{-13} amp. y 0.01 segundos en el tiempo.

2.3.6 Mediciones de respuesta corriente-temperatura (I-T)

a) INTRODUCCIÓN

Las mediciones I-T son utilizadas para efectuar dos técnicas de medición conocidas como: 1) Energía de activación y 2) corriente térmicamente estimulada (o TSC por sus iniciales en inglés: thermal stimulated current).

La respuesta I-T requiere de la medición simultánea de la corriente, el tiempo y la temperatura. Para la medición de la corriente es necesario aplicar a la muestra un voltaje; la aplicación del voltaje y la posterior medición de

Depósito químico y caracterización de películas delgadas de CdS

la corriente que pasa por la muestra, son efectuados por el picoamperímetro HP4140B. La medición del tiempo lo hace internamente la computadora HP216. Por otra parte, la temperatura es medida con un termopar tipo T, mediante la unidad de adquisición de datos HP3421A, la cual tiene un circuito integrado para la medición de la temperatura de referencia. Las dimensiones y la conductividad térmica de la placa porta-muestras hacen que la temperatura en la superficie de la placa sea uniforme. Para asegurar que la temperatura medida sea la temperatura de la muestra, se utilizó un termopar plano, el cual es colocado sobre la muestra presionándolo mediante un porta-electrodo que tiene un pequeño bloque de teflón en la punta, como se muestra en la figura 3.17.

b) EQUIPO UTILIZADO

El equipo utilizado para las mediciones I-T está configurado por los instrumentos a, b, c, d, f, g, h, i, j y k que se muestran en el diagrama de configuración del SACPADO de la fig. 3.1.

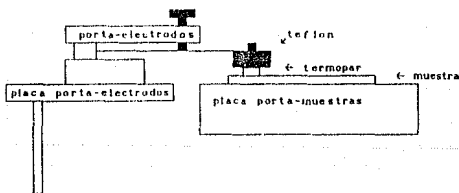


Fig. 3.17 Corte transversal de la configuración para la colocación del termopar dentro de la cámara de mediciones.

2.3.7 Mediciones de respuesta corriente-longitud de onda ($I-\lambda$)

a) INTRODUCCIÓN

Las mediciones corriente-longitud de onda ($I-\lambda$), son utilizadas para conocer la respuesta espectral de una muestra, o sea, la conductividad de la muestra como función de la longitud de onda de la luz incidente.

Depósito químico y caracterización de películas delgadas de CdS

Este tipo de mediciones necesita una fuente de luz policromática, la cual será separada en cada una de sus longitudes de onda constituyentes mediante un monocromador. El monocromador cuenta con un controlador que puede ser programado para efectuar barridos desde 200 a 1000 nm. con una velocidad de .1 a 10 nm. por segundo. La longitud de onda inicial, la longitud de onda final y la velocidad de barrido pueden ser programados por el controlador del monocromador, para tener barridos automáticos en el rango y velocidad deseada. La fuente de luz del monocromador es una fuente de tungsteno-halógeno la cual tiene un espectro de emisión desde los 350 a más de 1000 nm. Este dato nos limita la longitud de onda inicial para el barrido y la óptica del monocromador la longitud de onda final de barrido.

Para la medición de la conductividad, se utiliza el HP4140B, con el cual se aplica un voltaje deseado y se mide la corriente que pasa por la muestra. La medición de la longitud de onda se hace sincronizando al tiempo de la computadora HP216 con la velocidad de barrido programada en el controlador del monocromador.

El resultado final de una medición de respuesta espectral es la gráfica de $\sigma/\text{Int}(\lambda)$ vs λ . Para obtener esta gráfica, es necesario dividir la corriente medida en el picoamperímetro por la intensidad de radiación presente para cada longitud de onda. Esto significa que es necesario conocer el espectro de emisión de la fuente de luz, o sea, la intensidad de energía para cada longitud de onda. Para esto, se usa un sensor piroeléctrico o termoelectrónico ya que ambos tienen una respuesta plana para un amplio rango de longitudes de onda.

CAPITULO 3

RESULTADOS Y DISCUSION

En el presente capítulo se presentan los resultados de la caracterización optoelectrónica de las películas delgadas de CdS depositadas químicamente realizadas en el SACPADO, y la discusión de los parámetros encontrados. Para complementar lo anterior se discuten los resultados efectuados con un espectrofotómetro UV-VIS-IR, en donde es posible medir transmitancia(%) y reflectividad especular(%) desde 190 nm. a 2500 nm. en longitud de onda.

3.1 NATURALEZA DE LOS CONTACTOS

3.1.1 Introducción

En todos los modos de medición del SACPADO, la interacción eléctrica con el semiconductor se lleva a cabo mediante dos contactos metálicos. Para una correcta interpretación de los datos, es preciso conocer el tipo de unión que hacen los contactos metálicos con el semiconductor. Esto se logra midiendo la característica I-V de la muestra. La curva I-V obtenida dependerá de la naturaleza de los contactos metal-semiconductor, dando por resultado (generalmente), uno de los tres eventos siguientes:

- a) los 2 contactos son óhmicos
- b) los 2 contactos son rectificantes
- c) un contacto es rectificante y el otro es óhmico

A continuación se describirá la interpretación de las mediciones I-V correspondientes a cada uno de los casos.

Resultados y Discusión

a) Los 2 contactos son óhmicos

Si los 2 contactos son óhmicos, la curva I-V mostrará una recta que pasa por el origen, siendo la pendiente de ésta igual al inverso de la resistencia de la muestra. La resistencia, multiplicada por un factor que dependerá de la geometría de los electrodos, nos proporcionará la resistividad ρ (o la conductividad $\sigma = 1/\rho$) de la muestra, que es la propiedad eléctrica mas importante que caracteriza a los materiales.

La geometría más sencilla, que involucra la acción de un campo eléctrico constante, es en la que los electrodos forman dos placas planas paralelas. Despreciando el efecto de las puntas y bordes de los electrodos, en los cuales el campo eléctrico es mayor, tendremos que σ viene dada por (30):

$$\sigma = I/(R A) = (I I)/(A V), \quad (3.1)$$

donde:

L es la longitud de separación entre los electrodos

A es el área o sección transversal del material que se encuentra entre los electrodos y

R es la resistencia eléctrica del material entre los contactos

I la corriente que pasa por la muestra

V la caída de potencial entre los contactos

En películas delgadas, cuando no se tienen los medios para medir el espesor, es común especificar, en lugar de la conductividad o la resistividad, la resistencia de cuadro (R_{\square}) de la muestra (también conocida como resistencia de hoja o resistencia laminar). La resistencia de cuadro está definida por la siguiente relación:

$$R_{\square} = \rho/t \quad (3.2)$$

donde ρ es la resistividad y t es el espesor de la muestra.

La medición de R_{\square} se puede hacer directamente utilizando la geometría de dos placas cuadradas planas y paralelas en las que la separación entre ellas sea igual al lado de las placas, y así, haciendo $A = Lt$ en la ecuación (3.1) podremos llegar a (3.2).

Para medir R_{\square} en películas delgadas, se imprimen dos electrodos coplanares sobre la muestra en los que la distancia de separación es la misma que su longitud. Ya que el espesor es mucho menor que la separación entre los electrodos, la sección transversal del flujo de carga es casi constante

(excepto cerca de los bordes) y despreciando el efecto de los bordes en los electrodos, los electrodos coplanares pueden aproximarse como dos placas planas paralelas de Área $A = Lt$ y distancia de separación L , dando por resultado la ecuación (3.2). Así, para $V=1$, R_0 es el Inverso de I .

b) los 2 contactos son rectificantes

Cuando se depositan dos electrodos metálicos idénticos sobre un semiconductor cuya superficie es homogénea, fig 3.1a, y las uniones presentan rectificación (o sea, se les forma una barrera de potencial debido a una diferencia de energías de los portadores de carga), tendremos 2 diodos metal-semiconductor configurados, dependiendo de si el potencial de trabajo es mayor en el metal o en el semiconductor, como lo muestran sus respectivos circuitos eléctricos equivalentes mostrados en las fig 3.1b y 3.1c.

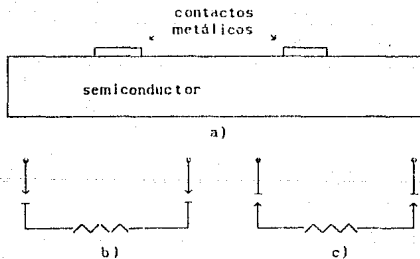


Fig. 3.1 a) Contactos metálicos idénticos sobre un semiconductor. b) y c) muestran los circuitos equivalentes en los cuales se tiene contactos rectificantes sobre el semiconductor.

Cuando se efectúe una medición I-V sobre los anteriores circuitos, barriendo desde voltajes negativos a positivos, siempre habrá un diodo polarizado negativamente, el cual tendrá mucho mayor impedancia que el otro, dando por resultado que la curva I-V nos muestre las características inversas de cada diodo.

Resultados y Discusión

c) Uno es rectificante y el otro óhmico

Cuando un contacto es rectificante y el otro es óhmico, la curva I-V representará la curva característica de un diodo. Obviamente, para que pueda suceder lo anterior, es necesario que los contactos metálicos o las superficies debajo de los contactos sean eléctricamente diferentes.

Una vez detectada la presencia de un diodo, se procede a caracterizarlo mediante la teoría de la unión metal-semiconductor. La caracterización comprende el cálculo de la resistencia en serie, resistencia en paralelo, corriente de saturación inversa y factor de idealidad mediante mediciones I-V.

Resumiendo, las mediciones I-V, son muy útiles para conocer la naturaleza de los contactos metálicos en materiales semiconductores, y, a partir de esto, caracterizar de una manera apropiada a las muestras. Si los contactos son óhmicos se calcula la R, si son rectificantes solamente se toma nota de ello, y si uno es rectificante y el otro óhmico, se caracteriza la unión metal-semiconductor.

4.1.2 Mediciones

La naturaleza de los contactos metálicos sobre el CdS, dependerá tanto de las diferencias de los potenciales de trabajo entre el metal y el CdS, como de la magnitud y distribución de la densidad de estados en la superficie.

Se estudió la naturaleza del contacto de las películas delgadas de CdS con cuatro materiales usados como contactos:

a) pintura de plata (Ag), b) acero inoxidable (Al), c) dióxido de estaño (SnO₂) y d) mercurio (Hg).

a) Pintura de plata.

Las fig. 3.2 muestra las características I-V en oscuridad del CdS con 2 contactos coplanares de pintura de plata para rangos de voltajes de: a) (-1 a 1) y b) (-100,100). Como puede verse, ambas curvas presentan un comportamiento óhmico casi ideal. En ambas curvas la resistencia dinámica tiene un valor casi constante de $1.8 \times 10^{12} \Omega$ el cual corresponde a su resistencia de cuadro. Ya que la muestra tiene reflexión púrpura, el valor aproximado de su espesor es de $0.5 \mu\text{m}$, por lo tanto, la conductividad de la muestra es de aproximadamente $1.1 \times 10^{-8} \text{ I}/(\Omega\text{cm})$.

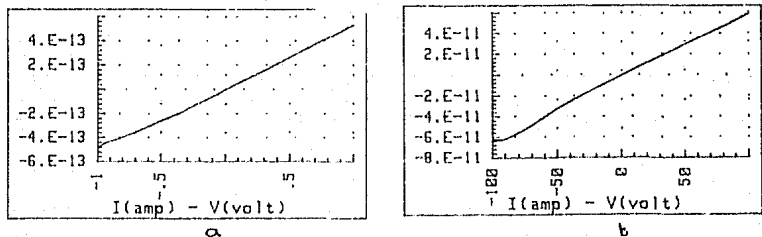
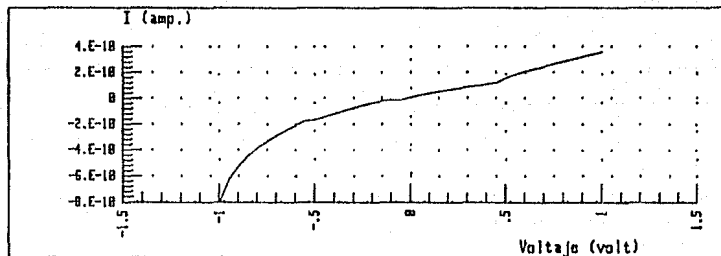


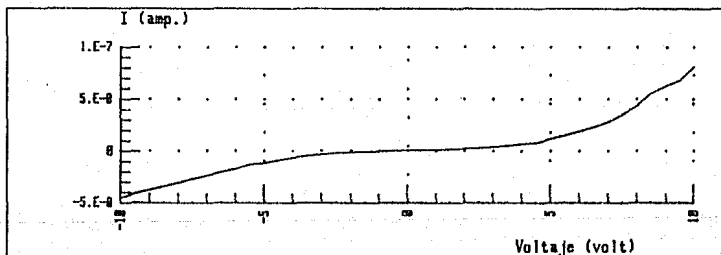
Fig. 3.2 Característica I-V de CdS con contactos metálicos de pintura de plata en geometría cuadrada. (a) de -1 a 1 V., (b) de -100 a 100 V.

b) SnO_2

Para conocer el tipo de contacto entre el CdS depositado químicamente y el SnO_2 , se creció el CdS sobre un sustrato con una película delgada de SnO_2 depositada sobre él, y se elaboró la estructura tipo "sandwich": $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Ag}$ imprimiendo pintura de plata sobre el CdS. La fig. 3.3 muestra una característica I-V para 2 rangos de voltajes a) (-1,1) y b) (-10,10). La fig. 3.3a muestra un comportamiento cercanamente óhmico entre -0.5 y 0.5 volt, sin embargo la curva se encuentra lejos de ser una línea recta. Esto puede ser aclarado si se amplía el rango de medición como se aprecia en la fig. 3.3b, la cual tiene la forma característica de una doble unión rectificadora encontrada (fig. 3.1a o 3.1b), de donde podemos concluir que tanto la pintura de plata como el SnO_2 forman uniones rectificantes con el CdS. Este resultado podría parecer contradictorio al resultado obtenido de la figura 3.2, ya que de esta figura se dedujo anteriormente que el CdS y la pintura de plata forman un contacto óhmico.



a



b

Fig. 3.3 Característica I-V para la estructura SnO₂/CdS/Ag. (a) de -1 a 1 V., (b) de -10 a 10 V.

La paradoja anterior puede explicarse observando que en la configuración "sandwich" el campo eléctrico que actúa sobre la película de CdS es varios órdenes de magnitud mayor que en la configuración de contactos coplanares utilizada en a) y, como es bien sabido, el comportamiento I-V de las uniones

Resultados y Discusión

rectificantes dependen fuertemente del campo eléctrico aplicado. Así, si la resistencia en serie es muy grande, la mayor parte del voltaje aplicado caerá en el material y no en la unión metal-semiconductor, observándose una línea recta en la característica I-V como en el caso a). Por otro lado, si se reduce la resistencia en serie y se aumenta el campo eléctrico que queda interactuar con la unión, se podrá apreciar mejor la característica I-V en la unión, como en b).

Analizando la figura 3.3, puede observarse que sus características inversas presentan una corriente de fuga muy grande, la cual puede ser debido a que el material es poroso y existen muchos caminos alternativos para los portadores de carga, o a que la altura de la barrera en la unión metal-semiconductor es muy baja y/o muy estrecha. La primera hipótesis puede ser rechazada si se observan las figura 3.4 y 3.5 en donde se muestran cuatro órdenes en la rectificación de la corriente para un voltaje de un volt en ambos sentidos. Así es que lo más probable es que las grandes corrientes de fuga se deban a dos uniones rectificadoras débilmente formadas. Por lo tanto, se puede concluir que, aunque la estructura no sea netamente óhmica, presenta una rectificación muy pobre, que para fines prácticos se considera óhmica.

c) Acero Inoxidable (Al).

Para checar el tipo de contacto que hace el acero inoxidable(Al) con el CdS depositado químicamente, se creció CdS en substratos laminares de acero inoxidable, y se elaboró la estructura tipo "sandwich" Al/CdS/Ag imprimiendo pintura de plata sobre el CdS. La fig. 3.4 muestra las gráficas de: a) I y b) Log(I) cuando el voltaje se varía de -1 V a 1 V. De las gráficas anteriores puede apreciarse un claro comportamiento rectificante en la estructura mencionada, esto es, una de las dos uniones rectifica y la otra es óhmica. Ya que se vió que la unión CdS/Ag fue óhmica, entonces la unión CdS/Al es la unión rectificante.

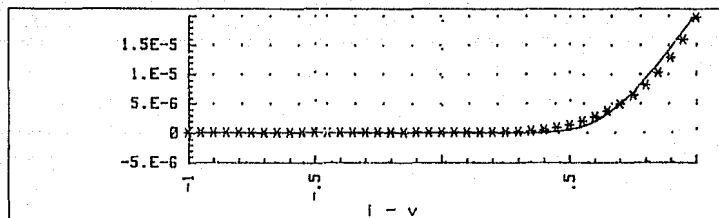
Los parámetros del diodo pueden ser calculados, y éstos son:

$$\text{Resistencia en paralelo } (R_p) = 4 \times 10^8 \Omega$$

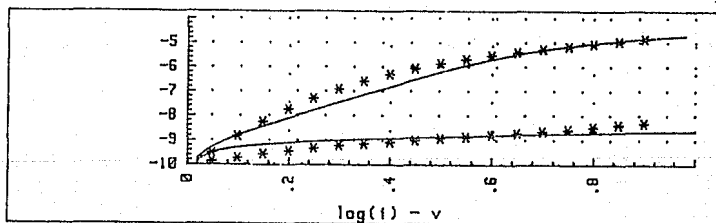
$$\text{Resistencia en serie } (R_s) = 2 \times 10^4 \Omega$$

$$\text{Corriente de saturación inversa } (I_0) = 10^{-10} \text{ A.}$$

$$\text{Factor de idealidad } (n) = 2.3$$



a



b

Fig. 3.4 Características I-V para la estructura Al/CdS/Ag: (a) curva I-V, (b) curva $\text{Log}(I)$ -V. En ambas curvas las líneas continuas son generadas mediante la ecuación del diodo con los parámetros que se describieron anteriormente, y los asteriscos son los datos experimentales.

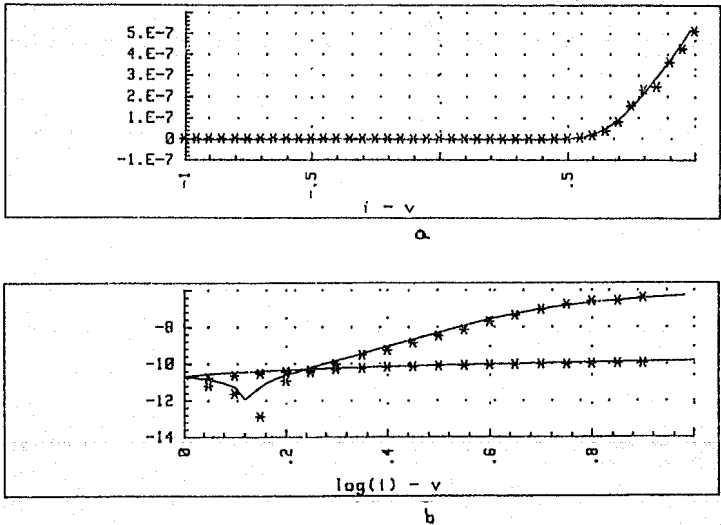


Fig. 3.5 Características I-V para la estructura SnO₂/CdS/Hg: (a) curva I-V, (b) curva Log(I)-V. En ambas curvas las líneas continuas son generadas mediante la ecuación del diodo con los parámetros anteriores, y los asteriscos son los datos experimentales.

Resultados y Discusión

d) Mercurio (Hg)

Para conocer el tipo de contacto entre el CdS y el mercurio se preparó una estructura $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Hg}$ creciendo CdS sobre un sustrato en donde previamente se depositó SnO_2 , y colocando una gota de Hg sobre el CdS. La fig. 3.5 muestra la característica I-V de la anterior estructura en la cual se aprecia una clara rectificación. Ya que el contacto del CdS con el SnO_2 es cercanamente óhmico, es muy probable que la rectificación se deba a la unión CdS-Hg.

Los parámetros de este diodo son los siguientes:

$$R_p = 1.5 \times 10^{11} \Omega$$

$$R_s = 2 \times 10^8 \Omega$$

$$I_0 = 5 \times 10^{-13} \text{ A.}$$

$$n = 2.6$$

$$I_l = 2 \times 10^{-11} \text{ A.}$$

Como puede verse en la figura 3.5, la característica I-V presenta un comportamiento no usual cerca de los 0 volts. Esto puede deberse a la pequeña generación de portadores alrededor del contacto metálico, provocada por la iluminación ambiental del laboratorio. La curva teórica se hizo calculando los valores de una celda solar con los parámetros anteriormente indicados y para una corriente en corto circuito de 2×10^{-11} A.

3.2 PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdS DEPOSITADAS QUÍMICAMENTE A TEMPERATURA AMBIENTE.

La presentación y discusión de resultados se hará en base a cuatro muestras depositadas a temperatura ambiente del laboratorio (18°C a 28°C), y dos más depositadas a 75°C, incluidas en esta sección para comparación de datos. Sus parámetros de depósito y sus espesores se muestran en la tabla 3.1.

TABLA 4.1

nombre	razón molar $\frac{\text{tiourea}}{\text{acetato de cadmio}}$	temp. dep. °C	tiempo dep. horas	espesor μm
18H22	1/2	18	22	0.8
24H18	1/2	24	18	0.8
24H18.5	1/2	24	18.5	0.8
28H18	1/2	28	18	0.8
75QM40	1/4	75	0.67	0.4
75HM40	1/2	75	0.67	0.4

El espesor fue estimado mediante los picos de interferencia en los datos de transmisión para longitudes de onda mayores a la correspondiente de la brecha de energía, asumiendo un índice de refracción de 2.3 (para $\lambda = 2\mu$).

La muestra 28H18 (fig. 3.6a) fue usada para estudiar los efectos de la temperatura sobre la fotocorriente; las muestras 75HM40 y 75QM40 fueron usadas para demostrar la muy alta fotoconductividad y fotosensitividad de las muestras; la muestra 24H18.5 (fig. 3.6b) fué usada en la mayor parte de las mediciones. La muestra 18H22 (fig. 3.6c) tiene casi las mismas características optoelectrónicas que la 24H18.5, excepto en su transmisión óptica donde es mayor. Las muestras 28H18, 24H18.5, 24H18 y 18H22 muestran una reflexión color verde expuestas a la luz blanca, y las muestras 75HM40 y 75QM40 muestran

Resultados y Discusión

reflexión púrpura bajo las mismas condiciones. En todas las figuras de los transitorios de la fotocorriente de esta sección (3.2), el voltaje de polarización fué de 10 volts (excepto en la 3.11). La longitud de los electrodos fue de 25 mm, y la separación entre ellos de 1 mm.

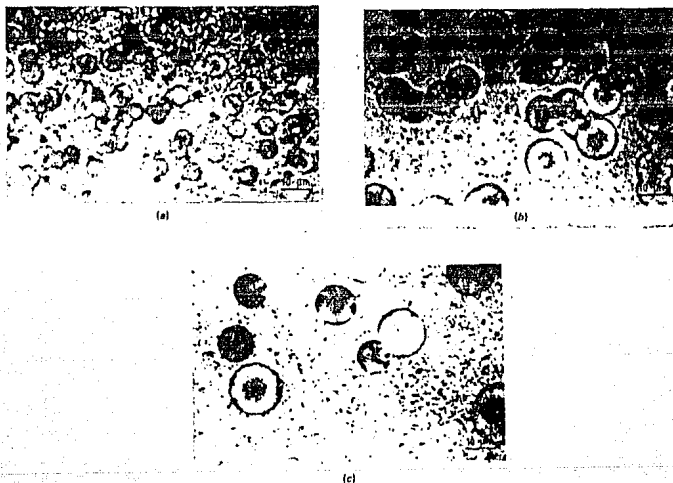


Fig. 3.6. Fotografías con microscopio óptico de CdS, mostrando la variación de la morfología con la temperatura de depósito:

- (a) muestra 28H18;
- (b) muestra 24H18.5;
- (c) muestra 18H22;

3.2.1 Correlación de la morfología con la transmisión óptica

La tasa de depósito de la película resulta mas alta si la temperatura de la solución es alta; pero el espesor y el tamaño de las microestructuras será mas pequeño, como se muestra en la fig. 3.6. En la muestra 18H22 el tamaño de las microestructuras es de alrededor de 20 μm , y en

Resultados y Discusión

Fig. 3.4 Características I-V para la estructura Al/CdS/Ag: (a) curva I-V, (b) curva $\text{Log}(I)$ -V. En ambas curvas las líneas continuas son generadas mediante la ecuación del diodo con los parámetros que se describieron anteriormente, y los asteriscos son los datos experimentales.

Resultados y Discusión

la muestra 28H18 el tamaño de éstos es de 8 μm . El mayor efecto de las microestructuras es en la transmisión óptica. Las películas depositadas a bajas temperaturas muestran mas alta transmisión (fig. 3.7, curva T2) y mas alta reflexión especular (fig. 3.7, curva R2). Los picos de reflectancia a la longitud de onda de 0.5 μm de ambas películas explican su color verde para la luz blanca reflejada. La transmisión óptica de las muestras 75HM40 Y 75QM40 está en el rango de 60 a 65%. El tamaño de las microestructuras en estos casos es de alrededor de 5 μm pero son más abundantes que en la muestra 18H22. Así, los parámetros de depósito pueden ser variados para tener el espesor, morfología o transmitancia adecuada para determinada aplicación. Para un semiconductor de absorción directa, la brecha de energía puede ser calculada usando la siguiente relación:

$$\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (3.3)$$

donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_g es la brecha de energía y α es el coeficiente de absorción que está dado por:

$$\alpha = \frac{-1}{t} \ln \left(\frac{T(\%)}{100-R(\%)} \right). \quad (3.4)$$

Graficando α^2 vs $h\nu$, y ajustando mediante mínimos cuadrados en la parte más lineal, se encuentra que la intersección con la abscisa es de 2.56 eV, el cual corresponde a su brecha de energía. Para el cálculo anterior se usó la muestra 24H18.5.

Resultados y Discusión

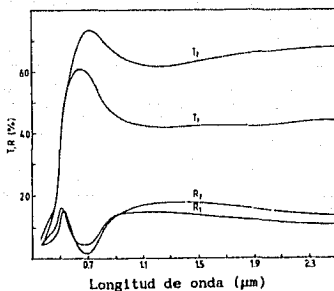


Fig. 3.7 Espectros de la transmisión óptica (t) y reflectancia especular (R) para las muestras 24H18.5(T_1 y R_1) y 18H22(T_2 y R_2); el pico alrededor de 500nm explica la reflexión verde a la luz blanca y los ligeros picos de interferencia en el cercano infrarrojo de T_1 que el espesor de la película es alrededor de 0.8 μm .

3.2.2 Respuesta de la fotocorriente.

La respuesta de la fotocorriente en las muestras 24H18.5, 75HM40 y 75QM40 fue medida a temperatura ambiente. En el caso de 24H18.5, las mediciones se hicieron a presión atmosférica y a 10^{-2} torr. En las demás muestras se hicieron a presión atmosférica. En cada caso se usó el modo de medición $I-t$ con 200 s. de oscuridad, 400 s. de iluminación y 1000 s. de oscuridad. La iluminación se hizo con un simulador solar con una intensidad de 300 W/m^2 . La fig. 3.8 muestra la respuesta de la fotocorriente de una muestra fresca (A) y después de almacenarla en el laboratorio por diferentes tiempos, hasta 320 horas (E). El mayor efecto del almacenamiento está en el tiempo de caída de la fotocorriente, el cual pasa de 10s por década para una muestra fresca a algunos cientos de segundos por década después de varias horas de almacenamiento.

Resultados y Discusión

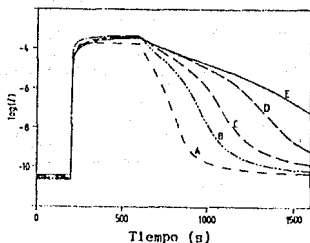


Fig. 3.8 Curvas de la respuesta de la fotocorriente ($I(A)$) para la muestra 24H18.5 medidas en presión atmosférica, mostrando el efecto del almacenamiento en ambiente normal; la iluminación fue de 300 W m^{-2} (simulador solar) iniciando a los 200 s y terminando a los 600 s; A muestra fresca; B después de 48 horas de almacenamiento; C después de 92 horas de almacenamiento; D después de 180 horas de almacenamiento; y E después de 320 horas de almacenamiento.

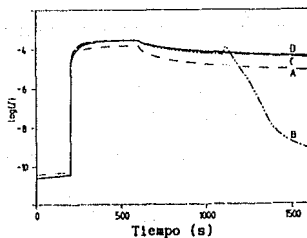


Fig. 3.9 Curvas de respuesta de la fotocorriente ($I(A)$) para la muestra 24H18.5 medidas a 10^{-2} torr, mostrando el efecto del almacenamiento al ambiente, para las mismas condiciones (A a D) como en la fig. 4.3. En el caso de (B) se dejó entrar aire a la cámara de medición después de 1100 s para ilustrar que la razón de decaimiento puede ser considerablemente cambiada cuando hay oxígeno presente.

Resultados y Discusión

El comportamiento de las muestras en bajas presiones se ilustra en la fig. 3.9. La fig.3.9 (curva A) representa la primera exposición para la muestra 24H18.5; el mismo caso que en la fig. 3.8(curva A). Pero el decaimiento de la fotocorriente es marcadamente prolongado: a 1000 s. por década. La fig. 3.9 (curva B) corresponde a la fig. 3.8 (curva B), o sea, después de almacenarla 24 horas. En este caso se introdujo aire a la cámara de medición a los 1100 s. para demostrar que la presencia de aire hace al decaimiento más rápido. Se muestra un incremento en el tiempo de decaimiento de la fotocorriente con el almacenamiento en ambos casos. Los valores de estado estacionario de la fotocorriente, para casos correspondientes, fueron mas pequeños en las mediciones en vacío. La fig. 3.10 (curva E) muestra este caso más explícitamente. En este caso, la muestra 24H18.5 se encontraba bajo presión atmosférica para los primeros 500 s. y entonces comenzó a ser evacuada la cámara de medición.

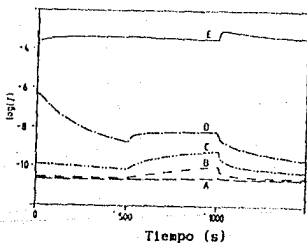


Fig. 3.10 El efecto de evacuar la cámara de medición durante la medición del decaimiento en la muestra 24H18.5: de 0 a 500s bajo presión atmosférica, de 500 a 1000 bajo evacuación y de 1000 a 1500 bajo presión atmosférica: E fotocorriente bajo 300 W m^{-2} (simulador solar); A muy cerca del nivel de estado estacionario. D,C y B corresponden a diferentes etapas del decaimiento de la fotocorriente.

Al llegar a 1000 s. se introdujo aire a la cámara. La fig. 3.10 (curvas D, C, B y A) muestra el efecto del vacío sobre el decaimiento de la fotocorriente en varias etapas del decaimiento. Cuando la muestra alcanza un valor estacionario en la oscuridad (fig. 3.10 curva A), la corriente en oscuridad no es afectada por la evacuación o entrada de aire a la cámara. Esto puede mostrarse también observando las corrientes en oscuridad de las

Resultados y Discusión

figuras 3.8 y 3.9. Los valores de la conductividad pueden ser estimados: conductividad en obscuridad $\sigma_d \approx 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; fotoconductividad (300 W/m² simulador solar) $\sigma_{ph} \approx 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ dando una fotosensibilidad, $\sigma_d / \sigma_{ph} \approx 10^7$.

La fig. 3.11 muestra que la fotoconductividad puede ser substancialmente mejorada si el depósito se hace a temperaturas más altas. Puede notarse que en este caso particular, la polarización fué de 1 volt, para que la corriente límite (10^{-2} A) del HP4140B no fuera excedida. La razón σ_d / σ_{ph} es $\approx 10^9$ y la fotoconductividad es cercanamente $3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. El decaimiento de la fotocorriente es muy lento, y tiene un valor alrededor de 10^4 s. por década.

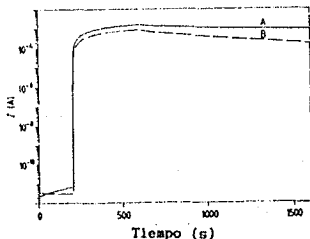


Fig. 3.11 La combinación de una fotoconductividad muy alta, $3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, una fotosensibilidad muy alta, $(\sigma_{ph} / \sigma_d) \approx 10^9$ y un muy alto tiempo de decaimiento de la fotocorriente, $\approx 10^4$ s observado en muestras de CdS depositadas a temperaturas de solución mas altas (75 °C): (Ver sección 3.3 para detalles)

A, muestra 75QM40,
B, muestra 75HM40,

Las figuras 3.12 y 3.13 dan la respuesta de la fotocorriente de la muestra 28H18, medida a diferentes temperaturas bajo presión atmosférica y a una presión de 10^{-2} torr respectivamente con 300 W/m² (simulador solar). Comportamientos semejantes se encontraron para la muestra 24H18.5. Las mediciones de las figuras 3.12 y 3.13 fueron hechas secuencialmente. Primero la medición fue hecha a presión atmosférica. Después de que la muestra fue regresada a su nivel de obscuridad en estado estacionario, la cámara fue evacuada para su correspondiente medición en vacío. El pequeño incremento de la corriente en obscuridad con el tiempo que se observa en la fig. 3.13 viene del comportamiento mostrado en la fig. 3.10 (curvas B y C). Si se deja

Resultados y Discusión

suficiente tiempo antes de comenzar la medición en vacío, el nivel de corriente en oscuridad permanecería constante. Sin embargo esto no es problema ya que si se dejara suficiente tiempo como para alcanzar un valor constante, podría haber ambigüedad con la interpretación de los resultados,

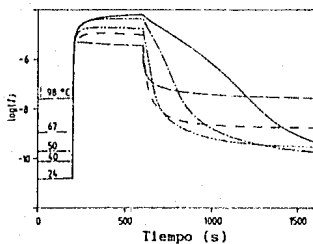


Fig. 3.12 Efecto de la temperatura sobre la corriente en oscuridad, fotocorriente y decaimiento de la fotocorriente a presión atmosférica en la muestra 28H18: iluminación(200-600s), 300 W m^{-2} (simulador solar).

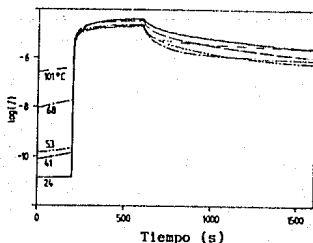


Fig. 3.13 Efecto de la temperatura sobre la corriente en oscuridad, fotocorriente y decaimiento de la fotocorriente bajo 10^{-2} torr en la muestra 28H18: iluminación(200-600s), 300 W m^{-2} (simulador solar).

Resultados y Discusión

ya que no se estaría seguro si los cambios fueron producidos debido a la temperatura o al tiempo de almacenamiento a esa temperatura.

Hay una diferencia significativa entre la respuesta medida a presión atmosférica y aquella medida en vacío. En el primer caso, la fotoconductividad disminuye drásticamente con el incremento en la temperatura. Además, el decaimiento de la fotocorriente presenta dos componentes significativamente nuevas de decaimiento: uno, rápido, al inicio y otro, lento, al final. En el caso de las mediciones en vacío, la disminución de la fotocorriente y los cambios en las características de decaimiento son menos pronunciados. El hecho de que las mediciones de las figuras 3.12 y 3.13 fueran hechas con la misma muestra y que cuando la muestra haya regresado a la temperatura ambiente sus características pudieran ser repetidas satisfactoriamente, sugiere que el efecto de la temperatura no fue gobernado por alguna degradación del material o de los contactos de pintura de plata. Las características de las figuras 3.8 a 3.13 pueden probablemente ser explicadas debido al dominio de la cinética de trampas por la adsorción y quimisorción de oxígeno.

Como se vió en el capítulo 1, la transición de adsorción física a química (quimisorción) se puede llevar a cabo capturando electrones de la banda de conducción [15]. Esto puede ser representado por la siguiente ecuación [13]:



Las características de la respuesta de la fotocorriente de las figuras 3.8 a 3.13 pueden ser explicadas basándose en la regla del oxígeno, vista en el capítulo 1. Se ha visto que el nivel de corriente de oscuridad es casi constante, independiente del almacenamiento (fig. 3.8) o de la evacuación de la cámara de medición (fig. 3.9). Esto sugiere que la quimisorción del oxígeno en las muestras es un proceso reversible. Esto es esperado debido a que la baja conductividad $\approx 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y su alta fotosensitividad $\sigma_{ph}/\sigma_d \approx 10^7$ a 10^9 sugieren que las muestras tienen una composición cercana a la estequiométrica. En tales muestras no hay suficientes sitios en el volumen como para residir ahí. Las fronteras de grano y la superficie del material pueden ofrecer esos sitios con más facilidad que el volumen, debido al mayor número de vacancias de éstas. Al parecer, la quimisorción representada en la ecuación (3.5) es reversible y las etapas intermedias de la transición de oxígeno adsorbido a

oxígeno quimisorbido y viceversa, deciden la cinética de atrapamiento en las muestras. Ya que tratamos con películas delgadas menores a una micra, las propiedades del volúmen serán fuertemente influenciadas por la cinética de atrapamiento de la superficie.

3.2.3 Crecimiento de la fotocorriente

Las curvas de respuesta de la fotocorriente tienen una componente de respuesta rápida, la cual incrementa la conductividad por un factor de 10^6 (figuras 3.8 y 3.9) a 10^8 (fig. 7) y una componente que incrementa lentamente la conductividad por un factor de 10 durante los 400 s. de iluminación. Este retardo para alcanzar el estado estacionario, puede deberse a las siguientes causas.

(i) Conversión de oxígeno adsorbido a quimisorbido (ec. (3.5)) en la superficie de la muestra, la cual es una transición en la que se reduce la densidad de portadores, disminuyendo la fotoconductividad.

(ii) Conversión de oxígeno adsorbido en quimisorbido en las fronteras de grano y el subsecuente atrapamiento de huecos fotogenerados. También es posible que ya exista una cierta concentración de oxígeno presente en las fronteras, colocada ahí durante el depósito o en ciclos de iluminación previos. El efecto neto puede ser un incremento en la movilidad, debido a la reducción de la barrera, y un incremento en la conductividad con el tiempo.

(iii) Llenado de portadores en centros de atrapamiento del volúmen con sus correspondiente detrappamiento y atrapamiento de portadores.

(iv) Recombinación de portadores en la superficie y en el volúmen.

En vacío, la adsorción de oxígeno es menos abundante y el efecto predominante será el atrapamiento de los huecos fotogenerados en el oxígeno quimisorbido situado en las fronteras de grano y en las trampas y centros de recombinación del volumen. La fig. 3.14 muestra la variación de la fotoconductividad con la intensidad de la iluminación (lámpara de tungsteno-halógeno) en la muestra 241118.5. La fotoconductividad es proporcional a la intensidad de la iluminación, lo cual indica la presencia de una distribución uniforme de centros de atrapamiento en la muestra [12]. Esto también queda establecido por la similitud entre las características de decaimiento de la fotocorriente de la fig. 3.14, y aquellos de la fig. 3.15, medidos como una función de la exposición a intensidad constante, 300 W m^{-2} simulador solar.

Resultados y Discusión

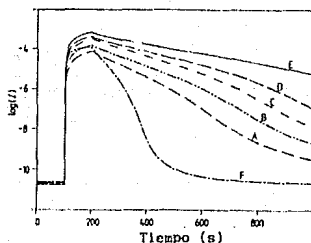


Fig. 3.14 Variación de la fotocorriente y el decaimiento de la fotocorriente con la intensidad de la iluminación (lámpara de tungsteno-halógeno) para la muestra 24H18.5 medida bajo presión atmosférica a 24°C , después de 320 horas de almacenamiento al ambiente: A, 50 Wm^{-2} ; B, 100 Wm^{-2} ; C, 200 Wm^{-2} ; D, 300 Wm^{-2} ; E 500 Wm^{-2} . El decaimiento más rápido mostrado en (F) es para una muestra 24H18.5 después de 48 horas de almacenamiento al ambiente para 50 Wm^{-2} de iluminación.

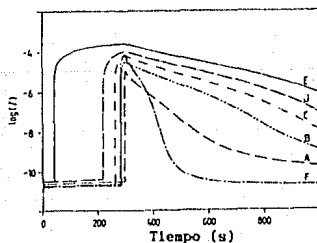


Fig. 3.15 El efecto del tiempo de iluminación (300 Wm^{-2} simulador solar) sobre la respuesta de la fotocorriente de la muestra 24H18.5 medida después de 320 horas de almacenamiento en el ambiente, a 24°C y bajo presión atmosférica: A, 6s; B, 20s; C, 40s; D, 80s; E, 260s. Para comparación, el caso de una muestra 24H18.5 después de 48 horas de almacenamiento se muestra en (F) para 20s de exposición.

Resultados y Discusión

3.2.4 Decaimiento de la fotocorriente

Las cuatro causas del retraso del estado estacionario en el crecimiento de la fotocorriente, de (i) a (iv) tendrán su contraparte en las características del decaimiento de la fotocorriente. Por lo tanto, no es apropiado analizar las curvas de decaimiento basándose en la teoría para semiconductores cristalinos [12]. La fig. 3.16 muestra que la curva del logaritmo del tiempo de decaimiento de la fotocorriente (que es el tiempo que tarda la fotocorriente en disminuir de su valor actual a $1/e$) contra el recíproco de la temperatura no produce una línea recta, estableciendo de nuevo que el decaimiento no es gobernado por un nivel de atrapamiento monoenergético. Observando detenidamente la misma figura puede observarse que podrían ajustarse dos rectas al mismo conjunto de puntos, las que podrían interpretarse como dos mecanismos de recombinación, uno para altas y otro para bajas temperaturas. Sin embargo el reducido número de puntos experimentales impide una interpretación adecuada. La fig. 3.9 (curva B) muestra que el efecto del oxígeno en la superficie de la muestras también puede producir centros de recombinación, ya que al introducir aire a la cámara de medición se incrementa drásticamente la razón de decaimiento. La fig. 3.10 sostiene éste argumento; la evacuación de la cámara durante el decaimiento incrementa la fotocorriente, ya sea como resultado de la reducción de centros de atrapamiento o centros de recombinación.

La mayor parte de los estudios en películas delgadas policristalinas han sido enfocados en los valores de estado estacionario de la movilidad y su dependencia con la iluminación y la temperatura [3-5,16,17]. Hasta ahora no se ha publicado una teoría general que trate con los transitorios de la fotocorriente en semiconductores policristalinos de película delgada que considere los factores, del (i) al (iv) mencionados anteriormente. Desde un punto de vista experimental, la cinética de atrapamiento y recombinación puede ser mejor entendida caracterizando al material con técnicas de medición de la densidad de estados, como: DLTS, fotoluminiscencia, etc. Desde un punto de vista tecnológico, es adecuado solamente registrar las anteriores características, y controlar sus propiedades para determinadas aplicaciones.

3.2.5 La brecha de energía y el tipo de conductividad.

La dependencia de la conductividad con la temperatura dada en la fig. 3.12 (para $T < 200$) da una energía de activación para la conductividad en oscuridad de alrededor de 1 eV. Sin embargo, se usó el modo

Resultados y Discusión

de medición I-T del SACPADO para llevar a cabo otra medición que se muestra en la fig. 3.17; la energía de activación es 1.06 eV. Por otro lado, la fotoconductividad disminuye con la temperatura ya sea en vacío o a presión

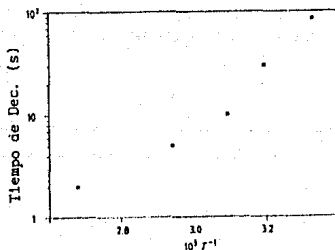


Fig. 3.16 Gráfica del logaritmo del decaimiento de la fotocorriente contra $1/T$ °K obtenida de la fig. 3.12, ilustrando que la curva no es una línea recta, sosteniendo que está presente una distribución continua de centros de atrapamiento.

atmosférica. Esta disminución puede deberse al cambio de la cinética de atrapamiento y recombinación ya que la movilidad se sabe que debe de ser constante [17] (si el proceso dominante es el tunelamiento) o debe mostrar un incremento con la temperatura [5,16,17] (debido a la disminución de la barrera), dependiendo de las condiciones de preparación. Si en la muestra 24H18.5 se tiene un proceso de tunelamiento a través de la barrera y las variaciones de la movilidad del volumen son despreciables con la temperatura, la energía de activación de 1.06 eV para la conductividad en obscuridad puede deberse solamente a la generación de portadores. Ya que la brecha de energía para el CdS es de alrededor de 2.56 eV, como se determinó de la fig. 3.7 y que está de acuerdo con los valores aceptados [31], el nivel de Fermi deberá de estar localizado cerca de los 1.5 eV, ligeramente arriba del nivel intrínseco. Bajo iluminación, se sabe que la conductividad está dominada por los electrones debido al atrapamiento de huecos en la frontera. Así, el

Resultados y Discusión

cuasi-nivel de Fermi ($E_{F_{ph}}$) se elevará por arriba del nivel de Fermi en la oscuridad (E_{F_d}). Si la teoría para materiales cristalinos puede ser aceptada en ésta ocasión, la posición del nivel de Fermi puede ser estimada por la siguiente ecuación:

$$E_{F_{ph}} - E_{F_d} = KT \ln(n_{ph}/n_d) \quad (3.6)$$

donde n_{ph} y n_d corresponden respectivamente a la densidad de portadores generada e intrínseca. Si la fotocorriente se incrementa 9 órdenes (fig. 3.11), al menos 8 órdenes pueden atribuirse a la generación de portadores, entonces la ecuación anterior sugiere que el cuasi nivel de Fermi, para la iluminación indicada, se incrementará 0.47 eV arriba de su nivel en oscuridad o casi 0.6 eV debajo de la banda de conducción. Ha sido reportado en la literatura, sin excepción, que el tipo de conductividad de las películas delgadas policristalinas de CdS es tipo n. Se supondrá lo mismo para estas películas.

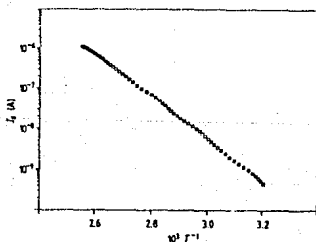


Fig. 3.17 Dependencia de la conductividad en oscuridad con la temperatura medida en la muestra 24H18.5 en vacío y a una razón de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.; $E_a = 1.06$ eV. La curva es reversible en el enfriamiento

Resultados y Discusión

3.2.6 Producto movilidad-tiempo de vida.

El producto movilidad (μ)-tiempo de vida (τ) es un parámetro que puede ser utilizado para comparar la calidad de un medio fotoconductor con otro. Esto se debe a que la fotoconductividad en estado estacionario es directamente proporcional al producto $\mu\tau$. En un fotoconductor de baja calidad τ será muy pequeño debido al severo atrapamiento o recombinación de los portadores fotogenerados. En el caso de las muestras de CdS, donde se asume que los huecos fotogenerados son atrapados en las fronteras, la fotoconductividad (σ_{ph}) estará dominada por la contribución de los electrones

$$\sigma_{ph} = qG\mu_n\tau_n \quad (3.7)$$

$$G = \eta F(1-R)[1-\exp(-\alpha d)]/d \quad (3.8)$$

donde q es la carga del electrón, $\mu_n\tau_n$ es el producto movilidad-tiempo de vida para los electrones, G es la razón de generación de pares electrón-hueco, η es la eficiencia cuántica de la generación de pares electrón-hueco, F es el flujo de luz incidente sobre la muestra, R la reflectividad y α y d son respectivamente el coeficiente de absorción óptica y el espesor de la muestra. Haciendo una estimación en orden de magnitud de G para el caso representado en la fig. 3.11 da $G \approx 10^{20}$ pares electrón-hueco $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ [32].

Si sustituimos la fotoconductividad de estado estacionario de $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para la muestra 75QM40 de la figura 3.11, $\mu_n\tau_n$ será mayor que $0.1 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Asumiendo que la movilidad de los electrones está entre 1 y $100 \text{cm}^2\text{V}^{-1}$ como se ha reportado en películas delgadas policristalinas de CdS [5,16,17,33], el tiempo de vida estará entre 1 y 100 ms. Estos valores para el tiempo de vida están entre los valores mas altos encontrados experimentalmente para fotoconductores de CdS [12]. La concentración de electrones fotoexcitados se pueden estimar con la siguiente ecuación

$$\sigma_{ph} = q n_{ph} \mu_n \quad (3.9)$$

en la cual n_{ph} está entre 10^{17} y 10^{19}cm^{-3} . Tales concentraciones de portadores son logradas en CdS solamente con alta impurificación de indio.

Resultados y Discusión

3.2.7 Respuesta espectral de la fotocorriente.

La fig. 3.18 es la respuesta espectral de la muestra 24H18.5, después de que ha sido iluminada con una intensidad de 1000 W m^{-2} de luz blanca durante 10 minutos. El objetivo de esta medición fue determinar el efecto que tiene el prolongado decaimiento de la fotocorriente sobre la respuesta espectral. La fig. 3.19 es la gráfica de la corriente contra el tiempo para las mediciones de la fig. 3.18, los picos en la parte del decaimiento muestran la modulación introducida debido a la radiación incidente del monocromador, barrido a 1 nm s^{-1} desde 390 nm hasta 650 nm . El resultado de la fig. 3.18 muestra que hay un ensanchamiento de las curvas de la respuesta espectral en presencia de portadores atrapados. El ensanchamiento de las curvas para longitudes de onda largas puede ser explicado por el detrampamiento de portadores de carga dentro de la brecha de energía. El ensanchamiento en el lado de las longitudes de onda cortas se puede deber a la desorción fotoasistida de oxígeno quimisorbido, la cual produce portadores libres como puede ser visto en la ec. (3.3). Se debe aclarar que la iluminación es usualmente empleada para lograr la desorción de oxígeno quimisorbido [16]. La curva A de la fig. 3.18 corresponde a la respuesta espectral de la muestra medida en su nivel de obscuridad.

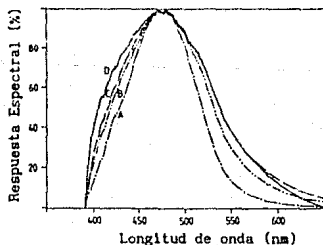


Fig. 3.18 El ensanchamiento de la curva de la respuesta espectral en presencia de portadores de carga atrapados en la muestra 24H18.5 medida después de iluminar la muestra con una intensidad de 1000 W m^{-2} (tungsteno - halógeno) durante 10 min. (como se muestra en la fig. 3.19). Las letras (D), (C) y (B) corresponden respectivamente a las letras (D), (C) y (B) de la fig. 3.19. La letra A corresponde al caso cuando la muestra ha alcanzado su nivel de obscuridad.

Resultados y Discusión

El pico de la respuesta espectral está en 480 nm, el cual no corresponde a la longitud de onda asociada a la brecha de energía (520 nm). Esto se debe a que las muestras son muy delgadas. A la longitud de onda de 520 nm, el coeficiente de absorción óptica es de 10^4 cm^{-1} , el cual para 0.8 μm de espesor de la película da un producto $ad = 0.8$. Así el factor $(1 - \exp(-ad))$ de la ecuación (3.6) será 0.56. A 450 nm, α es cercanamente 10^5 cm^{-1} y el factor anterior es cercano a la unidad. Entonces, para películas delgadas, la razón de generación de la ecuación (3.6) es controlada por la longitud de onda, una razón de generación mas alta puede suceder en longitudes de onda mas cortas. Sin embargo, en longitudes de onda mas cortas los portadores son generados muy cerca de la superficie, donde tienen tiempos de vida mas cortos que en el volúmen, reduciendo así la fotoconductividad. El pico en las curvas de la respuesta espectral, estará localizado en algún lugar entre la longitud de onda asociada con la brecha y la longitud de onda donde el factor de absorción sea prácticamente la unidad. De Vore [34] muestra que el máximo en la curva de la respuesta espectral queda determinado por el espesor, el coeficiente de absorción y la razón de la velocidad de recombinación superficial a volumétrica.

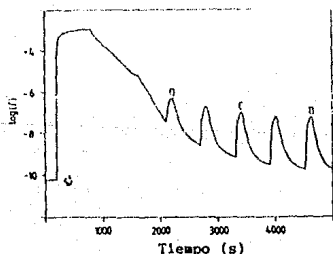


Fig. 3.19 La respuesta de la fotocorriente y la modulación de la curva del decaimiento de la fotocorriente durante las mediciones de la respuesta espectral de la fig. 3.18.

3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL DEPÓSITO SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS OPTOELECTRÓNICAS DEL CdS

A continuación se describirá el efecto que tiene la temperatura de la solución durante el depósito sobre algunas propiedades de las películas delgadas de CdS depositadas químicamente. En los siguientes experimentos se utilizaron muestras crecidas con dos diferentes razones molares de acetato de cadmio/tiourea: solución (h) con una razón de 1:0.5 y solución (q) con una razón de 1:0.25. Para la caracterización se utilizó una polarización de 1 V, la geometría de los contactos de pintura de plata fué de 25 mm de longitud por 1 mm de separación, y la intensidad de la iluminación fué de 300 W m^{-2} (simulador solar).

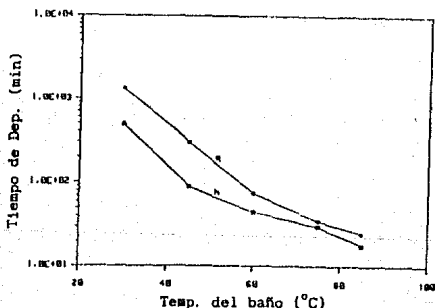


Fig. 3.20 Efecto de la temperatura de la solución sobre el tiempo de depósito en películas delgadas de CdS de $0.5 \mu\text{m}$ de espesor hechas en soluciones q y h.

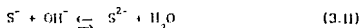
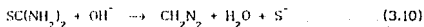
3.3.1 Efecto de la temperatura de la solución sobre el tiempo de depósito.

La fig. 3.20, muestra la variación en el tiempo requerido para depositar películas delgadas de CdS de aproximadamente el mismo espesor ($0.5 \mu\text{m}$), que fué medido mediante un microscopio electrónico de barrido. Tal

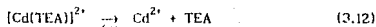
Resultados y Discusión

espesor para CdS es caracterizado por un color púrpura en la reflexión de la luz blanca. A bajas temperaturas (20 °C) se obtienen espesores mas grandes (0.9 μm). Sin embargo, la rápida precipitación que ocurre en la solución a temperaturas mas grandes de 80 °C, ha limitado el espesor de las películas a aproximadamente 0.5 μm., razón por la cual se eligió este espesor como el estandar para estas mediciones. La disminución del espesor final con la temperatura, ha sido observado también por Mondal *et al* [28].

La variación en el tiempo de depósito con la temperatura de la solución y la composición molar siguen las reacciones en equilibrio químico dadas a continuación



y



Se debe de señalar que los tiempos de depósito dados en la fig. 3.20 incluyen la inercia térmica de la solución. Sin embargo si se pensara en un proceso de depósito continuo a temperatura constante, estos tiempos serían menores.

3.3.2 Efecto sobre la morfología de las películas.

El tamaño de las microestructuras y la separación entre ellas varían considerablemente con la razón molar y la temperatura de la solución. Estos valores y la razón del área cubierta por microestructuras sobre el área total (r), están listados en la tabla 3.2 para los dos tipos de soluciones empleadas en esta sección (h y q). Estos valores fueron estimados usando una retícula calibrada en el microscopio óptico y $r\%$ fue calculada mediante la siguiente ecuación

$$r = \frac{\pi}{4(1+x/d)^2} \times 100. \quad (3.10)$$

donde x y d son la separación y el diámetro promedio entre microestructuras.

Resultados y Discusión

Como se puede ver, para un mismo espesor, el tamaño de las microestructuras y la separación entre ellas son más grandes en las películas de la solución *q* que en la solución *h* y también es notorio que el máximo y el mínimo de *r* ocurre a los 60 y 30 °C respectivamente, para ambas soluciones.

TABLA 3.2

DIAMETRO PROMEDIO DE LAS MICROESTRUCTURAS (*d*), DISTANCIA DE SEPARACION ENTRE ELLAS (*x*) Y RAZON DEL AREA CUBIERTA POR ESTAS SOBRE EL AREA TOTAL (*r* %) PARA PELICULAS DELGADAS DE UN ESPESOR CONSTANTE DE ALREDEDOR DE 0.5 μm DEPOSITADAS EN LAS SOLUCIONES *h* Y *q*.

Temperatura		solución <i>h</i>			solución <i>q</i>		
°C	curva	<i>r</i> (%)	<i>d</i> (μm)	<i>x</i> (μm)	<i>r</i> (%)	<i>d</i> (μm)	<i>x</i> (μm)
30	a	0.35	4.7	67	0.53	13	143
45	b	6.3	5.5	13.8	3.8	9.2	33
60	c	24	3.6	2.9	8.8	7.1	14
75	d	13	4.8	7.2	5.0	7	21
85	e	9.1	6.7	13	6.9	6.7	16

3.3.3 Efecto sobre la transmisión óptica.

Los espectros de la transmisión óptica de las películas

obtenidas de las soluciones *h* y *q* están dados en las figuras 3.21 y 3.22 respectivamente. En ellos puede verse que el sobrecrecimiento de microestructuras tiene una gran influencia en la transmisión óptica de las películas arriba del borde de absorción. En las mediciones de transmisión, la luz incide sobre la muestra primeramente sobre el sustrato, y se coloca un sustrato virgen como referencia. En esta configuración, la luz atravesará el sustrato y la película uniforme, hasta encontrarse con las microestructuras en las que se refractará, absorberá o reflejará disminuyendo la intensidad de luz que viaja directamente hacia el fotosensor del espectrofotómetro. Este efecto dependerá de la *abundancia* de las microestructuras en la superficie, densidades altas de éstas (*r*) corresponderán a bajas transmisiones de luz o viceversa. Si asignamos a *r* como una manera de cuantificar la *abundancia*, entonces, a excepción de la curva *d* de la fig. 3.21, existirá una excelente correlación entre *r* y la transmitancia arriba del borde de absorción para

Resultados y Discusión

ambas soluciones.

Se debe señalar que las curvas de transmisión dadas en las anteriores figuras, no representan la transmisión total de las muestras. Así, las anteriores muestras no pueden ser desechadas para su uso como material de

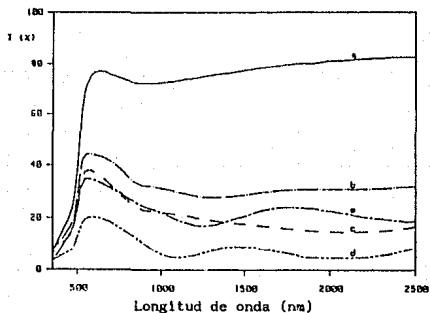


Fig. 3.21 El efecto de la temperatura de la solución sobre la transmisión óptica T(%) de películas delgadas de CdS depositadas en una solución h: a, 30°C; b, 45°C; c, 60°C; d, 75°C; e, 85°C.

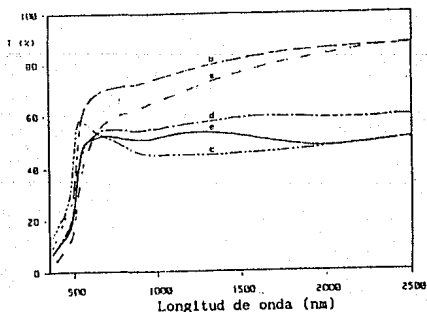


Fig. 3.22 El efecto de la temperatura de la solución sobre la transmisión óptica T(%) de películas delgadas de CdS depositadas en una solución q: a, 30°C; b, 45°C; c, 60°C; d, 75°C; e, 85°C.

ventana en una celda solar de heterounión, ya que la transmisión total se espera que sea mayor a la de las figuras mostradas anteriormente.

3.3.4 Efecto sobre la conductividad en obscuridad.

El efecto de la respuesta de la fotocorriente de las películas depositadas a diferentes temperaturas en las soluciones h y q están dadas en las figuras 3.23 y 3.24 respectivamente. El incremento en la corriente a los 100s en algunas curvas se debe a una pequeña fuga de luz en el obturador. Ya que las curvas b,c,d, y e tienen un tiempo de decaimiento muy alto, es difícil conocer el valor exacto del nivel real de obscuridad. Las muestras tuvieron que almacenarse en obscuridad durante 2 o 3 días antes de cada medición, y para introducir las a la cámara de mediciones se usó una iluminación equivalente a la usada para los cuartos oscuros de revelado fotográfico. Tomando estas precauciones, puede verse de las figuras 3.23 y 3.24 que el valor de la conductividad en obscuridad permanece casi constante, o sea, independiente de la temperatura de la solución. Este valor es de aproximadamente igual a $1.4 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, el cual está dentro del rango de los reportados en la literatura ($10^{-7} - 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) [35].

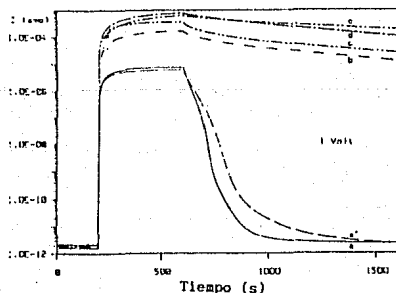


Fig. 3.23 Respuesta de la fotocorriente de películas delgadas de CdS depositadas en una solución h (0-200s, obscuridad; 200-600s, iluminación (300 W m^{-2} simulador solar); 600-1600s, (decaimiento) para varias temperaturas de solución: curva a, 30°C (fresca); curva a', 30°C (después de almacenamiento por 3 días); curva b, 45°C ; curva c, 60°C ; curva d, 75°C ; curva e, 85°C .

Resultados y Discusión

El hecho de que tanto la composición como la temperatura de la solución no provoquen un cambio significativo de la conductividad en oscuridad

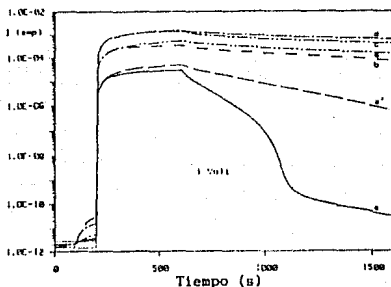


Fig. 3.24 Respuesta de la fotocorriente de películas delgadas de CdS depositadas en una solución q (0-200s, oscuridad; 200-600s, iluminación (300 W m⁻² simulador solar); 600-1600s, decaimiento) para varias temperaturas de solución: curva a, 30°C (fresca); curva a', 30°C (después de almacenamiento por 3 días); curva b, 45°C; curva c, 60°C; curva d, 75°C, curva e, 85°C.

enfatisa la preferencia por la estequiometría de las películas delgadas de CdS depositadas químicamente. Este aspecto fue estudiado anteriormente por Danaher et al [27], quien encontró una razón Cd:S de 1.04 ± 0.08 en películas de CdS depositadas químicamente.

3.3.5 Efecto sobre la fotoconductividad

El efecto de la temperatura y composición de la solución sobre la fotoconductividad de las películas delgadas de CdS depositadas químicamente es significativo, como puede verse en las figuras 3.23 y 3.24. En estos casos la luz incide por el CdS. La variación de la fotoconductividad se muestra explícitamente en la fig. 3.25. Aquí, las curvas h' y q' representan las fotoconductividades de las películas depositadas en soluciones h y q respectivamente, medidas después de 10 min. de exposición a una intensidad de 300 W m⁻² (simulador solar) por el lado de la película. Las curvas h y q

Resultados y Discusión

representan los valores correspondientes cuando la muestra se ilumina por el lado del sustrato. El último caso representa el modo de iluminación apropiado cuando las películas son utilizadas en celdas solares del tipo de heterounión, debido a la alta transmitancia para longitudes de onda mayores a las del borde de absorción.

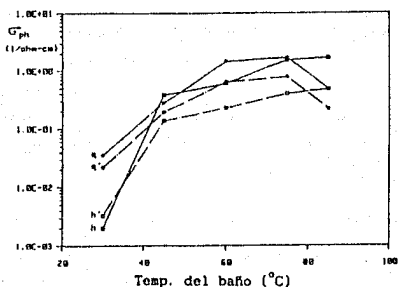


Fig. 3.25 Fotoconductividad de las películas delgadas de CdS medida después de 10 min. de iluminación (300 W m^{-2} simulador solar): curvas h' y q', películas depositadas de soluciones h y q iluminadas por el lado de la película; curvas h y q, para las mismas películas pero iluminadas por el lado del sustrato.

Se vé en la fig. 3.25 que, excepto para el caso de la película de alta transmisión de la solución h depositada a 30°C , se observan fotoconductividades mas altas cuando las películas son iluminadas por el lado del sustrato. Ha sido discutido en la sección 3.3.2 que las microestructuras incrementan la dispersión de la luz desde la superficie. Para radiación de energía mayor a la de la brecha, la luz se dispersará en las microestructuras sin permitir que llegue a la película delgada. Sólo los portadores fotogenerados en la película delgada se espera que contribuyan a la fotoconductividad. Así, cuando el área de la superficie cubierta de microestructuras es significativa, las pérdidas cuando se ilumina por la película son mayores a las pérdidas cuando se ilumina por el sustrato.

Resultados y Discusión

3.3.6 Efecto sobre el tiempo de decaimiento de la fotocorriente.

La fig. 3.26 muestra las variaciones en el tiempo de decaimiento de la fotocorriente con la temperatura de depósito para las muestras preparadas en las soluciones h y q. El tiempo de decaimiento de la fotocorrientes el tiempo requerido para que la fotocorriente disminuya de su valor inicial a 1/e. Ya que se ha encontrado que este tiempo se incrementa con la intensidad y la duración de la iluminación, y con el tiempo de almacenamiento, los valores dados en la fig. 3.26 no representan valores absolutos, pero se intenta mostrar que existe un incremento en el tiempo de decaimiento de la fotocorriente cuando se incrementa la temperatura de la solución. El tiempo de decaimiento más corto para la muestra de la solución a 30°C fue medido inmediatamente después de obtenerla y el otro valor, fue medido después de 3 días de almacenamiento. Se observa que los valores más altos de la fotoconductividad de las películas de la solución q, (fig.3.25 curvas q y q') están acompañados por los tiempos de decaimiento de la fotocorriente mas largos (fig. 3.26 curva q). Esto puede explicarse si se supone que a mayores temperaturas de la solución se incorporan mayores cantidades de oxígeno a las fronteras de grano. De ésta manera, como se mencionó anteriormente (sección 1.4), los huecos fotogenerados serán atrapados

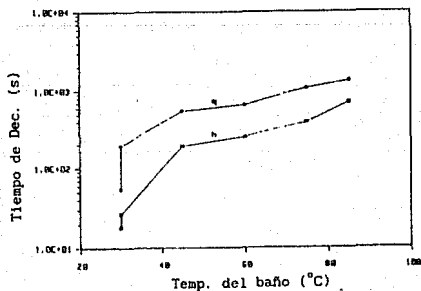


Fig. 3.26 Efecto de la temperatura de la solución sobre el tiempo de decaimiento de la fotocorriente (300 W m^{-2} simulador solar) para las películas depositadas en las soluciones h y q. Los valores mas bajos para la solución a 30°C son para películas recién preparadas.

Resultados y Discusión

por las impurezas de oxígeno ionizadas, dando por consecuencia una disminución en la probabilidad de recombinación de los electrones fotogenerados, y por lo tanto, de un incremento en el tiempo de decaimiento de la fotocorriente.

El largo tiempo de decaimiento de la fotocorriente no es un obstáculo para que estas películas puedan ser usadas en celdas solares de película delgada. En la celda solar sinterizada CdS/CdTe con eficiencia de 13%, se reportó que la película de CdS tiene un tiempo de decaimiento de la fotocorriente mayor de 10 min.

3.3.7 Efecto sobre la razón: fotocorriente/corriente en oscuridad.

La fig. 3.27, muestra la razón fotocorriente/corriente en oscuridad σ_{ph}/σ_d , de las películas como una función de la temperatura de la solución. Los valores de la fotocorriente usados fueron aquellos medidos después de 10 min. de exposición iluminando por el lado del sustrato. Los valores de esta razón (10^9) [36] son los más altos reportados para CdS. El valor

mas alto para CdS depositado químicamente, anterior a éstas es de 10^6 dado por Danaher *et al* [27]. Aunque un valor alto de σ_{ph}/σ_d no es un factor crucial para su aplicación en celdas solares, si es importante para aplicaciones en fotoconductores.

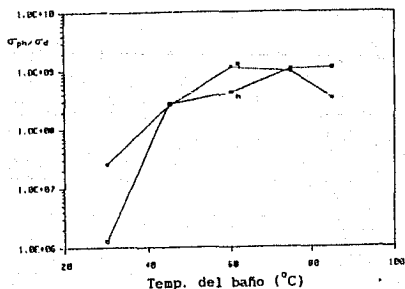


Fig. 3.27 Razón fotoconductividad/conductividad en oscuridad para películas de CdS depositadas de las soluciones h y q. Iluminación por el lado del sustrato. (300 W m^{-2} simulador solar, 10 min.).

3.4 DEPÓSITO SOBRE SUBSTRATOS DE ZnS Y ENCAPSULAMIENTO.

Con el fin de mejorar la calidad y la estabilidad de las películas delgadas de CdS depositadas químicamente se realizaron estudios en dos alternativas de preparación de los materiales : 1) crecimiento de las películas de CdS sobre substratos de ZnS, y 2) el encapsulado del material. Los resultados se presentan a continuación.

3.4.1 Depósito sobre ZnS.

Los substratos de ZnS fueron preparados depositando químicamente ZnS sobre substratos de vidrio. El depósito se llevó a cabo mediante la reacción discutida en [36], usando sulfato de zinc, tioacetamida, cloruro de amonio, amoníaco, agua y trietanolamina. La temperatura de la solución fue 50°C y el tiempo de depósito de 2 horas.

Las películas de ZnS obtenidas por este método son de excelente uniformidad y muy transparentes a la radiación visible. Con el objeto de hacer una comparación para un caso extremo, la figura 3.28 muestra el espectro de transmisión típica para este tipo de películas, junto con el de una película muy delgada de CdS. Como puede

observarse, la transmisión de la película de ZnS es mayor que la del CdS para todas las longitudes de onda medidas, incluyendo las longitudes de onda menores al borde de absorción, que es la región más importante. Por lo tanto, se puede justificar que, ópticamente, el ZnS es un buen substrato para el CdS, ya que si se ilumina a través del substrato, la mayor parte de la radiación (luz visible) llegará al CdS.

Para un gran número de mediciones en películas delgadas es deseable que el substrato sea mucho más aislante que la película delgada, para evitar problemas en la interpretación de los resultados de las características I-V. La fig. 3.29 muestra la característica I-V del ZnS usando pintura de plata como contacto metálico. De ella resulta que su resistencia de cuadro es aproximadamente 7×10^{12} . En oscuridad, la máxima resistencia de cuadro (cuando de encuentra realmente en su nivel de oscuridad de estado estacionario), la resistencia de cuadro alcanza un valor de alrededor de 1.8×10^{12} . En este caso

Resultados y Discusión

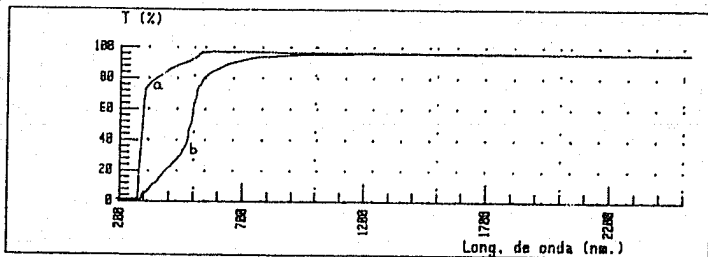


Fig. 3.28 Curva a, $T(\%) - \lambda$ para una muestra de ZnS depositada a 50°C durante 2 horas; curva b, $T(\%) - \lambda$ para CdS.

si se hiciera una medición de R_0 del CdS sobre ZnS, cerca del 80 % de la corriente pasaría por el CdS, con lo cual nos daría un error en R_0 del 12.5%. Sin embargo, raras veces se encuentra el CdS en tales niveles de obscuridad, por lo tanto el error siempre será mucho menor, dando por resultado que el ZnS sea eléctricamente adecuado como sustrato del CdS para mediciones con electrodos coplanares.

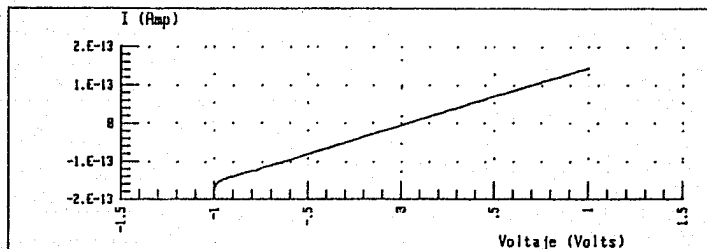


Fig. 3.29 Característica I-V del ZnS.

Resultados y Discusión

La fig. 3.30 muestra la curva de la respuesta de la fotocorriente (i-t) para una muestra de ZnS a las que se le colocaron 2 contactos metálicos de pintura de plata, de una longitud igual a la separación entre ellos (geometría cuadrada). La fuente de iluminación fue una lámpara de tungsteno-halógeno (640 W m^{-2}). La medición consistió en 30 seg. de obscuridad, seguidos por 60 seg. bajo iluminación y por último 90 seg. de nuevo en obscuridad. El voltaje de polarización fue de 1 V. Como puede verse, este material parece no tener una respuesta apreciable a la luz bajo las condiciones señaladas. El pequeño incremento en la corriente después de los 30 seg. seguramente se debe al incremento en la temperatura del material por la radiación. Así, las mediciones de fotocorriente de CdS depositado sobre ZnS al espectro de una lámpara de tungsteno-halógeno reflejarán al CdS.

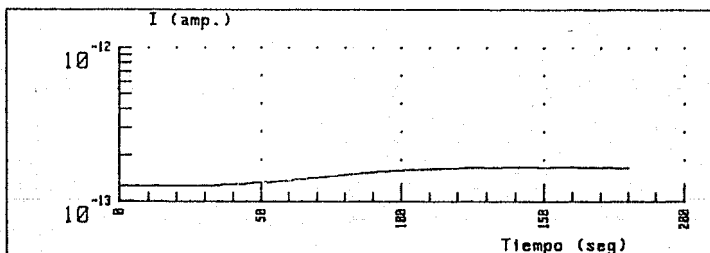


Fig. 3.50 Respuesta de la fotocorriente del ZnS.

Ya que se conocen comparativamente las características del ZnS como sustrato, se procedió a hacer un análisis de la fotocorriente, que es uno de los parámetros a maximizar, con respecto al tiempo de depósito de películas delgadas de CdS depositadas sobre sustratos de vidrio (CdS/vidrio) y sobre ZnS (CdS/ZnS/vidrio). La fig. 3.31, muestra los resultados de este análisis. La temperatura de depósito para el CdS fue de 50°C para todas las muestras. El tiempo y la temperatura de depósito para el ZnS fue de 2 horas y 50°C respectivamente. Como siempre, la fotocorriente, es un transitorio, así es que se tomó el valor que tuviera un minuto después de iniciar la incidencia de luz. Se polarizó con un volt, con una geometría cuadrada en los electrodos.

Resultados y Discusión

De esta gráfica pueden concluirse dos sucesos:

1) No existe una diferencia sustancial en la fotocorriente para las películas delgadas de CdS crecidas sobre vidrio y las crecidas sobre ZnS.

2) Se encuentra un defasamiento aproximadamente de dos horas en los valores de la fotocorriente para las muestras crecidas sobre uno y otro sustrato. Este defasamiento en la fotocorriente puede verse mejor como un defasamiento en el espesor de las películas, el cual puede ser comprobado usando la reflexión de las películas a la luz blanca.

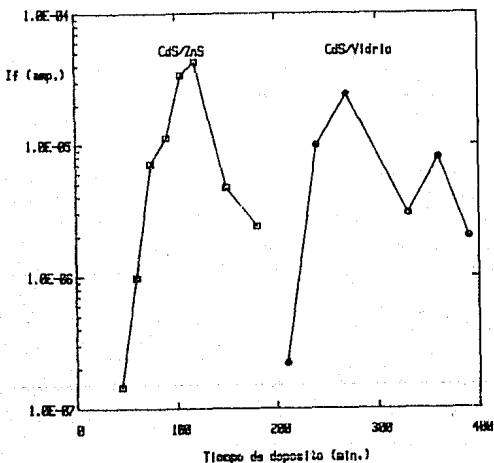


Fig. 3.31 Fotocorriente (640 W m^{-2} , tungsteno-halógeno, 1 min.) en función del tiempo de depósito para películas delgadas de CdS crecidas a 50°C sobre: a, sustratos de ZnS; b, sustratos de vidrio.

Por lo tanto, el punto 2 conduce a pensar que los sustratos de ZnS, de alguna manera, favorecen mayormente la creación de núcleos de condensación, con los cuales la velocidad de depósito de las películas de CdS es mayor en éstos que en los sustratos de vidrio.

Resultados y Discusión

Si se propone a la fotoconductividad como el parámetro a maximizar, las películas de CdS depositadas sobre ZnS, tienen mayores fotocorrientes que las películas delgadas de CdS depositadas sobre vidrio, para espesores (reflexiones a la luz blanca) y geometrías semejantes. Debido a los márgenes de error inherentes para el espesor, no es posible concluir que la fotoconductividad del CdS sobre sustratos de ZnS es mayor que sobre sustratos de vidrio.

Por último, los tiempos de depósito total para ambos conjuntos de muestras son aproximadamente los mismos, ya que si con sustratos de ZnS se ahorran 2 horas, el tiempo de depósito del ZnS es de 2 horas también.

3.4.2 Efecto del encapsulamiento.

Como se vió en la fig. 3.8, las películas delgadas de CdS depositadas químicamente, presentan fuertes inestabilidades en el tiempo de decaimiento de la fotocorriente y en la fotoconductividad misma, con el tiempo de exposición a la atmósfera, en condiciones normales (temperatura entre 15°C y 30°C, humedad relativa entre 20 y 80 %).

Si se pretende aplicar este material como fotoconductor con 2 contactos coplanares sobre la muestra, las características de éste no podrían ser especificadas con absoluta seguridad. Por lo tanto es necesario buscar un material que proteja a la película de la interacción con la atmósfera, y además que sea más aislante que el CdS. Así, se procedió a analizar 3 materiales: (a) polyform, (b) resina transparente para recubrir fotografías y (c) pegamento epóxico.

Las figuras 3.32, 3.33 y 3.34 presentan las respuestas de la fotocorriente para los materiales a, b y c respectivamente. Las mediciones fueron hechas (a) recién preparadas, (b) inmediatamente después de colocarle el material encapsulante y (c) después de 22 meses. La fig. 3.35 presenta las mismas respuestas para una muestra sin encapsular.

En estas mediciones no se tomaron precauciones para checar el nivel de la corriente en obscuridad, ya que como se vió en 3.3.4., ésta no presenta cambios significativos. El interés de estas mediciones son los cambios en el tiempo de decaimiento de la fotocorriente.

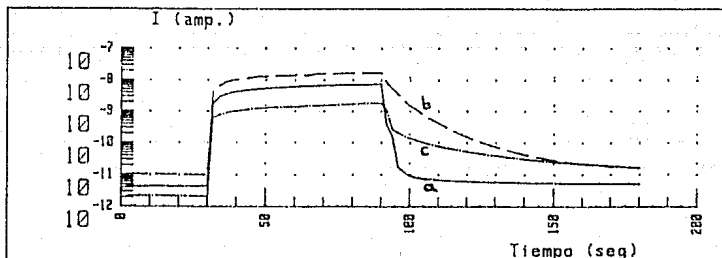


Fig. 3.32 Respuesta de la fotocorriente para una muestra de CdS encapsulada con polyform. (a) fresca, (b) inmediatamente después del encapsulado, (c) 22 meses después.

Las figuras 3.32, 3.33 y 3.34 presentan un cambio abrupto en el tiempo de decaimiento de la fotocorriente inmediatamente después de colocar el encapsulante. Esto conduce a que la densidad de los estados en la superficie de las películas juegan un papel muy importante en la cinética de atrapamiento y recombinación. La fig. 3.35 muestra el comportamiento habitual para este tipo de materiales, o sea, el continuo incremento en el tiempo de decaimiento de la fotocorriente con el tiempo de almacenamiento.

Resultados y Discusión

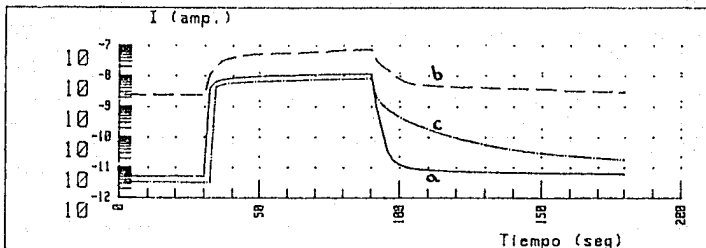


Fig. 3.33 Respuesta de la fotocorriente para una muestra de CdS encapsulada con recubrimiento epoxico polyform. (a) fresca, (b) inmediatamente después del encapsulado, (c) 22 meses después.

También, conforme puede verse de las figuras 3.32, 3.33 y 3.34, la cinética de atrapamiento y recombinación depende del tipo de material, ya que en las tres figuras, el efecto fué relativamente diferente. Asimismo, como un resultado no deseable, los encapsulantes no evitan la inestabilidad en el tiempo de decaimiento, como se hubiera esperado. Después de casi dos años, los tiempos de decaimiento siguen variando con el tiempo de almacenamiento y parece que tienden a acercarse al tiempo de decaimiento de la muestra sin encapsulante.

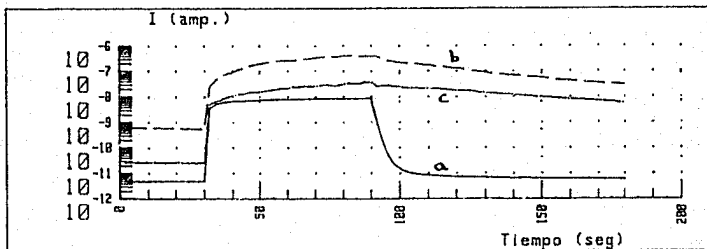


Fig. 3.34 Respuesta de la fotocorriente para una muestra de CdS encapsulada con pegamento epoxico devcon. (a) fresca, (b) inmediatamente después del encapsulado, (c) 22 meses después.

Resultados y Discusión

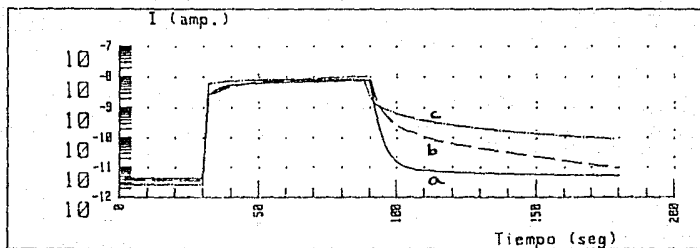


Fig. 3.35 Respuesta de la fotocorriente para una muestra de CdS sin encapsulamiento alguno . (a) fresca, (b) 2 meses después , (c) 22 meses después.

3.5 MODELO FENOMENOLÓGICO DE LOS TRANSITORIOS DE LA FOTOCORRIENTE.

Lo más peculiar de las características optoelectrónicas de las películas delgadas de CdS mostradas anteriormente son, sin duda alguna, la alta razón de fotocorriente/corriente en oscuridad y el largo tiempo de vida de la fotocorriente. Sin embargo, hacer un modelo que simule las características optoelectrónicas en semiconductores policristalinos de película delgada resulta una tarea bastante difícil, ya que tendrían que considerarse, al mismo tiempo, los aspectos relacionados con las superficies del material y con las fronteras de grano. El problema sería más grande aún si se quisieran considerar los estados transitorios. Un trabajo de este estilo estaría lejos de los objetivos de la presente tesis.

Debido a lo anterior, solamente se propondrá un modelo fenomenológico, que ayude a explicar las características optoelectrónicas de las películas delgadas de CdS mostradas anteriormente.

3.5.1 Modelo de los transitorios de la fotocorriente.

El presente modelo se basará en la teoría desarrollada por Schokley - Readl [38] para semiconductores monocristalinos y en el modelo utilizado por Seto para el transporte eléctrico en semiconductores policristalinos.

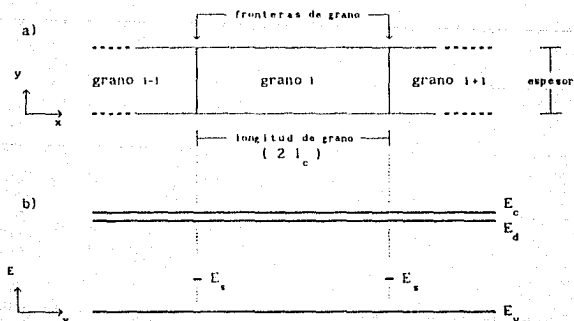


Fig. 3.36 a) Diagrama espacial (y-x) del semiconductor policristalino utilizado en el presente modelo. b) Diagrama de los niveles energéticos (E-x) correspondientes.

En primer lugar se supondrá que sólo existen cuatro niveles energéticos que pueden tener estados, estos son: E_v , E_c , E_d y E_s que corresponden a los estados de la banda de valencia, conducción, donadores y de la frontera de grano, respectivamente. Los niveles energéticos E_v no se encuentran distribuidos en todo el material, sólo en las fronteras de grano, y se supondrán estados aceptores, debido al oxígeno químicamente adsorbido en las fronteras de grano. La figura 3.36 muestra esta configuración.

Para describir los transitorios de la fotocorriente, se resolverá la ecuación de continuidad para la densidad volumétrica de electrones y huecos en exceso (Δn y Δp), y para la densidad superficial de estados ionizados en las fronteras de grano N_f . Ya que se está interesado en los transitorios, y no en variaciones espaciales, estas ecuaciones quedan de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = g_n - r_n \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = g_p - r_p \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial \Delta N_f}{\partial t} = G_f - R_f \quad (3.13)$$

donde g_n , g_p son el número de electrones y huecos que están siendo creados por unidad de volumen y por unidad de tiempo, y G_f es el número de estados que están siendo ionizados por unidad de superficie; r_n , r_p son las razones de recombinación respectivas para electrones y huecos, y R_f es la razón de extinción de los estados ionizados en las fronteras (N_f).

Las expresiones de las razones de generación y recombinación para electrones, huecos y N_f , pueden ser obtenidas de la figura 3.37. En ella se observan los seis diferentes procesos que pueden ocurrir, según el presente modelo. De ahí podemos asumir que:

$$g_n = g_{1n} + g_{3n} \quad (3.14)$$

$$g_p = g_{1p} + g_{5p} \quad (3.15)$$

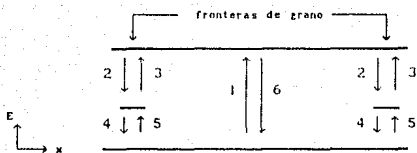


Fig. 3.37 Procesos de generación y recombinación supuestos para el presente modelo.

$$G_f = G_{2f} + G_{5f} \quad (3.16)$$

$$r_n = r_{2n} + r_{5n} \quad (3.17)$$

$$r_p = r_{4p} + r_{6p} \quad (3.18)$$

$$R_f = R_{3f} + R_{4f} \quad (3.19)$$

Además, observando la misma figura, y sabiendo que la dimensión del grano es $2l_c$, se llega a que, por conservación de carga:

$$g_{1n} = g_{1p} \quad (3.20)$$

$$G_{2f} = r_{2n} l_c \quad (3.21)$$

$$R_{3f} = g_{3n} l_c \quad (3.22)$$

$$R_{4f} = R_{4p} l_c \quad (3.23)$$

$$G_{5f} = g_{5p} l_c \quad (3.24)$$

$$r_{5n} = r_{6p} \quad (3.25)$$

De esta manera, se reducirá de 12 a 6 el número de términos independientes, dentro de las ecuaciones de continuidad. Así, los términos de generación y recombinación a utilizarse en las ecuaciones de continuidad, pueden expresarse de la siguiente manera:

$$g_{1n} = g_{1p} = g_{5p} \quad (3.26)$$

$$G_{2f} = r_{2n} l_c = \gamma_{2f} \Delta n (1-P) N_{fo} \quad (3.27)$$

$$R_{3f} = g_{3n} l_c = \gamma_{3f} P N_{fo} \quad (3.28)$$

$$R_{4f} = r_{4p} l_c = \gamma_{4f} P N_{fo} \Delta p \quad (3.29)$$

$$G_{5f} = g_{5p} l_c = \gamma_{5f} (1-P) N_{fo} \quad (3.30)$$

$$r_{5n} = r_{6p} = \gamma_{5n} \Delta n \Delta p \quad (3.31)$$

donde P es la probabilidad de que un estado aceptor de la frontera este ocupado, y N_{fo} es la densidad de estados aceptores en la frontera de grano.

Si se analizan las anteriores ecuaciones, y si se recuerda que el material es tipo n , y el nivel de energía de los estados de la frontera se espera que esté por debajo de la banda de conducción (ya que son estados aceptores), entonces es de esperarse que $E_s - E_f$ sea mucho mayor que $4 K T$, donde E_f es la energía de Fermi, K la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta, entonces F es aproximadamente 1, y por lo tanto se pueden hacer las siguientes aproximaciones:

$$G_{2r} = 0, r_{2n} = 0, G_{5r} = 0, g_{5p} = 0. \quad (3.32)$$

Para terminar esta lista de aproximaciones, también se supondrá que la generación óptica de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es mucho mayor que la generación de electrones de la frontera a la banda de conducción. Asimismo, también se supondrá que la extinción de electrones de la frontera es primordialmente por recombinación por huecos que por emisión a la banda de conducción. Estas dos suposiciones se pueden resumir en :

$$g_{1n} \gg g_{3n} \quad \text{y} \quad R_{4r} \gg R_{3r} \quad (3.33)$$

Por otro lado, es necesario arreglar los términos de recombinación, para resolver una ambigüedad. En el caso en el que un hueco sea excitado, con quien se recombinará ?, con un electrón de la frontera o con un electrón de la banda de conducción ?. Si se recuerda que, debido a la carga fija de la frontera y de las impurezas donadoras, se creará una zona de deserción alrededor de la frontera con un campo eléctrico empotrado, cuya dirección es hacia adentro de la frontera. La extensión de este campo eléctrico va desde la frontera hasta la longitud de la zona de deserción x_d en el grano, la cual no puede ser mayor que l_c . Este campo eléctrico atraerá a los huecos hacia la frontera de grano, recombinándolos con los centros de carga ionizados negativamente. Así, la probabilidad P_r de que un hueco sea recombinado en la frontera será:

$$P_r = \frac{x_d}{l_c} = \frac{N_f}{2 N_d l_c} \quad (3.34)$$

donde N_d es la concentración de impurezas donadoras del grano. Y la probabilidad P_n de que un hueco sea recombinado con un electrón en la banda de conducción es:

$$P_n = \frac{(I_c - X_d)}{I_c} = \frac{2 N_d I_c - N_f}{2 N_d I_c} \quad (3.35)$$

Por lo tanto, las ecuaciones de continuidad pueden expresarse como:

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = g_{op} - \gamma_{bn} \Delta n \Delta p - \frac{2 N_d I_c - N_f}{2 N_d I_c} \Delta p, \quad 2 N_d I_c \gg N_f \quad (3.36)$$

$$\frac{\partial N_f}{\partial t} = -\gamma_{af} N_f \Delta p - \frac{N_f}{2 N_d I_c} \Delta p \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial t} = g_{op} - \gamma_{bn} \Delta n \Delta p - \frac{2 N_d I_c - N_f}{2 N_d I_c} \Delta p - \gamma_{af} N_f \Delta p - \frac{N_f}{2 N_d I_c} \frac{i}{I_c} \Delta p \quad (3.38)$$

Como puede verse, se llega a 3 ecuaciones diferenciales no-lineales, acopladas y dependientes, ya que:

$$\frac{\partial \Delta n}{\partial t} + \frac{\partial N_f}{\partial t} \frac{i}{I_c} = \frac{\partial \Delta p}{\partial t} \quad (3.39)$$

Sin embargo, haciendo que para $t=0$, $\Delta n = \Delta p = 0$ y $N_f = N_{f0}$, entonces:

$$\Delta n + \frac{(N_f - N_{f0})}{I_c} = \Delta p, \quad (3.40)$$

la cual es una ecuación que rige todo el transitorio.

Con el fin de llegar a una solución sencilla de carácter cualitativo, se resolverá la ecuación (3.36) para Δn haciendo constantes a n_f y a Δp . Además, si $\Delta n = 0$ para $t=0$, entonces:

$$\Delta n = g_{op} \tau_n (1 - \exp(-t/\tau_n)) \quad (3.41)$$

donde τ_n , el tiempo de vida de los electrones excitados es:

$$\tau_n = \frac{1}{\gamma_{on} \Delta p \rho_n} \quad (3.42)$$

De la misma forma, la ecuación para N_f puede resolverse haciendo constantes a Δn y Δp y, condicionando con $N_f = N_{f0}$, para $t=0$, con lo cual se tiene que:

$$N_f = N_{f0} \exp(-t/\tau_f), \quad (3.43)$$

donde τ_f , el tiempo de vida de los estados ionizados es:

$$\tau_f = \frac{1}{\gamma_{4f} \Delta p \rho_f} \quad (3.44)$$

Una vez obtenidas las ecuaciones para Δn , Δp y N_f en función del tiempo, ahora se procederá a explicar algunos fenómenos de transporte eléctrico de las películas delgadas de CdS mostradas con anterioridad.

3.5.2 Corriente en oscuridad

La corriente eléctrica que pasa por un material, para un voltaje constante, puede expresarse de la siguiente manera:

$$I = f_0 n \mu, \quad (3.45)$$

donde f_0 es un factor que depende de la geometría de los electrodos y del voltaje aplicado, n es la densidad volumétrica de portadores de carga (se supondrá que, mayoritariamente, solo hay de un tipo) y μ es la movilidad de ellos. En esta ocasión, solo n y μ variarán con el tiempo. Para la corriente en oscuridad, n tomará el valor de n_0 , el cual dependerá de la distribución de las longitudes y densidad de portadores de cada uno de los granos, y de la distribución de la densidad de estados ionizados en las fronteras de grano. La movilidad en oscuridad μ_0 dependerá de la movilidad en los granos y de la

movilidad asociada a las barreras de potencial en las fronteras de grano (ecuación 1.3).

De esta manera, la corriente en oscuridad será:

$$I = r_0 n_0 \mu_0 . \quad (3.46)$$

Cabe hacer notar que un incremento en N_f , dependiendo de la distribución de longitudes de grano o de la distribución de estas densidades, podrá repercutir poco o mucho en la magnitud de la corriente en oscuridad.

3.5.3 Razon fotocorriente/corriente en oscuridad (R_{fo}).

Según lo anterior, R_{fo} puede deberse a 3 aspectos distintos, que se describirán a continuación.

1) Generación óptica de pares electrón-hueco con un alto nivel de inyección. Así, si en oscuridad había n_0 y en iluminación n_1 la corriente será incrementada rápidamente por un factor de n_1/n_0 . Ya que se está tratando con un material de brecha de energía directa, este incremento se hace en tiempos muy cortos, mucho menores a un segundo, que es el periodo de medición mas pequeño utilizado en las mediciones de fotorrespuesta.

2) Generación óptica de pares electrón-hueco, y posterior aumento en la densidad de electrones debido a un aumento en el tiempo de vida τ_n de los electrones.

Según la ecuación (3.42), τ_n aumentará drásticamente en el caso en que P_n o Δp se acerquen a cero. Este caso puede suceder cuando las zonas de deserción abarquen la mayor parte del grano, o sea, cuando se conjuguen 3 situaciones:

- (i) Mucha densidad de carga fija en la frontera de grano.
- (ii) Longitudes de grano demasiado pequeñas.
- (iii) Bajas densidades de portadores en los granos.

Bajo estas condiciones, los huecos generados serán arrastrados por el campo eléctrico formado alrededor de la barrera y se recombinarán con los electrones de la frontera. Por lo tanto, según la ecuación 3.41, habrá un incremento en Δn y por lo tanto, en la fotocorriente.

3) Generación óptica de electrones y posterior aumento en la movilidad debido a la reducción en la barrera de potencial de las fronteras de grano por atrapamiento de huecos en los iones de la frontera.

De acuerdo a Seto [4], la barrera de potencial entre dos grano, viene dada por:

$$V_b = \begin{cases} \frac{q N_d l_c^2}{2 \epsilon} & x_d \geq l_c \\ \frac{q N_r^2}{2 \epsilon} & x_d < l_c \end{cases} \quad (3.47)$$

Como puede verse, cuando la zona de deserción es menor o igual a la longitud de grano, la barrera de potencial varía con el cuadrado de N_r , y si estos se están recombinando con los huecos fotogenerados la barrera disminuirá y la movilidad aumentará, de acuerdo a la ecuación 1.3, y por lo tanto aumentará la fotocorriente.

Las figuras 3.23 y 3.24 pueden explicarse mediante los razonamientos anteriores. Si suponemos que a mayor temperatura de depósito, mayor será la incorporación de oxígeno en las fronteras de grano, entonces a mayor temperatura de depósito, las muestras tendrán un atrapamiento más drástico de huecos bajo iluminación, con el consecuente incremento en la fotocorriente.

Por último cabe concluir que los altos valores ($\sim 10^9$) alcanzados de R_{fo} por las películas delgadas de CdS depositadas químicamente, hacen pensar que tales valores son el resultado de una combinación de los tres aspectos mencionados anteriormente.

3.5.4 Crecimiento de la fotocorriente.

El lento crecimiento de la fotocorriente durante la exposición de la luz, puede ser explicado por el efecto conjunto de:

- Incremento en la densidad de portadores por el aumento en el tiempo de vida de ellos
- Incremento en la movilidad por la reducción de la barrera de potencial durante la iluminación.

La ligera diferencia en el crecimiento de la fotocorriente entre las muestras recién preparadas y las que tienen algún tiempo de almacenamiento (figuras 3.8 y 3.9) pueden explicarse del hecho de que con el tiempo ocurrió una quimisorción de oxígeno en las fronteras de grano, incrementando n_r y por

lo tanto los transitorios mediante aumentos en el tiempo de vida, en la movilidad o en ambos.

La figura 3.12, que muestra los efectos de la temperatura en las curvas de fotorrespuesta, pueden inclinar la balanza a favor de que el incremento de la fotocorriente se deba más al incremento en el tiempo de vida que al incremento en la movilidad. En esa figura se ve que conforme se incrementa la temperatura, disminuye el incremento de la corriente durante el transitorio de la iluminación. Si la movilidad debido a la barrera de potencial entre granos varía conforme la ecuación (1.3), esta debería de aumentar con la temperatura en lugar de disminuir. Por otro lado, el hecho de incrementar la temperatura, eleva significativamente el número de huecos, con lo cual disminuye el tiempo de vida de los electrones, y con ello la densidad de electrones y la fotocorriente, como se muestra en la figura.

3.5.5 Decaimiento de la fotocorriente.

El decaimiento de la fotocorriente presenta dos aspectos que pueden ser explicados mediante el presente modelo.

1) Muy largos tiempos de decaimiento. Como se mencionó anteriormente, estos muy largos tiempos de vida de la fotocorriente, se pueden explicar debido a que la población de huecos ha sido disminuida drásticamente por su atrapamiento en los estados de carga negativa de las fronteras de grano, dejando a los electrones con muy pocos sitios en donde recombinarse.

2) Diferentes mecanismos de recombinación. Una de las características de los decaimientos de la fotocorriente en las películas delgadas de CdS depositadas químicamente, es el hecho de tener primero un mecanismo de recombinación lento, en seguida uno más rápido, y por último uno más lento (figuras 3.8, 3.14, 3.15, 3.23 y 3.24, sobre todo la curva (a) en esta última). El primer mecanismo puede deberse a que en un principio, la densidad de huecos es baja y por lo tanto el tiempo de vida de los electrones es grande. Sin embargo, conforme el tiempo pasa, los electrones que provienen de la frontera y se recombinaron en la banda de valencia (atrapamiento de huecos), regresarán a la frontera de grano hasta llenarla con la densidad N_{fo} anterior a la iluminación, liberando huecos, y por lo tanto, disminuyendo el tiempo de vida de los electrones, obteniéndose así, un decaimiento más rápido. Por último, el tercer mecanismo seguramente se trata de centros de atrapamiento lentos cercanos a la banda de conducción de los granos.

En la figura 3.16 se muestran 5 puntos que pueden conformar 2 líneas rectas, que corresponderían a los primeros 2 mecanismos de recombinación, el primero para bajas temperaturas y el segundo, y más rápido, a altas temperaturas.

CAPITULO 4

APLICACIONES

De acuerdo a los resultados mostrados anteriormente, las películas delgadas de CdS depositadas químicamente podrían tener varias aplicaciones. A continuación se describirán algunas de éstas.

4.1 FOTOCONDUCTORES

Los fotoconductores son la aplicación mas inmediata . Con las propiedades optoelectrónicas actuales, su aplicación como fotosensor para las lámparas de alumbrado público, no sólo es real, sino es mas conveniente que las actuales, ya que los transitorios de la fotoconductividad de estas películas evitan la incorporación de un circuito de retardo, que es usado para evitar el apagado de las lámparas por la influencia de rayos. Al parecer, debido a los resultados de la sección 3.4.3, primeramente se deberían de estabilizar las propiedades optoelectrónicas del CdS antes de sacarlo al mercado, por lo cual, el fotoconductor de contactos coplanares necesitaría mas investigación para aplicaciones comerciales. Sin embargo hay una solución: la estructura SnO₂/CdS/Ag tipo sandwich, en la que la plata funciona como contacto metálico y como encapsulante, ofrece mejores perspectivas. Como puede verse en la fig. 4.1 , donde se muestra su fotorrespuesta bajo una iluminación de 640 W/m² y una polarización de IV, el circuito de control puede calibrarse para operar con el nivel de corriente que tiene el fotoconductor 10 seg. después del incremento abrupto de la corriente. El decaimiento de la fotocorriente es lo bastante rápido como para registrar variaciones de un día. La muestra encapsulada con pintura de plata de la fig. 4.1 , después de 22 meses, no presenta incrementos en el tiempo de decaimiento de la fotocorriente como los observados en las figuras 3.32, 3.33 , 3.34 y 3.35 .

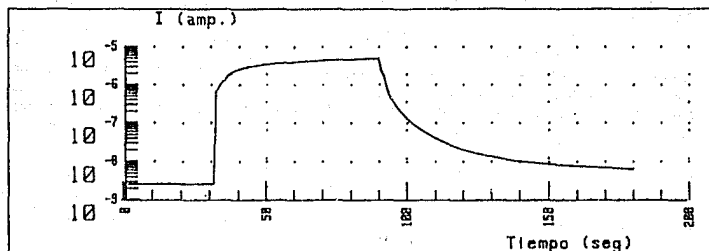


Fig. 4.1 Fotorrespuesta de la estructura tipo sandwich $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Ag}$, bajo $640 \text{ W}/\text{m}^2$ (tungsteno-halógeno) de iluminación, y 1 V de polarización. El área del contacto de plata es de 0.5 cm^2 .

Si se parte de substratos de vidrio previamente depositados con SnO_2 , la preparación de las estructuras vidrio/ $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Ag}$ involucrará procesos bastantes sencillos con temperaturas menores a los 100°C . Esto aunado a los bajos costos de los materiales de partida (todos se hacen en México) hacen que los fotoconductores de película delgada de CdS elaborados por esta técnica prometan ser bastante competitivos.

Para su aplicación como sensor rápido, será necesaria más investigación, ya que hasta ahora no se han podido hacer con fotorrespuesta rápida. Sin embargo se sabe que los tratamientos térmicos post-deposito en atmósferas controladas han sido inevitables para el desarrollo de fotodetectores de luz visible e infrarrojo con películas delgadas depositadas químicamente como el PbS y PbSe, por lo tanto es muy probable que se necesiten tratamientos térmicos post-deposición para lograr lo anterior.

4.2 FILTROS

El espectro de transmisión de éstas películas, (fig 3.7) sugiere la aplicación de estas en filtros pasa-banda (frecuencias bajas). Un uso de estos filtros es en los cuartos de fotolitografía, en los cuales se protegería a las resinas de las radiaciones(UV) a las cuales reaccionan. Para la fabricación de los filtros sólo sería necesario el depósito del CdS por esta técnica sobre vidrio y por último un fino recubrimiento de un polímero (por ejem. polyform) el cual servirá para darle una mejor transmisión y para proteger tanto al CdS del contacto con el exterior como a los seres vivos del contacto con el CdS.

4.3 CELDAS SOLARES

Su buena fotoconductividad en AMI ($3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) y su excelente transmisión a las longitudes de onda mayores a la asociada a su brecha de energía, hacen a este material un buen prospecto para ser usado en una celda solar de heterounión. Sin embargo habría que aumentar más su fotoconductividad o tratar de purificarlo para alcanzar mayores conductividades sin bajar demasiado su transmisión. Por ahora, este material serviría como la película quasi-intrínseca envuelta entre otras dos altamente impurificadas. Como un ejemplo, una estructura conveniente para este material sería $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{SA}$, donde SA es un semiconductor absorbente impurificado tipo p^+ , obteniendo así una estructura $n^+ - n - p^+$.

4.4 CIRCUITOS DE MEMORIA

Los largos tiempos de caída de la fotocorriente (fig. 3.11) sugieren el uso de este material en circuitos de memoria. El CdS utilizado para estas aplicaciones sería el que es depositado a altas temperaturas ($75^\circ\text{C} - 85^\circ\text{C}$), que cual es conocido por sus muy altos tiempos de decaimiento de la fotocorriente (varias horas por década). Sin embargo presenta el inconveniente de que aún no se han encontrado los mecanismos para regresarlo a su estado de equilibrio (o sea, con conductividad de aprox. 10^9) de una manera acelerada.

Por ahora se tendría que buscar aplicaciones en donde una vez registrado un suceso, el circuito no requiera ser usado por algunos días.

4.5 FOTORRESISTENCIA DE BARRIDO.

Los largos tiempos de decaimiento de la fotocorriente, hacen que al inicio del decaimiento, la corriente caiga casi linealmente con el tiempo (fig. 4.4), con lo cual la resistencia de carga decae como $1/t$ y se puede efectuar el barrido. Una aplicación inmediata de este tipo de resistencia sería en la caracterización de celdas o módulos fotovoltaicos.

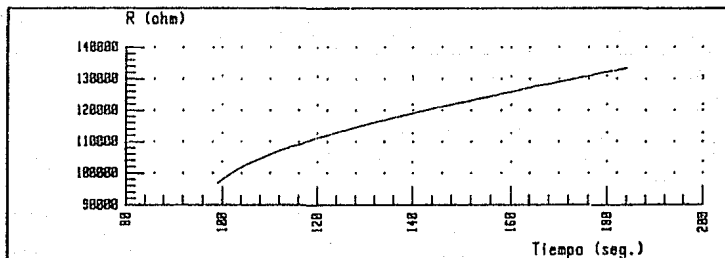


Fig. 4.4 Transitorio de la resistencia de cuadro de una película delgada de CdS después de iluminarla con una intensidad de 640 W m^{-2} .

Hasta ahora, hay dos maneras de obtener la curva I-V de un módulo fotovoltaico para caracterizarlo:

1) Conectarlo a una fuente de poder que maneje voltajes y corrientes mayores al voltaje en circuito abierto (V_{oc}) y corriente en corto circuito (I_{cc}) del módulo. Después de esto, se varían voltajes aplicados y se miden las correspondientes corrientes de la curva I-V. Nótese que esto, además de que se desperdicia la potencia del módulo y se gasta la de la fuente, una fuente de poder no sería capaz de caracterizar módulos con V_{oc} o I_{cc} mayor al máximo voltaje o corriente de operación de la fuente.

2) Conectar a él resistencias de carga con valores alrededor del punto de máxima eficiencia. La inconveniencia de esto, es que se necesitan muchas resistencias para lograr una curva I-V con valores cercanamente continuos. Además, el punto de máxima eficiencia varía con la intensidad de la radiación incidente, por lo que si se desea caracterizar bajo condiciones de insolación

Aplicaciones

diferentes (por ejemplo: en nublados y bajo insolación máxima), se necesitaría una cantidad aun mayor de resistencias de carga.

Con la fotorresistencia de barrido, la caracterización de celdas o módulos fotovoltaicos se haría conectando una de éstas al dispositivo. El valor de ésta deberá de ser un poco mayor a la resistencia del punto de máxima potencia (que puede ser estimada mediante la razón V_{ca}/I_{cc}). Lo único que se añadiría sería un obturador para evitar el paso de la luz, con la cual empezará a variar continuamente la resistencia desde un valor menor a R_m hasta un valor mayor a R_m . Midiendo la caída de voltaje en la resistencia y la corriente (mediante la caída de voltaje en una resistencia *shunt*) que pasa por ella (tan continuamente como se desee) en este intervalo, además de I_{cc} y V_{ca} , se tendrá una caracterización completa del módulo. Una ventaja importante de este tipo de caracterización, es que la fotorresistencia sigue al punto de máxima potencia conforme la insolación varía con el tiempo, ya que tanto una como la otra varían como $1/\text{insolación}$. Además, ya no son necesarias las fuentes de poder ya que se aprovecha la energía del mismo módulo para su caracterización.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Los 3 objetivos de la presente tesis, fueron cumplidos: se desarrolló de un sistema automático de medición para la caracterización optoelectrónica de materiales (SACPADO); con él se caracterizaron películas delgadas de CdS depositadas por baño químico ; y se propusieron algunas de sus posibles aplicaciones.

A continuación se enunciarán las principales conclusiones acerca del presente trabajo.

1) Con el SACPADO fue posible realizar un gran número de mediciones de una manera confiable y automatizada.

2) Es muy importante contar con una cámara de mediciones versátil, ya que con ella pueden hacerse un gran número de mediciones *in-situ*, minimizando el error humano.

3) Fue muy importante contar con un lenguaje estructurado para la creación de los programas de adquisición, control, proceso, presentación y almacenamiento de los datos experimentales. De otra manera, la programación se tornaría sumamente compleja.

4) Las películas de CdS tienen una muy buena transparencia (80%) para longitudes de onda mayores a la asociada con su brecha de energía. Así, pueden ser usadas como filtros de borde o como material de ventana en una celda solar de heterounión.

5) Con este método se han producido películas con la mayor razón de fotoconductividad/conductividad (10^9) reportada en la literatura.

6) El material, independientemente de sus parámetros de preparación, resulta ser casi-intrínseco, ligeramente n.

7) El oxígeno adsorbido en la superficie y el oxígeno quimisorbido en las fronteras de grano juegan un papel muy importante en la cinética de atrapamiento y recombinación, y por lo tanto, en los transitorios de la fotocorriente. Las variaciones de la movilidad debido a la dispersión en las fronteras de grano, parecen ser las causantes de la asimetría (gran diferencia entre el crecimiento y el decaimiento de la fotocorriente) en las

Conclusiones

curvas de la respuesta de la fotocorriente en estas películas.

8) Las películas presentan transitorios durante la iluminación y después de ella, los cuales varían con el *envejecimiento* de la muestra. Los transitorios no pudieron ser controlados mediante el encapsulamiento del material con resinas poliméricas. Sin embargo, los recubrimientos con pintura de plata tuvieron mejor éxito.

9) Con la temperatura de depósito se incrementa la velocidad de depósito, la fotoconductividad y el tiempo de decaimiento de la fotocorriente; y se disminuye la transmisión para longitudes de onda mayores a la correspondiente al borde de absorción y el espesor final.

10) Su aplicación en fotoconductores y en fotorresistencias de barrido parece ser la más promisoría.

11) Debido a sus características, su utilización en la conversión fotovoltaica sería en la capa n de una celda solar de heterounión $n^+ - n - p^+$.

5.3 TRABAJO FUTURO

El trabajo a desarrollar siguiendo la línea de investigación de esta tesis es el siguiente:

1) Todos los programas de adquisición y proceso automático de datos funcionan, sin embargo, no son muy accesibles menos para otro usuario. Por lo tanto se incluirán más instrucciones a la programación.

2) Ampliar el rango de temperatura de la cámara de mediciones, desde temperaturas de nitrógeno líquido hasta 400°C .

3) Hacer investigación para buscar la estabilidad de las propiedades de las películas, o sea, buscar materiales y/o procesos pasivadores para ellas.

4) Hacer un estudio de contactos metálicos más amplio, para encontrar los mejores contactos óhmicos o rectificantes, para su uso en fotoconductores y celdas solares.

5) Buscar la pareja ideal (absorbedor tipo p) del CdS, para desarrollar una celda solar de eficiencia mayor o igual al 5%.

6) Buscar la forma de impurificar in-situ las películas delgadas de CdS para realizar estructuras: CdS(n)/CdS(n)/absorbedor(p).

Referencias

REFERENCIAS

- [1] Kuroda E, Kosuka H y Takano Y 1984 *J. of Crystal Growth* 68 613
- [2] Volger J 1950 *Phys. Rev.* 9 1023
- [3] Petritz R L 1956 *Physics Rev.* 104 1508
- [4] Seto J Y W 1975 *J. Appl. Phys.* 46 5247
- [5] Orton J W, Goldsmith B J, Chapman J A y Powell M J 1982 *J. Appl. Phys.* 53 1602
- [6] García-Cuenca M V y Morenza J L 1985 *J. Phys. D Appl. Phys.* 18 2081
- [7] García-Cuenca M V, Morenza J L y Codina J M 1987 *J. Phys. D Appl. Phys.* 20 951
- [8] García-Cuenca M V, Morenza J L y Codina J M 1987 *J. Phys. D Appl. Phys.* 20 952
- [9] Mimila-Arroyo J y Bourgoín J C 1984 *J. of Appl. Phys.* 55 2836
- [10] J Campos, Y Matsumoto y J Mimila 1934 *Memorias del III Sem. Nac. de Física Electrónica*, Mexico D.F.
- [11] Jaime Mimila Arroyo 1986 *Reporte Técnico # 11, serie verde, Dpto. de Ing. Eléctrica, CINVESTAV*
- [12] Bube R H 1960 *Photoconductivity of Solids* (New York : Wiley)
- [13] Adamsor A W 1982 *Physical Chemistry of Surfaces* (New York : Wiley - Interscience) p 624
- [14] Hayward D O y Trapnell B M W 1964 *Chemisorption* (London : Butterworths)
- [15] Mark P 1964 *J. Phys. Chem. Solids* 25 911
1965 *J. Phys. Chem. Solids* 26 1767
- [16] Micheletty F B y Mark P 1967 *Appl. Phys Lett.* 10 136
- [17] Wu Chen-Ho y Bube R H 1974 *J. Appl. Phys.* 45 648
- [18] Lowenhen F A 1978 *"Chemical Methods of Film Deposition"*
Thin Film Processes III-1, Academic Press (API), N.Y.
- [19] Campbell D S 1970 *"The Deposition of Thin Films by Chemical Methods"* *Handbook of Thin Film Technology* Mc Graw Hill Co., N. Y.
- [20] Brückman G 1933 *Kolloid-Z* 65 148

Referencias

- [21] Mocrushin S G y Tkachev Yu D 1961 *Kolloidn. Zh.* 23 438
(Traducción al inglés 1961 *Colloid. J. USSR* 23 366)
- [22] Kitaev G A, Britskaya A A y Mokrishin S G 1965 *Russ. J. Phys. Chem.* 39 1101
- [23] Nagao M y Watanabe S 1968 *J. Appl. Phys. Japan* 7 684
- [24] Pavaskar N R, Menezes C A y Sinha A B P 1977 *J. Electrochem. Soc.* 124 743
- [25] Kaur I, Pandya D K y Chopra K L 1980 *J. Electrochem. Soc.* 127 277
- [26] Call R L, Jaber N K, Seshan K y Whyte J R Jr 1980 *Sol. Energy Mater.* 2 373
- [27] Danaher W J, Lyons L E y Morris G C 1985 *Sol. Energy Mater.* 12 137
- [28] Mondal A, Chaudhury T K y Pramanik P 1983 *Sol. Energy Mater.* 7 431
- [29] Vogel A I 1945 *Química Analítica Cualitativa* Ed. Kapeluz 3a. Edición pag. 21
- [30] David Hailiday y Robert Resnick 1984 *Fundamentos de Física* C.E.C.S.A. Mexico D.F. pag. 586
- [31] Sze S M 1981 *Physics of Semiconductor Devices* (New York : Wiley - Interscience)
- [32] Nair P K, Nair M T S, Campos J y Sansores L E 1987 *Sol. Cells* 22 211
- [33] Bertran E, Morenza J L y Esteve J 1985 *Thin Solid Films* 123 297
- [34] De Vore H B 1956 *Phys. Rev.* 102 86
- [35] Chopra K L, Kainthia R C, Pandya D K y Thakoor A P 1982 *Phys. Thin Films* 12 167
- [36] Nair P K, Campos J y Nair M T S 1988 *Semiconductor Science & Technology* 3 134
- [37] Nair P K et al 1991 *SPIE Proceedings* 1485 228
- [38] McKelvey J P *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*. Ed. Limusa. 1980 pag. 390.