



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

**“Estudio y Caracterización de Películas
delgadas de CdS”**

T E S I S

que para obtener el grado de

MAESTRIA EN CIENCIAS (FISICA)

p r e s e n t a :

ARMANDO ORTIZ REBOLLO



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 esta 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.

A la memoria de mis padres

Julia y Jose

A mis hermanos

Alfredo

Enrique

Alicia

Victor

Para Ana Bertha

Agradecimientos.

Deseo patentizar mi agradecimiento al Dr. Manuel Martínez Fernández por su apoyo y dirección durante el desarrollo de este trabajo. También a la Dra. Julia Tagüeña de M. su revisión crítica de esta tesis.

Agradezco sinceramente al M. en C. Miguel Avalos Borja su ayuda y colaboración en el aspecto cristalográfico y de programación. Así como a todos aquellos que me brindaron sus atinadas orientaciones.

Este trabajo se realizó dentro del programa de Energía Solar, patrocinado por la Organización de Estados Americanos, que se lleva a cabo en el Centro de Investigación de Materiales de la U.N.A.M.

I N D I C E.

Introducción.	i.
Capítulo I .- Propiedades Cristalográficas.	
I.1. - Estructura Cristalina.	1.
I.2. - Tamaño de Grano.	16.
Capítulo II.- Propiedades Opto-Eléctricas.	
II.1. - Absorbancia y Transmitancia.	25.
II.2. - Conductividad Eléctrica.	42.
II.3. - Efecto Hall.	64.
II.4. - Centros de Captura.	76.
Conclusiones.	91.
Apéndice I.- Programa.	94.
Apéndice II.- Calibración de Termopares.	96.
Bibliografía.	98.

I n t r o d u c c i ó n .

Dentro de la investigación sobre las propiedades de elementos electrónicos semiconductores, las celdas solares - son uno de los dispositivos que han despertado más interés, - ya que convierten energía luminosa directamente en energía -- eléctrica.

Los resultados de diferentes investigaciones en este campo parecen indicar que la elaboración de celdas en película delgada policristalina marca el camino para que en futuras investigaciones se puedan obtener celdas solares de buena eficiencia y bajo costo. Esto, a su vez, permitirá tener una --- fuente de energía que para fines prácticos sería inagotable.

En el Centro de Investigación de Materiales de la -- U.N.A.M. actualmente se lleva a cabo un programa de investigación sobre el aprovechamiento de la energía solar. Dentro -- de dicho programa existe el proyecto de celdas fotovoltaicas de $CdS-Cu_xS$, claramente una de las principales componentes de este tipo de celdas son películas delgadas de Sulfuro de Cadmio, obtenidas en este caso por evaporación. Por lo cual, es de fundamental importancia el estudio básico de dichas películas con la finalidad de conocer los factores que han de controlarse en la elaboración de celdas solares.

En la fabricación por evaporación de películas delgadas de un material dado, se tiene la intervención de varios - parámetros que afectan las propiedades del producto. Estos --

parámetros son por ejemplo: razones de evaporación y de depósito, temperatura del sustrato, material que constituye el sustrato, etc.

En este trabajo se hace el estudio del efecto de la temperatura del sustrato sobre algunas propiedades de las películas delgadas de CdS, manteniendo aproximadamente constantes a los demás parámetros. Se selecciona al vidrio Pyrex como sustrato, ya que al ser amorfo no influye en la película depositada y, por lo tanto, se pueden estudiar las propiedades "intrínsecas" del CdS. Por lo cual, en base a los resultados que se obtengan, se podrá inferir el valor adecuado de la temperatura del sustrato en la fabricación de películas que tomen parte en la elaboración de celdas fotovoltaicas.

En particular, se investigaron algunas propiedades - cristalográficas, ópticas y eléctricas, haciéndose un estudio de su interrelación para películas delgadas de CdS. Estas propiedades son por ejemplo: la estructura cristalina, el desarrollo granular, la absorción y transmisión ópticas, la conductividad eléctrica a temperatura ambiente y también como función de la temperatura, así como mediciones de Efecto Hall. La importancia de conocer este tipo de propiedades radica en que - permiten saber la variación de algunas propiedades microscópicas del material, tales como: la concentración y movilidad de los portadores de carga libres, las energías de ionización de impurezas, el efecto de las fronteras de grano sobre la conductividad eléctrica, el coeficiente de absorción óptica y ----

algunas otras; las cuales a su vez tienen influencia sobre el rendimiento de las celdas solares. Además de que con esto se obtiene una visión general del material y no solo sobre algún tipo de propiedad. Por otro lado, al hacer esta investigación se tendrá como resultado un método de trabajo, que permitirá la caracterización de algún otro tipo de material que se investigue posteriormente. La caracterización del material permite conocer el uso más adecuado del mismo en alguna aplicación específica.

Capítulo I .- Propiedades Cristalográficas.

I.1.- Estructura Cristalina.

El método de preparación de una muestra es un factor determinante en la estructura que presentará un material. En este caso, las películas de Sulfuro de Cadmio se obtuvieron por evaporación, por lo cual se analizarán brevemente los procesos involucrados en esta etapa: Evaporación, Condensación, Nucleación y Crecimiento. Este análisis dará una idea de los efectos de dichos fenómenos sobre las propiedades físicas de las películas.

En base a diferentes trabajos sobre evaporación⁽¹⁾ se ha llegado a obtener una relación empírica que representa la razón máxima de evaporación de un material dado:

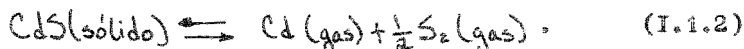
$$N = \alpha P / (2\pi M k_0 T)^{1/2} \quad , \quad (I.1.1)$$

donde P es la presión del gas, T la temperatura absoluta, M la masa de una molécula del gas, k_0 la constante de Boltzmann, y α es el coeficiente de evaporación.

Se tiene una razón máxima de evaporación si los átomos requieren una energía de activación, para contrarrestar las fuerzas en la superficie, no mayor que la energía libre de evaporación. Sin embargo, en algunos casos, las moléculas requieren una energía mayor para evaporarse, teniendo una razón de evaporación menor que la máxima. El coeficiente α se define como el cociente de la razón máxima que se mide experimentalmente entre la razón máxima que se calcula a partir de

medidas en equilibrio con la fórmula anterior. El valor máximo de α es la unidad, valor cercano a los obtenidos para gases monoatómicos. Los casos en que $\alpha < 1$ son para sustancias que sufren reajustes durante la evaporación, los cuales pueden involucrar disociación y asociación. Tales sustancias son no metálicas.

El Sulfuro de Cadmio, que está formado por elementos de los grupos IIB-VIA de la tabla periódica, se descompone por debajo de su punto de fusión, de acuerdo a la reacción :



De manera aproximada, se puede escribir para esta reacción de evaporación:

$$N = K(k_1, k_2, \dots, k_n) (\text{CdS}) \quad , \quad (\text{I.1.3})$$

donde N es la razón máxima de evaporación, $K(k_1, \dots, k_n)$ es la constante de la razón, que es función de las constantes de razón de los diferentes pasos involucrados en la reacción y (CdS) es la concentración superficial total de las especies evaporantes.

En base a los argumentos anteriores se ha propuesto el siguiente mecanismo para la evaporación del CdS. (1)

i) Formación de átomos superficiales de Cd y S en sus posiciones de la red, i.e. disociación de la molécula de CdS.

ii) Difusión superficial de los átomos de Cd y S.

iii) Recombinación de los átomos de azufre para para

formar moléculas S_2 .

iv) Evaporación de átomos de cadmio.

v) Evaporación de moléculas de S_2 .

Como se puede observar, este mecanismo parece adecuado para explicar el hecho de que las películas resulten semiconductoras tipo-n: se tiene un exceso de átomos de cadmio en la película mientras que el material que se evapora es CdS estequiométrico.

La condensación es esencialmente un problema de transformación de fase de vapor a sólido. La condensación de un átomo del vapor se determina por su interacción con la superficie a la que llega, para lo cual se considera que el átomo al llegar a la superficie es atraído por los momentos dipolares de los átomos superficiales. Debido a esto, el átomo pierde su componente de velocidad normal a la superficie, de tal manera que su energía cinética decrece. El átomo del vapor es entonces físicamente adsorbido. Sin embargo puede no ser equilibrado térmicamente por completo, y moverse entonces sobre la superficie, brincando de un pozo de potencial a otro. Esto último es debido a la activación térmica en la superficie o a su propia energía cinética paralela a la superficie o a ambas causas. El átomo adsorbido tiene un tiempo de "estancia" finito sobre la superficie, durante el cual puede interaccionar con otros átomos adsorbidos para formar un grupo estable y ser químicamente incorporados a la superficie. Si no es así, el átomo se reevapora hacia la fase de vapor. Así se puede --

pensar que la condensación es el resultado neto de un equilibrio entre los procesos de adsorción y desorción.

La probabilidad de que un átomo adsorbido sea incorporado al sustrato se llama coeficiente de condensación o de apilamiento, y está definido como la razón del monto de material condensado a el monto de material que llega al sustrato.

Para masas casi iguales de los átomos del material evaporante y los del sustrato, se tiene un coeficiente de condensación unitario cuando las energías cinéticas son mayores que 25 veces la energía de desorción (Q_{des})⁽²⁾.

Si el átomo del evaporante es considerablemente más ligero que los del sustrato, aún teniendo una energía cinética grande, el coeficiente de apilamiento puede ser bastante menor que la unidad.

El tiempo medio de relajación requerido para que un átomo adsorbido se equilibre térmicamente con el sustrato (\bar{z}_e), se estima que es menor que $2/\nu$, donde ν es la frecuencia vibracional superficial del átomo adsorbido.

Como se mencionó anteriormente, el átomo adsorbido se mueve sobre la superficie del sustrato y tendrá un tiempo medio de estancia (\bar{z}_s) antes de que se reevapore, dado por:

$$\bar{z}_s = \frac{1}{\nu} \exp(Q_{des} / k_0 T) \quad , \quad (I.1.4)$$

por lo que:

$$\bar{z}_e = 2 \bar{z}_s \exp(-Q_{des} / k_0 T) \quad . \quad (I.1.5)$$

Para altas energías de amarre ($Q_{des} \gg kT$), Z_s es grande y Z_e es pequeño y se llega rápidamente al equilibrio térmico; se considera entonces al átomo adsorbido localizado en la superficie, y se puede difundir por brincos discretos. Por otro lado, si $Q_{des} \approx kT$, el átomo adsorbido no se equilibra rápidamente y se mantiene "caliente", resultando en un coeficiente de condensación menor que la unidad.

Se sabe que se forman grupos por la interacción de los átomos adsorbidos sobre la superficie del sustrato. Estos grupos se desarrollan inicialmente con un incremento en la energía libre, hasta que llegan a un tamaño crítico sobre el cual continúan creciendo, pero con un decremento en la energía libre. Si se supone que las propiedades termodinámicas volumétricas se pueden asociar con las propiedades del grupo, la energía libre de Gibbs de formación, de un grupo esférico de radio r , está dada por la suma de la energía superficial y la energía volumétrica de condensación: (3)

$$\Delta G_0 = 4\pi r^2 \sigma_{cv} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad , \quad (I.1.6)$$

donde σ_{cv} es la energía interfacial y ΔG_v es el cambio en la energía libre de Gibbs por unidad de volumen.

Una gráfica de ΔG_0 vs. r (Fig. I.1.1) tiene un máximo en el radio del núcleo crítico (r^*), dado por:

$$r^* = - \frac{2 \sigma_{cv}}{\Delta G_v} \quad (I.1.7)$$

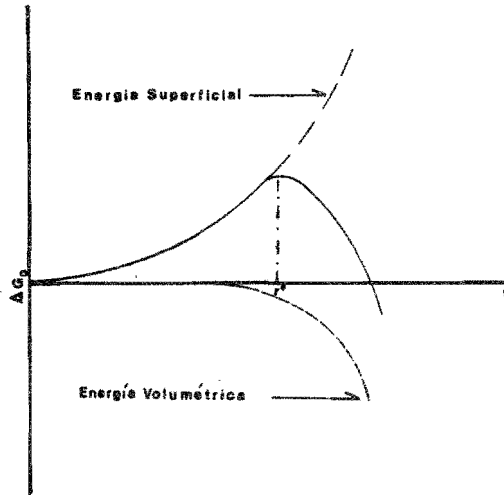


Fig.I.1.1. Energía libre total de formación de un grupo vs. radio. (2)

Así pues, grupos con radios menores que r^* son inestables, mientras que los de radios mayores crecen y llegan a ser estables.

Después de la formación de grupos se tiene el subsecuente crecimiento de los núcleos, llegando a formarse "islas" (o aglomeraciones). El crecimiento lo analizaremos brevemente paso por paso, hasta la formación de una película continua.⁽²⁾

i) Se tiene una formación de núcleos distribuidos al azar, llegando a una densidad de saturación, con un pequeño monto de depósito. Estos núcleos crecen y forman islas observables, cuyas formas son determinadas por las energías interfaciales y las condiciones de depósito. El crecimiento es controlado por difusión, i.e. los átomos adsorbidos y núcleos subcríticos se difunden sobre la superficie del sustrato y son capturados por las islas estables.

ii) Debido a que las islas aumentan de tamaño por un depósito posterior se acercan más unas a otras y, entonces, las mayores crecen por la incorporación de las pequeñas. La densidad de islas crece monótonicamente a una razón determinada por las condiciones en que se lleva a cabo el depósito. En esta etapa existe una gran transferencia de masa por la difusión entre islas.

iii) Cuando la distribución de las islas llega a un estado crítico, ocurre una unión rápida, lo que provoca una estructura de mallas conectadas. Después de esto se aplanan las islas para aumentar el recubrimiento superficial. Las mallas

tienen un gran número de canales vacíos.

iv) La etapa final del crecimiento es un proceso lento de llenado de los canales, lo cual requiere un monto considerable de depósito.

Aunque no es la intención, en este trabajo, hacer un estudio profundo de los procesos involucrados en la formación de una película delgada, es conveniente hacer el análisis anterior, ya que permitirá explicar algunos resultados posteriores. Además ayuda a visualizar los parámetros que se deben controlar para obtener películas de la calidad adecuada, según el uso a que se destinen. En este caso el estudio de más interés es el efecto que tiene la temperatura del sustrato sobre las propiedades físicas de las películas.

Ahora se hará un breve análisis de las estructuras - cristalinas del Sulfuro de Cadmio.

Se sabe⁽⁴⁾ que las principales estructuras que adopta el CdS son Esfalerita (cúbica centrada en las caras) y Wurzita (hexagonal compacta). En ambas los átomos están amarrados tetrahedralmente y estos amarres varían de iónico a covalente, - teniendo generalmente un carácter intermedio; por esto, se pueden visualizar como cationes llenando lugares intersticiales - de una red aniónica. Las redes compactas aniónicas tienen un lugar octahedral y dos sitios tetrahedrales por anión, tal que para la composición AB todos los lugares octahedrales, o la - mitad de los tetrahedrales están ocupados por cationes. La Esfalerita se tiene cuando los cationes ocupan la mitad de los

sitios tetrahedrales de una manera regular alternando los sitios vacantes en la red cúbica. Mientras que la Wurzita se tiene cuando los cationes ocupan la mitad de los sitios tetrahedrales en la red hexagonal compacta. Se tienen politipos cuando los cationes ocupan la mitad de los sitios tetrahedrales - en redes aniónicas, pero con apilamiento mixto de cúbico y hexagonal.

En general, la estructura adoptada por el CdS es la Wurzita⁽⁴⁾ que pertenece al grupo espacial P63mc, en la que - hay dos moléculas en la celda unitaria hexagonal con dos átomos de Cadmio en (0,0,0) y $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{3})$. Además de dos S en (0,0,u) y $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}+u)$, con $u = \frac{3}{8}$. Así, cada Cd está amarrado a cuatro átomos de Azufre, aproximadamente en las esquinas de un tetraedro; uno a una distancia uc y tres a una distancia - - - - - $(\frac{1}{3}a^2 + c^2(u - \frac{1}{2})^2)^{1/2}$. Tiene también, doce primeros vecinos: seis en las esquinas de un hexágono en el plano del átomo original, a una distancia a , y los seis restantes en las esquinas de un prisma trigonal a una distancia $(\frac{1}{3}a^2 + \frac{1}{4}c^2)^{1/2}$, donde a y c son los parámetros de la red hexagonal.

La estructura del CdS Esfalerita se describe con el grupo espacial F43m. Hay cuatro moléculas en la celda unitaria con los cuatro átomos de azufre en (0,0,0); $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ y $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; mientras que los cuatro Cd están en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$ y $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$. Las posiciones anteriores están descritas - por el grupo puntual 43m y cada átomo está rodeado tetrahedralmente por cuatro átomos del otro tipo a una distancia $\frac{1}{4}\sqrt{3}a$,

donde a es el parámetro de la red cúbica.

Los parámetros de la red y la ocupación de los lugares intersticiales de las redes aniónicas por los cationes se presentan en la Tabla I.1.1. Las estructuras cristalinas se muestran en la figura I.1.2.

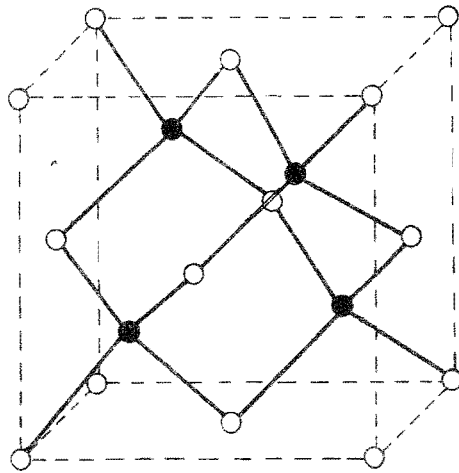
Tabla I.1.1.

Estructura	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	1/2 de los sitios tetrahedrales (intersticial)
Esfalerita	5.82	-	ocupados (cúbica)
Wurzita	4.137	6.716	ocupados (hexagonal)

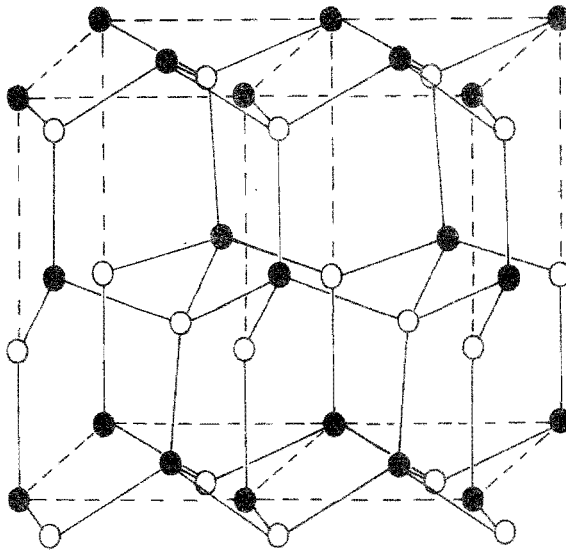
A continuación se describirá el modo de preparación de las películas delgadas que se analizaron.

Preparación.

Las películas fueron obtenidas al evaporar en vacío polvo de CdS ultrapuro (6N), sobre sustratos de vidrio Pyrex a una temperatura fija T_s . La temperatura se midió con un termopar de Chromel-Alumel, previamente calibrado y con una incertidumbre de ± 2.5 C, el cual se puso en contacto con la superficie del sustrato expuesta al crisol (ver figura I.1.3). La fuente de evaporación fue un bote de Molibdeno recubierto con fibra de Cuarzo, que evita que algunos granos de polvo de CdS sean proyectados hacia el sustrato, provocando que se formen pequeñas regiones de película amorfa. La presión durante la evaporación fue de 3×10^{-5} torr. midiéndose con un Pening GPH-320B y la rapidez de depósito fue del orden de 1000 Å/min,



(a)

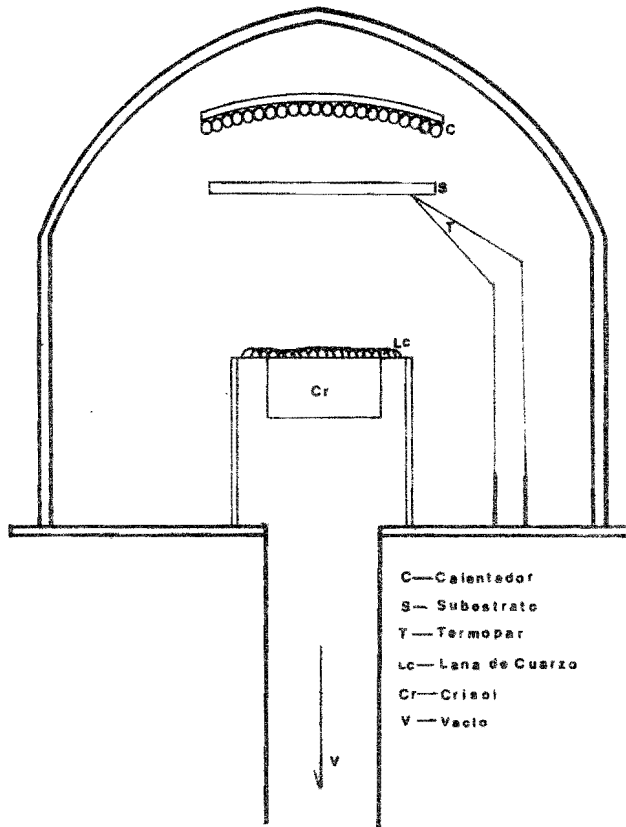


(b)

Fig. I.1.2. Estructuras que adopta el CdS

(a) Esfalerita y (b) Wurzita

Cadmio: círculos llenos. Azufre: círculos vacíos.



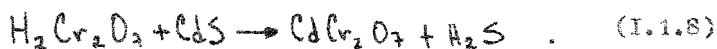
- C—Calentador
- S— Substrate
- T— Termopar
- Lc— Lana de Cuarzo
- Cr— Crisol
- V— Vacío

Fig.I.1.3. Diagrama simplificado de la cámara de vacío, durante la evaporación.

en promedio. Estos valores son los que hemos usado para obtener películas de CdS para la fabricación de Celdas Solares de CdS - Cu_xS.

Se hicieron evaporaciones para cinco valores de Ts iguales a: 50, 100, 150, 200 y 240 C, manteniéndose constantes todos los demás parámetros. Se obtuvieron 36 muestras en cada evaporación.

Debido a que el grueso de las películas resulto gran de ($>1.5 \mu\text{m}$) para su estudio en el microscópio electrónico, se tomó una muestra de cada uno de los grupos de Ts diferente y se les hizo un ataque químico para reducir su espesor. La reacción del ataque es la siguiente:



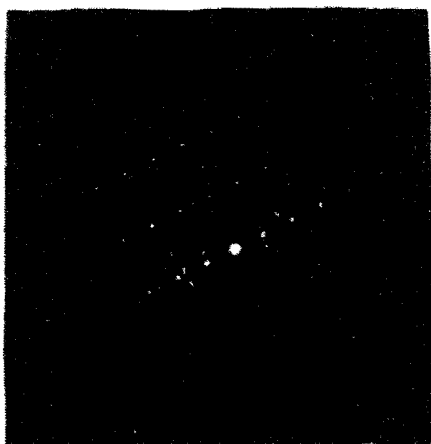
Durante el ataque se desprenden las películas del sustrato. Estas películas se colocaron en un portamuestras en forma de rejilla y se procedió a la investigación de la estructura cristalina del material, por medio de los patrones de difracción. Dichos patrones fueron obtenidos con un microscópio electrónico de transmisión Jeol 200B, operado a un voltaje acelerador de 200 Kv; en este voltaje de operación la constante de cámara del microscópio es $\lambda_1 = 20.24 \times 10^{-7} \text{ \AA}$.

Algunos de los patrones de difracción se muestran en la figura I.1.4.

En base a la forma de los patrones de difracción se puede observar cualitativamente que las películas son - - -



a)



b)

Fig.1.1.4. Patrones de difracción con microscópio electrónico de transmisión. Para películas obtenidas por evaporación. (a) $T_x=50$ C y $T_s=200$ C.

policristalinas⁽⁵⁾. El tamaño de grano es pequeño para las de $T_s = 50 \text{ C}$, y aumenta con la temperatura hasta llegar a películas en las que los cristalitos son de gran tamaño, como para $T_s = 240 \text{ C}$.

Los patrones de difracción para la muestra de 50 C son de anillos, en los que los radios son característicos del espaciamiento de familias de planos reflejantes. Conociendo los parámetros de la red y las estructuras que puede adoptar el material, y midiendo el diámetro de los anillos, se determinaron las razones de los cuadrados de los diámetros de los anillos exteriores al cuadrado del diámetro del primer anillo. Estas razones deben ser proporcionales a un cierto número entero. Además, para indiciar los patrones se deben de cumplir algunas reglas de la posible ausencia de reflexiones en ciertas familias de planos, así como el que los probables índices de Miller cumplan con la relación siguiente:

Para Cúbica centrada en las caras:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \frac{N}{a^2}; \quad N = 3, 4, 8, 11, 12. \quad \text{razones } \propto N \quad (\text{I.1.9})$$

Para Hexagonal compacta:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{I.1.10})$$

$$(h^2 + hk + k^2) = 1, 3, 4, 7, 9. \quad \text{razones } \propto 3n$$

De lo anterior y de la comparación del valor del radio de los anillos, con las distancias interplanares para los dos tipos de estructura, se obtuvo que la estructura es Wurzita, en nuestras muestras.

Los índices de Miller de las familias de planos reflejantes fueron: (100), (110), (200), (210) y (211), que cumplen aceptablemente las condiciones anteriores, como se muestra en la Tabla I.1.2. Los patrones de difracción se muestran en la figura I.1.5.

Tabla I.1.2.

Plano	Radio (A)	Diámetro al (A ²) Cuadrado	(di/d1) ²	(h ² +kh+k ²)
(100)	5.50	121.0	-	1
(110)	9.65	372.5	3.07	2
(200)	11.04	487.5	4.02	4
(210)	14.45	835.2	6.90	6
(211)	17.00	1156.0	9.55	7

Como se puede observar de la tabla I.1.2, parece que se tienen algunas familias de planos que no cumplen con la relación (I.1.10). Sin embargo debido a que durante la evaporación se tiene la disociación de la molécula de CdS, en las películas se pueden tener regiones de cadmio y de azufre por separado, en una matriz de CdS. También existe la posibilidad de que haya politipos, lo que da lugar a la aparición de familias extrañas, la (110), por ejemplo.

Los patrones de difracción de las muestras de Ts mayores que 50 C resultaron ser patrones de puntos. Aunque se tiene la existencia de puntos satélites lo que indica que la película no es homogénea, dando lugar a que se tengan patrones encimados. El procedimiento usual para indiciar un patron de



Fig.I.1.5. Patrón de difracción de una película delgada de CdS obtenida por evaporación a $T_s=50$ C. Se muestra el indiciado del patrón.

este tipo es el siguiente⁽⁵⁾;

a) Medir la distancia desde cada uno de los puntos hasta el punto central.

b) Multiplicar el recíproco de esta distancia por la constante de cámara del microscópio (λ_L) y comparar con tablas de distancias interplanares; asignando los probables índices de Miller a cada punto.

c) Determinar el ángulo entre estas distancias tratadas como vectores y comparar con tablas.

d) Determinar el eje zonal \bar{H} , que es la dirección del haz incidente.

Además, se deben de considerar las reglas que indican la ausencia de algunos conjuntos de índices, que representan reflexiones prohibidas en los planos correspondientes. Para los dos tipos de estructura se tiene:

Estructura	Reflexiones
Hexagonal compacta	Ausentes si $h+2k=3n$ y l impar
Cúbica F	Ausentes si h, k, l mezclados par e impar.

Sin embargo, lo que se hizo fue un programa de computadora por medio del cual se obtuvieron patrones de difracción simulados y, por comparación con los patrones reales, se determinó el tipo de estructura de la muestra. (Apéndice A.1.)

Se le dan a la computadora como datos las distancias de dos puntos hasta el punto central y el ángulo que forman estos dos vectores. Se obtienen primeramente los probables --

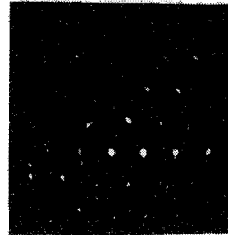
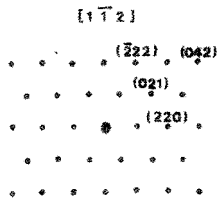
ejes zonales. Después, para cada uno de estos ejes zonales, - se obtiene el patrón de difracción correspondiente, en el cual se da el conjunto de índices de Miller en dos puntos distintos lo cual es suficiente para indiciar el patrón completamente. Finalmente, se comparan con los obtenidos en el microscópio - electrónico, determinando de esta manera la estructura cristalina de las películas.

En la figura I.1.6 se muestran los patrones reales y simulados para cada una de las muestras analizadas.

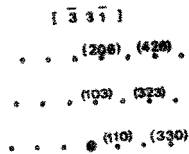
De lo anterior se tiene como resultado que la estructura en todas las películas fue Wurzita. Tomando en consideración que el sustrato sobre el cual se hicieron las evaporaciones fue amorfo, era de esperarse que se tuviera un alto -- porcentaje de muestras con la estructura hexagonal. La estructura cúbica se puede obtener cuando se hacen películas con crecimiento epitaxial sobre sustratos con estructura diamantina o bien se puede tener una transformación de fase de hexagonal a cúbica cuando el material se lleva a una temperatura de -- 1250 C y en alta presión.⁽⁶⁾

Aunque no se determino la orientación de la estructura cristalina respecto a la superficie de la película, se sabe por técnicas de rayos X, que en películas obtenidas en condiciones similares el eje C del prisma hexagonal es perpendicular a la superficie del sustrato y de la película.⁽⁷⁾

Es importante conocer la estructura cristalina del material y su orientación, ya que esto nos indica las posibles

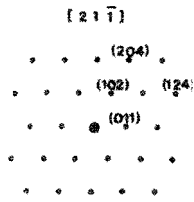


(c) $T_s = 200\text{ C}$ (c')



(d) $T_s = 240\text{ C}$ (d')

Fig.I.1.6. Patrones de difracción de películas de CdS obtenidas por evaporación. Los patrones (c) y (d) son simulados por computadora.

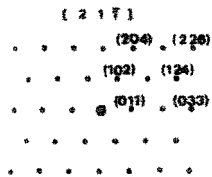


(a)

Ts = 100 C

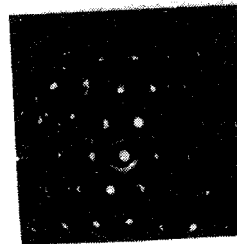


(a')



(b)

Ts = 150 C



(b')

Fig.I.1.6. Patrones de difracción de películas de CdS, obtenidas por evaporación a (a') Ts = 100 C y (b') Ts = 150 C, donde las figuras (a) y (b) son patrones simulados con computadora.

simetrías y direcciones de conducción electrónica que se deben de considerar cuando se analizan las propiedades ópticas y -- eléctricas de las películas.

1.2.- Tamaño de Grano.

Las fronteras intercristalinas son un factor determinante en la conducción de energía eléctrica en algunos materiales, ya que actúan como barreras de potencial, como centros de atrape o como ambos (8). Es interesante analizar el tamaño de grano y las fronteras en función de la temperatura del sustrato, para tomar en consideración su influencia sobre las propiedades de transporte electrónico y sobre las características ópticas y fotoconductoras del CdS en película delgada.

Se hará un breve análisis de los factores que intervienen en el desarrollo de los cristalitos y de las fronteras.

El tamaño de grano, en una película policristalina depositada por evaporación, se incrementa a medida que aumenta la movilidad superficial de los átomos adsorbidos y de los grupos durante el depósito de material. Por lo cual, se espera que el tamaño de grano aumente al incrementarse la temperatura del sustrato, la componente de la velocidad paralela a la superficie de los átomos de vapor, la inactividad y el "pulido" de la superficie.

Se analizará brevemente el efecto de los factores más importantes.

a) La temperatura efectiva del sustrato para el depósito es un valor relativamente bajo respecto al punto de ebullición de la fuente de vapor. Como se mencionó en la Sección I.1., el átomo adsorbido físicamente a la superficie, se puede mover sobre la misma al brincar de un pozo de potencial

a otro. Cuando se aumenta la temperatura del sustrato el átomo adsorbido tiene una movilidad mayor, y se puede difundir una distancia más grande antes de que sea equilibrado térmicamente, por lo cual tiene una mayor probabilidad de incorporarse a un grupo estable.

Por otro lado, un aumento en la temperatura del sustrato provoca que los átomos adsorbidos físicamente tengan una probabilidad mayor de ser reevaporados hacia la fase de vapor teniendo como consecuencia un menor desarrollo de los cristallitos. Así, debe de existir un valor de la temperatura del sustrato en donde se tenga un valor óptimo para el tamaño de grano.

b) La contaminación y los gases residuales pueden influir sobre el tamaño de grano de manera considerable. Esto se debe a que la adsorción de impurezas puede hacer que disminuya la energía de enlace de los átomos adsorbidos y la estabilidad de los núcleos críticos, disminuyendo la razón de nucleación. Aunque por otro lado los defectos puntuales o lineales sobre la superficie del sustrato son lugares preferenciales para la nucleación ya que actúan como pozos de potencial, dando mayor estabilidad a los núcleos para que lleguen a ser críticos.

Para evitar este último tipo de influencia se hicieron los siguientes procesos de limpieza de los sustratos: - los cuales fueron vidrios Pyrex marca AVE:

i) lavarlos con agua y jabón.

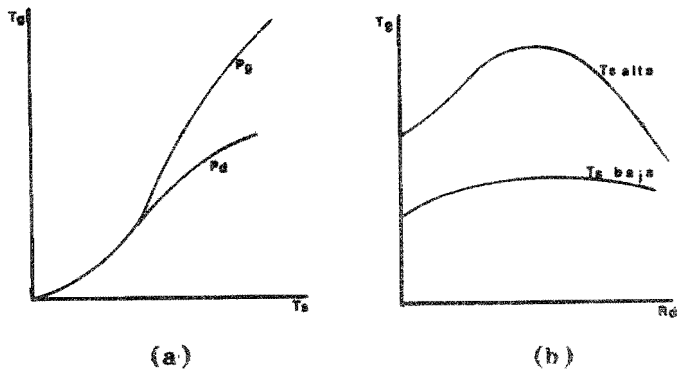
ii) Introducirlos en un solvente que al evaporarse no deje substancias residuales (Tetracloruro de Carbono).

iii) Por último, ya dentro de la cámara de vacío, se hizo una limpieza por bombardeo iónico, con la combinación de gases que forman el aire. Los iones llevan suficiente energía al chocar con la superficie del sustrato y desalojan a los átomos adsorbidos. Esto se hace teniendo todo el sistema en un vacío primario ($\sim 10^{-2}$ torr.). A continuación, sin poner los sustratos en contacto con la atmosfera y, llegando hasta una presión de 3×10^{-5} torr., se procedió a efectuar la evaporación de CdS.

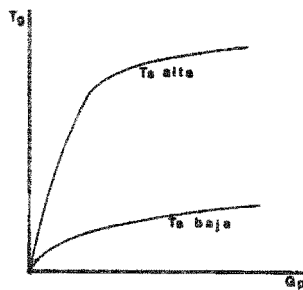
c) Para razones de depósito muy altas, los átomos adsorbidos interaccionan fuertemente unos con otros y tienen poca migración superficial, siendo incorporados al sustrato, dando como resultado un depósito de grano fino.

d) Se ha observado también que cuando la película es gruesa se incrementa considerablemente el tamaño de grano, para temperaturas del sustrato altas⁽³⁾ (figura I.2.1).

e) la recristalización, a temperaturas mayores que la temperatura del sustrato durante el depósito, incrementa el tamaño de los cristalitas. Sin embargo, este efecto de crecimiento es significativamente diferente del que se tiene cuando se usa el mismo valor de temperatura para el sustrato durante el depósito, que cuando se recristaliza. La diferencia surge debido a que el proceso de difusión térmica de los átomos superficiales en la película ya formada requiere de una



T_g Tamaño de grano
 T_s Temperatura de sustrato
 P_d Película delgada
 P_g Película gruesa
 R_d Razón de depósito
 G_p Grueso de la película



(c)

Fig.I.2.1. Gráficas de la variación del tamaño de grano como función de algunos parámetros. (2)

energía de activación grande, comparada con la que se necesita en el proceso ordinario de condensación de los átomos adsorbidos móviles cuando se forma la película. Además de que en el primer caso se tiene un gran desarrollo de las fronteras de grano.

Por otro lado, existen las películas formadas epitaxialmente, llamadas algunas veces monocristalinas, que consisten generalmente de cristalitas de dimensiones que son determinadas por el sustrato y por los parámetros de depósito. Los cristalitas sin embargo tienen casi la misma orientación cristalográfica, de tal manera que la película consiste de paquetes de cristalitas con fronteras de angulo pequeño. En esta investigación no se trabajó con muestras de este tipo.

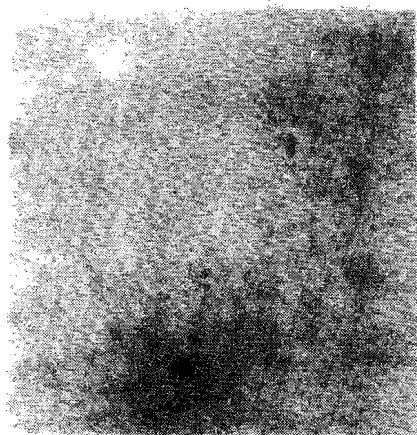
Para determinar el tamaño de grano experimentalmente se atacó químicamente las superficies de las películas. Este ataque se realizó introduciendo las películas en las soluciones que se describen en la Tabla I.2.1.. Después se observaron por medio de microscópio óptico (Zeiss) y electrónico de barrido (Jeol). Ya que se tuvo una mejor definición con el microscópio electrónico se tomaron en este caso fotografías de la topografía superficial (figura I.2.2).

El procedimiento más en detalle fué el siguiente: -- Primero se introdujo la película en la solución E, para hacer un pulido químico en la superficie, con la finalidad de limpiarla de gases adsorbidos. A continuación se introdujo en la solución EAg-1, para poner de manifiesto las fronteras de

Tabla I.2.1.

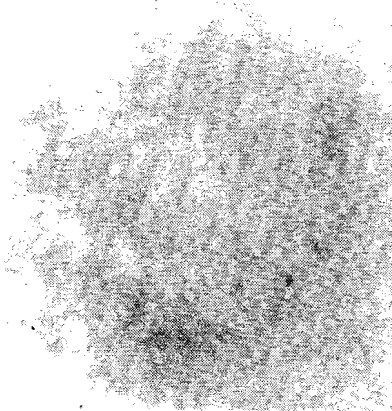
Soluciones de ataque químico sobre CdS.

Nombre	Composición	Acción de Ataque
Solución E	HNO ₃ concentrado 10 ml	Pulido Químico
	H ₂ O 20 ml	
	K ₂ Cr ₂ O ₇ 4 g	
Solución EAg-1	Solución E 10 ml	En las fronteras de grano.
	AgNO ₃ 0.5 mg	
Agua Regia	HNO ₃ 15 ml	En las fronteras de grano.
	HCl 15 ml	
	H ₂ O 70 ml	



1 μ m.

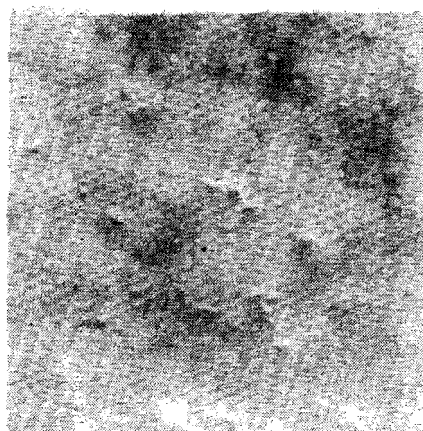
Ts = 50 C



1 μ m.

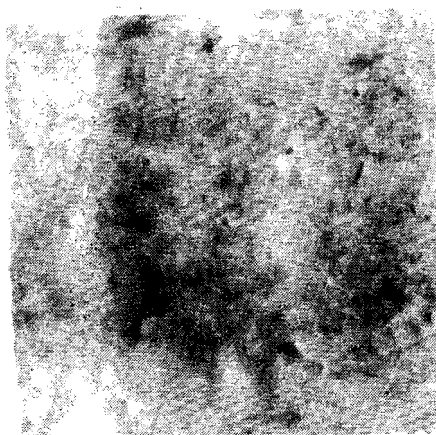
Ts = 100 C

Fig.1.2.2. Fotografías, con microscópio electrónico de barrido, de la superficie de películas delgadas de CdS obtenidas por evaporación. Las muestras fueron atacadas químicamente con agua regia.



— 1 μ m.

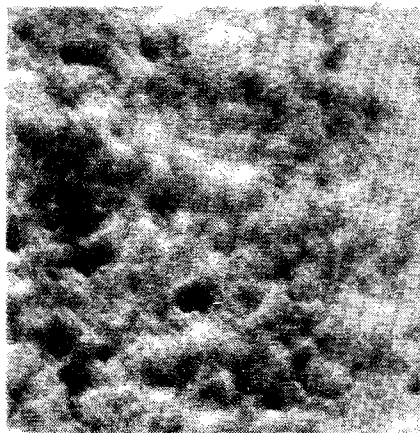
Ts = 150 C



— 1 μ m.

Ts = 200 C

Fig.1.2.2. Topografía de películas de CdS.



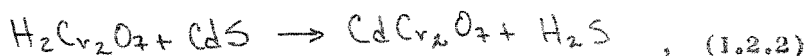
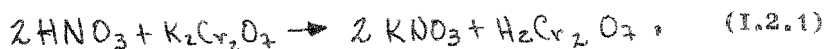
← 1 μ m.

Ts = 240 C

Fig.I.2.2. Topografía de películas de CdS.

grano y finalmente se lavó en agua deionizada, secándola con papel filtro. Esto se hizo para una muestra de cada una de las diferentes temperaturas de sustrato T_s y en cada caso se cambiaron las soluciones para tener la misma capacidad de ataque. Los tiempos de inmersión en cada caso fueron de 20 segundos.

Las reacciones químicas que se llevan a cabo son las siguientes:



nótese que en la primera solución se tiene ácido crómico.

El nitrato de plata en la solución EAg-1 actúa como base reductora, tal que controla la razón de disolución y la formación de entradas de ataque.

Para otro grupo de cinco muestras, correspondientes a las cinco diferentes T_s , se siguió el mismo procedimiento, pero en lugar de usar la solución EAg-1 se usó Agua Regia. Hubo también diferencia en los tiempos de ataque, que en éste caso fueron de 5 segundos.

La reacción química que se lleva a cabo es:



Haciendo uso del microscópio electrónico, cuando se analizaron las muestras atacadas con la solución EAg-1, no se pudo detectar la existencia de fronteras de grano, aunque se trabajó con un voltaje acelerador de 30 Kv., que proporciona mayor definición. Esto se puede deber a la acción reductora del AgNO_3 ó bien a que la acción de ataque es tan rápida que se sigue teniendo un pulido químico y no se provocan las entra-
das de ataque en las fronteras intercristalinas.

Como se muestra en la figura I.2.2., la situación varió cuando se analizaron las películas atacadas con agua regia. Se usó un voltaje acelerador de 30 Kv. y con amplificaciones entre 6200 y 20000, con el mejor contraste posible para poder definir mejor las fronteras. El resultado es que al menos cu-
litativamente, se tiene el comportamiento esperado para el ta-
maño de grano en función de la temperatura del sustrato. Es decir, si se toma en consideración los factores de amplificación utilizados para las micrografías de cada una de las mues-
tras analizadas se puede notar que el tamaño de grano aumenta al incrementar T_s . Este resultado y el comportamiento observa-
do en base a los patrones de difracción (sección I.1.), se --
confirman mutuamente.

Para muestras obtenidas a una presión de 10^{-7} torr. y sobre Corning 7059, con una razón de evaporación de 400 Å/min, Para temperaturas de sustrato de 150 hasta 340 C, el tamaño de grano varió desde 0.02 hasta 0.3 μm , teniendo un máximo de 0.5 μm a $T_s = 260$ C. (4)

Capítulo II.- Propiedades Ópticas y Eléctricas.

La comprensión de una gran variedad de fenómenos ópticos y eléctricos en un semiconductor se basa principalmente en el modelo de Bandas de Energía.

En un sólido cristalino se tiene un potencial periódico, de tal manera que la periodicidad se describe al especificar un conjunto de vectores \bar{R}_i , tales que si $V(\bar{r})$ es la energía potencial de un electrón en la posición \bar{r} dentro del cristal, entonces se tiene el mismo potencial si el punto de observación se desplaza por \bar{R}_i , i.e. (10)

$$V(\bar{r} + \bar{R}_i) = V(\bar{r}) \quad (II.1)$$

Cuando se estudia el movimiento de un electrón en el sólido cristalino, bajo la aproximación del electrón libre, y considerando la simetría de translación, se obtiene el teorema de Bloch. El cual se puede establecer como:

$$\Psi_{\bar{k}}(\bar{r} + \bar{R}_i) = \exp(i\bar{k} \cdot \bar{R}_i) \Psi_{\bar{k}}(\bar{r}) \quad (II.2)$$

donde las funciones de onda $\Psi_{\bar{k}}$ del electrón se caracterizan por el vector \bar{k} que aparece como valor propio de cada operación de translación.

Si se define la función de onda $\Psi_{\bar{k}}(\bar{r})$ como:

$$\Psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r}) u_{\bar{k}}(\bar{r}) \quad (II.3)$$

entonces por el teorema de Bloch $u_{\bar{k}}(\bar{r})$ no se altera por una translación a través de un vector \bar{R}_i , ya que tiene la misma periodicidad que el potencial del cristal.

Cuando se resuelve la ecuación de Schrodinger para el electrón dentro del sólido (bajo las aproximaciones ya enunciadas), se llega a que la energía del electrón es una función monovaluada de \bar{k} (esquema de zona extendida).⁽¹¹⁾ Pero debido a la periodicidad se puede obtener un esquema de zona reducida - por una translación de las secciones correspondientes en el esquema de zona extendida, teniéndose entonces que la energía es una función multivaluada de \bar{k} , i.e. que los estados tienen el mismo vector \bar{k} pero diferente energía. De tal manera que se puede limitar la atención a una región alrededor de $\bar{k}=0$, de dimensiones del orden del recíproco del parámetro de la red del sólido cristalino. A tal región se le llama zona reducida de Brillouin. En la figura II.1. se muestra la zona de Brillouin para la red hexagonal compacta.

Así, una especificación completa de la estructura de bandas en un sólido, consiste de los valores propios de la energía para cada banda en todo punto k de la zona de Brillouin. Para hacer ésto se requeriría un espacio de cuatro dimensiones pero lo que se hace es graficar los valores de la energía como función de \bar{k} , sobre ciertas direcciones de simetría de la zona (Fig. II.2).

Se sabe que a 0 K un semiconductor perfecto tiene su banda de valencia llena. Pero a temperaturas finitas algunos electrones son excitados térmicamente desde la banda de valencia, a través de la banda de energías prohibidas, hasta la banda de conducción donde ocupan estados de mínima energía (por

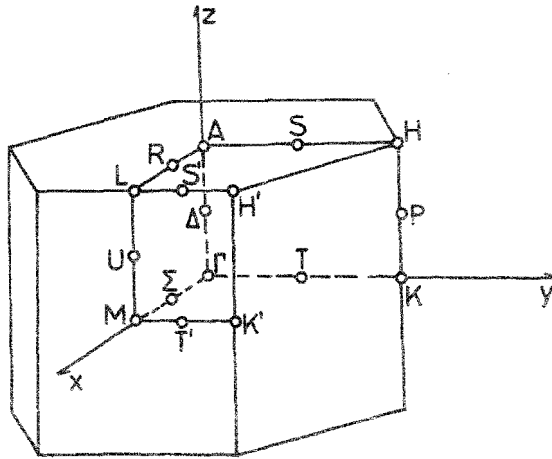


Fig.II.1. Zona de Brillouin para la red de Bravais hexagonal. ()

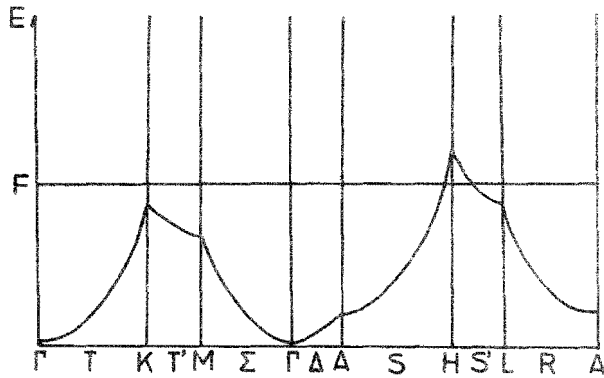


Fig. II.2. Gráfica de E vs. k para el electrón libre, en una estructura hexagonal compacta. (12)

ejemplo Γ en la figura II.2). Si el cristal contiene impurezas donadoras, entonces se introducen niveles localizados en la banda de energías prohibidas por debajo del borde de la banda de conducción, proporcionando así electrones de conducción.

En este capítulo se analizarán algunas propiedades ópticas y eléctricas del CdS en película delgada, tratando en cada caso de relacionar los resultados con los obtenidos en el capítulo I acerca de la estructura cristalina y del desarrollo granular de las películas. Las propiedades que se analizarán son: absorción y transmisión; conductividad eléctrica y efecto Hall a temperatura ambiente; conductividad eléctrica en función de la temperatura y por último usando la técnica de corrientes estimuladas térmicamente, se estudiarán las energías de activación de los centros de captura.

II.1.- Absorción y Transmisión.

Los estudios del espectro de absorción óptica, llevados a cabo en ciertos materiales⁽⁴⁾ han contribuido de manera significativa para la comprensión de las simetrías y localización de los puntos extremos de las bandas de conducción y de valencia en la zona de Brillouin, de lo cual se puede obtener información sobre algunos parámetros asociados con las mencionadas bandas.

Para analizar el espectro de absorción, en este trabajo se tomó el modelo que se muestra en la figura II.1.1.

Cuando un haz de luz monocromática incide sobre el material, debido a la reflexión y absorción, su intensidad se ve disminuida.

La fracción de luz reflejada en la superficie nos da el factor o coeficiente de reflexión (R), dado por:

$$R = I_R / I_0 \quad , \quad (II.1.1)$$

donde I_R e I_0 son las intensidades de la luz reflejada e incidente, respectivamente. La variación de R con la frecuencia ó con la longitud de onda, se llama espectro de reflexión.

La cantidad de energía absorbida dI , en una capa de grueso dx del material (ver figura II.1.1), será proporcional a la intensidad incidente I y a dx . Por lo cual, sin considerar la reflexión, se tendrá:

$$-dI = \alpha I dx \quad , \quad (II.1.2)$$

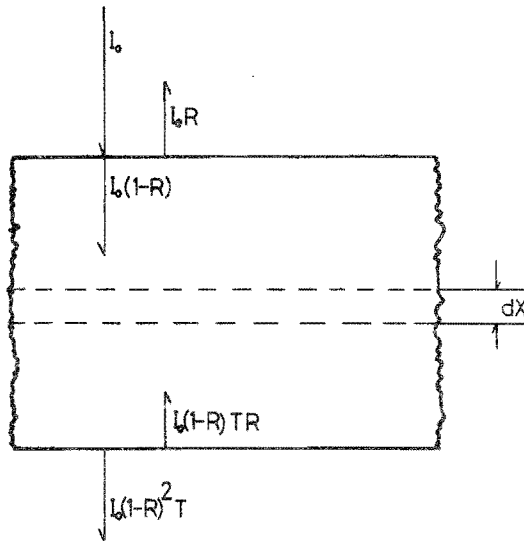


Fig.II.1.1. Modelo para el análisis de transmisión y reflexión de luz en una película delgada.

donde la constante de proporcionalidad (α), llamada coeficiente de absorción, expresa la cantidad de energía del haz absorbida por la capa de material.

Integrando la expresión (II.1.2) se obtiene:

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad , \quad (II.1.3)$$

donde d es el grueso del material y la magnitud α es característica de cada muestra. A la variación de α con la frecuencia ν con la longitud de onda se le llama espectro de absorción.

Si en el material hay N centros de absorción por unidad de volumen y se designa por σ la sección eficaz de absorción de un fotón por unidad de tiempo por centro, entonces se tendrá que, la longitud media de recorrido libre, de un fotón en este medio absorbente, será:⁽¹²⁾

$$\lambda_f = (\sigma N)^{-1} \quad . \quad (II.1.4)$$

Por lo cual, la probabilidad de absorción del fotón por unidad de longitud será:

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_f} = \sigma N \quad . \quad (II.1.5)$$

Pero si en el semiconductor existen centros de absorción de diferente naturaleza, habiendo N_i centros de cada tipo con sección eficaz σ_i , entonces se tendrá:

$$\alpha_i = \sigma_i N_i \quad . \quad (II.1.6)$$

Y el coeficiente de absorción, de la substancia es

$$\alpha = \sum_i \alpha_i = \sum_i \sigma_i N_i \quad . \quad (II.1.7)$$

En consecuencia, el espectro total de absorción será la suma de los distintos espectros de absorción correspondientes a los centros de diferente naturaleza,

Volviendo al modelo representado en la figura --- II.1.1, se analizará más en detalle la radiación reflejada y transmitida. Si la intensidad de la radiación incidente normal es I_0 , la intensidad reflejada inicialmente es I_0R . Una fracción $I_0(1-R)$ penetra la superficie y se ve reducida a una fracción $(1-R)T$ después de atravesar la película, donde T es el coeficiente de transmisión de la muestra y se define como el cociente entre la intensidad de la radiación transmitida a la incidente, i.e. $T=I_T/I_0$. Al llegar a la superficie posterior de la película la intensidad $I_0(1-R)T$, a su vez, es parcialmente reflejada con una intensidad $I_0(1-R)TR$, que llega a la superficie anterior disminuida en un factor $(1-R)RT^2$ de la intensidad original I_0 . La intensidad penetrante que aumentará la reflexión primaria, es entonces $I_0(1-R)^2RT^2$. Repitiendo el ciclo anterior un número infinito de veces, se tiene que la contribución de todas estas reflexiones, será: (13)

$$I_0 R^* = I_0 R + \sum_n \frac{I_0 (1-R)^2}{R} (R^2 T^2)^n \quad (\text{II.1.8})$$

Como es claro de sus definiciones R y T son menores que la unidad, el valor de la suma se reduce a:

$$I_0 R^* = I_0 R + \frac{I_0 (1-R)^2 RT^2}{1 - R^2 T^2} \quad (\text{II.1.9})$$

De donde se obtiene que la reflectancia aparente (R^*) es:

$$R^* = R \left\{ 1 + \frac{T^2 (1-R)^2}{1 - R^2 T^2} \right\} \quad (\text{II.1.10})$$

Por otro lado, si la intensidad incidente es I_0 , la que penetra es $(1-R)I_0$. Y, la que emerge por la superficie posterior es $(1-R)^2 T$, entonces repitiendo el ciclo un número infinito de veces y tomando las mismas consideraciones que en el caso de la reflectancia, se tiene que:

$$I_0 T^* = I_0 (1-R)^2 T \sum_n R^{2n} T^{2n}, \quad (\text{II.1.11})$$

por ser R y T menores que la unidad, el resultado anterior se reduce a

$$I_0 T^* = \frac{I_0 (1-R)^2 T}{1 - R^2 T^2} \quad (\text{II.1.12})$$

Por lo cual, la transmitancia aparente (T^*), toma el valor:

$$T^* = T \frac{(1-R)^2}{1 - R^2 T^2} \quad (\text{II.1.13})$$

De la expresión anterior se deduce que en un experimento en el cual se mide realmente T^* , como se hace usualmente en las medidas del espectro de absorción, los resultados serían erróneos si se interpretan simplemente como T . Sin embargo, cuando la reflexión de una sustancia translúcida es pequeña el error que se introduce será despreciable.

Si tomamos:

$$I_T = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (\text{II.1.14})$$

donde I_T es la intensidad transmitida, entonces:

$$T^* = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (\text{II.1.15})$$

Pero, por otro lado, expresando R en términos del -- índice de refracción ($\bar{n} = \frac{c}{v}$) y del coeficiente de extinción - ($K = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$),

$$R = \frac{(\bar{n}-1)^2 + K^2}{(\bar{n}+1)^2 + K^2}, \quad (\text{II.1.16})$$

se puede calcular la magnitud de R y entonces, se sabrá cual de las expresiones II.1.14 ó II.1.15, se usará en el análisis de los resultados.

A continuación se expondrán brevemente los procesos de absorción de la radiación en materiales semiconductores. -- La absorción puede estar vinculada con la variación del estado energético de los electrones, tanto libres como amarrados a -- los átomos; así como con la variación de la energía de vibra- ción de los átomos en la red. En los materiales semiconducto- res se tienen cinco tipos fundamentales fundamentales de absor- ción óptica: Intrínseca, excitónica, por portadores de carga libres, Extrínseca y por la Red cristalina. (14)

Para la absorción intrínseca, se considera que un -- electrón de valencia, absorbe un fotón de energía $h\nu$ (h es la constante Plank y ν es la frecuencia), igual o mayor que el -- ancho de la banda de energías prohibidas, adquiriendo el elec- tron una energía suplementaria que le permite transitar hacia la banda de conducción. Cuando se analiza la absorción intrín- seca se debe de considerar la estructura de bandas de energía. Hasta ahora los semiconductores se han clasificado en dos ti- pos, de acuerdo con la configuración de sus bandas de energía. Un tipo tiene un mínimo en la banda de conducción caracteriza- do por el vector de onda \bar{k}_{\min} y, un máximo en la banda de --

valencia caracterizado por el vector $\bar{k}_{\text{máx}}$. Estos extremos están dispuestos en el mismo punto de la zona de Brillouin, i.e. $\bar{k}_{\text{mín}} = \bar{k}_{\text{máx}}$. Mientras que en el otro tipo, estos puntos extremos no coinciden en el mismo punto de la zona de Brillouin, i.e. $\bar{k}_{\text{mín}} \neq \bar{k}_{\text{máx}}$.

Por consideraciones de energía, las transiciones de los electrones a través de la banda prohibida, ocurrirán primero entre los extremos de las bandas de valencia y conducción es decir para valores de \bar{k} próximos a cero.

Como el vector de onda de un fotón es pequeño comparado con el de un electrón, entonces se desprecia con respecto al del electrón. Por el principio de conservación del momento ($\bar{P} = \hbar\bar{k}$), se tiene:

$$\bar{k}' = \bar{k} \quad \delta \quad \Delta\bar{k} = \bar{k}' - \bar{k} \approx 0 \quad , \quad (\text{II.1.17})$$

donde \bar{k} es el vector de onda inicial del electrón y \bar{k}' es el vector de onda final del electrón. A este tipo de transiciones se les llama "transiciones directas".

Como indican los resultados de la sección I.1., la estructura cristalina del material estudiado CdS es hexagonal compacta. Esta estructura se puede interpretar como formada por dos redes hexagonales compactas⁽⁴⁾, una para aniones (S) y otra para cationes (Cd). Los vectores de translación de esta red son:

$$\bar{a}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}, 0) \quad \bar{a}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}, 0) \quad \bar{a}_3 = c(0, 0, 1) \quad , \quad (\text{II.1.18})$$

respecto a un sistema coordenado cartesiano. La red recíproca correspondiente es hexagonal, teniendo vectores de translación

correspondiente es hexagonal, teniendo vectores de translación

$$\bar{k}_1 = \frac{2\pi}{a} (1, -\sqrt{3}, 0) \quad \bar{k}_2 = \frac{2\pi}{a} (1, \sqrt{3}, 0) \quad \bar{k}_3 = \frac{2\pi}{c} (0, 0, 1) \quad (\text{II.1.19})$$

En este tipo de estructura se tienen dos ejes cristalográficos equivalentes, \bar{a}_1 y \bar{a}_2 , y otro diferente, \bar{a}_3 . Generándose bandas de energía con simetría elipsoidal.

Tomando un semiconductor cuyas bandas de valencia y de conducción posean simetría elipsoidal se analizarán las transiciones interbandas directas. Supongase que las transiciones son para electrones en la banda de valencia, con vector de onda en el intervalo de \bar{k} a $\bar{k}+d\bar{k}$ (ver figura II.1.2).

En este caso, por el principio de conservación de la energía, se tiene que la energía del fotón absorbido $h\nu$ se puede expresar como:

$$h\nu = E_c(\bar{k}) - E_v(\bar{k})$$

$$h\nu = E_c(\bar{0}) - E_v(\bar{0}) + \frac{\hbar^2(k_1^2 + k_2^2)}{2m_{n1}^*} + \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m_{n3}^*} + \frac{\hbar^2(k_1^2 + k_2^2)}{2m_{p1}^*} + \frac{k_3^2 \hbar^2}{2m_{p3}^*}$$

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_{r1}^*} + \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m_{r3}^*} \quad (\text{II.1.20})$$

donde $E_g = E_c(\bar{0}) - E_v(\bar{0})$ es el ancho de la banda de energías prohibidas, $k_e^2 = k_1^2 + k_2^2$ es una componente efectiva del vector de onda \bar{k} y m_{r1}^* y m_{r3}^* son las masas efectivas reducidas del par electrón-hueco en cada dirección de simetría, que vienen de considerar las masas efectivas del electrón y del hueco por

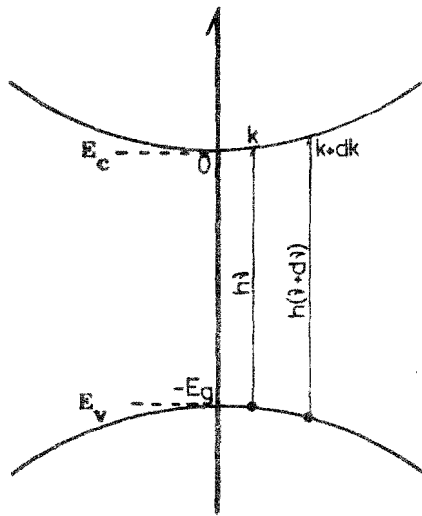


Fig.II.1.2. Modelo para el análisis de absorción intrínseca por transiciones directas en un semiconductor.

separado (m_{n1}^* , m_{n3}^* , m_{p1}^* , m_{p3}^*).

De la ecuación (II.1.5) se tiene que α es inversamente proporcional a λ_f , lo que se puede expresar como:

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_f} = \frac{1}{z_f v_f} = g(\nu) \frac{\bar{n}}{c} \quad , \quad (II.1.21)$$

donde z_f y v_f son el tiempo medio de vida y la velocidad del fotón en el material, respectivamente. $g(\nu) = \frac{1}{z_f}$ es la probabilidad de absorción del fotón por unidad de tiempo, \bar{n} es el índice de refracción de la sustancia y c la velocidad de la luz en el vacío.

La probabilidad de absorción del fotón con energía en el intervalo de $h\nu$ a $h(\nu+d\nu)$ es proporcional a la probabilidad de transición $P(\nu)$ y al número de estados cuánticos $N(E)$, en la banda de valencia, en el intervalo de $-E_g - E$ hasta $-E_g - E - dE$. Por lo cual,

$$g(\nu) d\nu = 2 P(\nu) N(E) dE \quad . \quad (II.1.22)$$

El factor 2 indica las dos posibles direcciones de polarización de la luz.

Ahora bien como:

$$N(E) = 4\pi \left(\frac{2}{h^3}\right)^{3/2} (m_{p1}^* m_{p3}^*)^{1/2} E^{1/2} \quad , \quad (II.1.23)$$

entonces

$$g(\nu) = 8\pi \left(\frac{2}{h^3}\right)^{3/2} P(\nu) (m_{p1}^* m_{p3}^*)^{1/2} E^{1/2} (dE/d\nu) \quad . \quad (II.1.24)$$

Sin embargo, cuando la anisotropía en las componentes del tensor de masa efectiva es pequeña ($m_{p1}^* \sim m_{p3}^*$) se puede hacer la aproximación a simetría esférica y las ecuaciones ---- (II.1.20) y (II.1.23) se reducen a:

$$h\nu = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_r^*} \quad \text{y} \quad N(E) = 4\pi \left(\frac{2 m_r^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}, \quad (\text{II.1.25})$$

donde m_r^* es la masa efectiva reducida del electrón y del hueco. En esta aproximación la energía de un estado, con vector de onda \bar{k} referido al extremo $\bar{k}_{\text{máx}} = \bar{0}$ en la banda de valencia se expresa por:

$$E(\bar{k}) = E_v(\bar{0}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_p^*} \quad . \quad (\text{II.1.26})$$

De lo anterior, se obtiene que:

$$g(\nu) = \frac{2(2m_r^*)^{3/2}}{\pi \hbar^2} P(\nu) (h\nu - E_g)^{1/2} \quad . \quad (\text{II.1.27})$$

En el caso de absorción intrínseca por transiciones directas, se tiene que $P(\nu)$ es prácticamente constante. Por lo cual, la dependencia del coeficiente de absorción α con la energía es del tipo:

$$\alpha = \frac{2\pi \hbar (2m_r^*)^{3/2}}{c \pi \hbar^2} P(\nu) (h\nu - E_g)^{1/2} = C (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (\text{II.1.28})$$

donde C es una constante.

De las gráficas de α^2 vs. $h\nu$, se tiene una dependencia lineal en un intervalo reducido de la energía del fotón, ya que este modelo es válido solo cuando el vector de onda \bar{k}

del electrón no difiere mucho de \bar{k}_{\min} de la banda de conducción (ver figura II.1.3)

La prolongación de la sección recta de la gráfica - de la figura II.1.3, hasta el eje de las abscisas permite determinar el valor de E_g ya que en este caso $\alpha^2=0$ y para que esto suceda se debe de cumplir $E_g=h\nu$. Este procedimiento para obtener E_g es válido solo para el caso de transiciones directas.

Dentro de la absorción intrínseca se tiene también lo que se llaman transiciones indirectas. La diferencia radica en que estas ultimas ocurren sin la conservación del momento, a menos que se considere que el electrón, en el proceso de transición, interacciona no solo con el fotón, sino también con las oscilaciones de la red. Es decir, en las transiciones indirectas se tiene la emisión o la absorción de un fonón.⁽¹⁴⁾ Este tipo de transiciones se puede analizar considerando que en el proceso el electrón pasa por una serie de estados intermedios, los cuales tienen un tiempo de vida muy pequeño. Se cumple la conservación de la energía para la transición en conjunto y la conservación del momento para cada transición entre estados intermedios (ver figura II.1.4). Consideremos que la transición indirecta se lleva a cabo desde $\bar{k}_1=\vec{0}$ hasta el estado --- $\bar{k}_2=\bar{k}_{\min}$ (paso 2 en la figura II.1.4). Se tienen dos posibles trayectorias:

a) Cuando el electrón está en el extremo superior de la banda de valencia con $\bar{k}_1=\vec{0}$, al ser excitado por la luz pasa a un estado de igual vector de onda en la banda de conducción

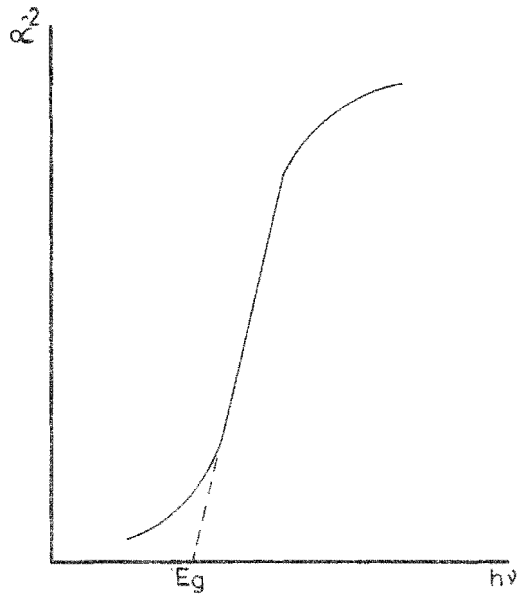


Fig.II.1.3. Gráfica de α^2 vs. $h\nu$ de un semiconductor. la forma de la curva indica transiciones directas.

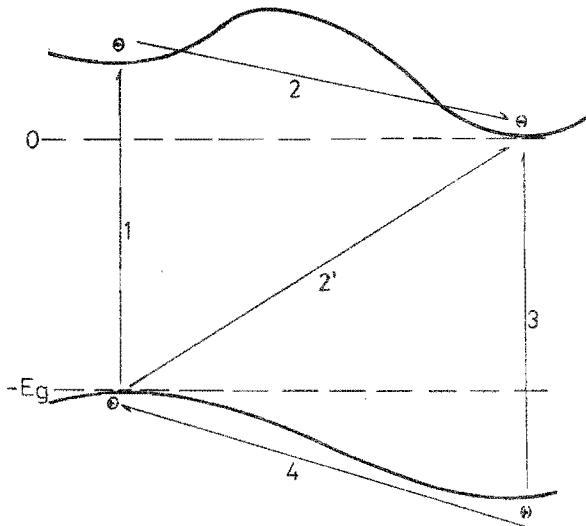


Fig.II.1.4. Modelo para el análisis de absorción intrínseca por transiciones indirectas en un semiconductor.

(paso 1). Pero al ser este estado más energético que el estado con $\bar{k}_2 = \bar{k}_{\min}$, el electrón después de un cierto tiempo transita al estado con vector $\bar{k}_2 = \bar{k}_{\min}$ (paso 2), emitiendo en el proceso un fonón.

b) Debido a la absorción de un fotón, un electrón que está en un estado menos energético que el estado con $\bar{k}_1 = \bar{0}$, -- transita directamente al estado en conducción con $\bar{k}_2 = \bar{k}_{\min}$ --- (paso 3). Sin embargo, el hueco creado en la banda de valencia se encuentra en un estado de mayor energía que el estado con $\bar{k}_1 = \bar{0}$ por lo cual, después de un cierto tiempo el hueco transita al estado con $\bar{k}_1 = \bar{0}$ emitiendo en el proceso un fonón (paso 4)

Si se designa por E_p la energía del fonón, la energía del fotón necesaria para la transición indirecta será: ⁽¹⁴⁾

$$\begin{aligned} h\nu &= E_g - E_p && \text{con absorción de fonón} \\ h\nu &= E_g + E_p && \text{con emisión de fonón.} \end{aligned} \quad (\text{II.1.29})$$

Debido a esto, el coeficiente de absorción para transiciones indirecta (α_i) consta de dos términos relacionados con la absorción (α_a) y la emisión (α_e) de un fonón, i.e.

$$\alpha_i = \alpha_a + \alpha_e \quad (\text{II.1.30})$$

Considerando la ecuación (II.1.29),

$$\begin{aligned} \alpha_a &= 0 && \text{si } h\nu < E_g - E_p \\ \alpha_e &= 0 && \text{si } h\nu < E_g + E_p \end{aligned} \quad (\text{II.1.31})$$

En general, el coeficiente de absorción α_i para transiciones indirectas entre bandas viene dado por

$$\alpha_i = \alpha_a + \alpha_e = B \left\{ \frac{(\hbar\nu - E_g + E_p)^2}{e^{E_p/k_B T} - 1} + \frac{(\hbar\nu - E_g - E_p)^2}{1 - e^{-E_p/k_B T}} \right\} \quad (\text{II.1.31})$$

Al hacer el análisis completo, para determinar el coeficiente de absorción, se debe de tomar en consideración que la densidad fonónica en el semiconductor depende de la temperatura. También, que se tienen dos ramas de oscilaciones de la red (acústica y óptica), cada una con dos componentes transversales y una componente longitudinal.

Cuando se tiene la absorción de luz en un semiconductor es posible que se excite un electrón de valencia tal que no transita a la banda de conducción, formando con el hueco un sistema combinado llamado excitón. Teniéndose transiciones excitónicas intrabandas.

Por otro lado, cuando sobre un semiconductor incide luz con cierta longitud de onda, los electrones de conducción y los de valencia, al absorber un fotón, pueden transitar dentro de la misma banda de un nivel a otro. Estas transiciones son llamadas intrabandas. En virtud de la ley de conservación del momento, estas solo se producen cuando, además a la absorción del fotón, se tiene la absorción o emisión de un fonón. Por lo cual, este fenómeno de absorción por portadores de carga libres se puede analizar de manera análoga a las transiciones indirectas.

La absorción óptica que se lleva a cabo dando lugar a la ionización de impurezas en el material, se llama extrínseca. Si en el semiconductor se tienen impurezas donadoras o aceptoras, cuando sobre él incide luz de longitud de onda adecuada, se observa una banda de absorción debida a la transición de electrones desde los niveles de donador hasta la banda de conducción, ó a la transición de electrones de valencia a los niveles de donador. Como la energía de ionización de los centros de impureza es menor que E_g , la banda de absorción estará recorrida en el espectro hacia el extremo de longitudes de onda largas.

Si la absorción óptica en el semiconductor está relacionada con un cambio en la energía de vibración de los átomos de la red, se llama absorción por la red cristalina. Debido a que la red puede absorber energía de la radiación, en un cierto intervalo de longitudes de onda, la absorción por la red también se caracteriza por una banda de absorción. Esta banda se encuentra recorrida en el espectro, hacia el extremo de pequeñas frecuencias.

Se han analizado los tipos fundamentales de absorción óptica que se pueden tener en un semiconductor, poniendo énfasis en la absorción intrínseca por medio de transiciones directas, ya que es el tipo de absorción que se espera tener en el Cds.

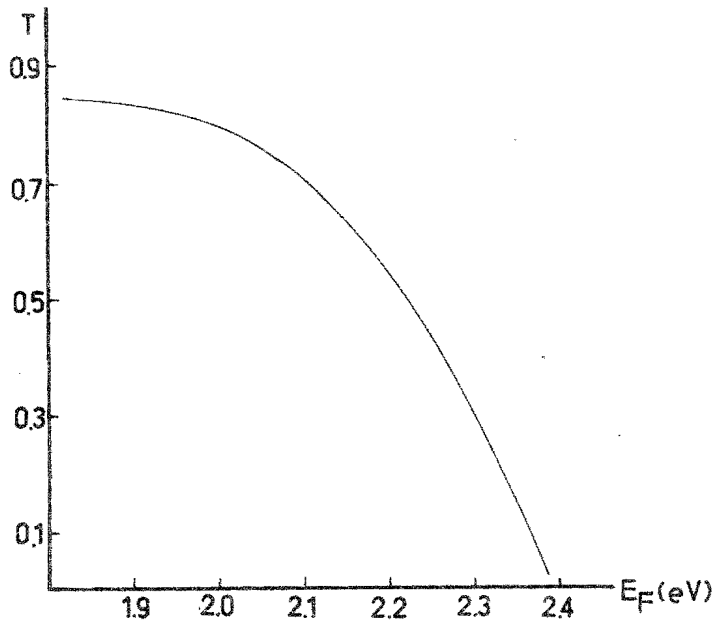
Se describirán ahora los resultados obtenidos en este caso. Las medidas de absorción y transmisión se obtuvieron

por medio de un espectrofotómetro Coleman EPS-3T Hitachi. Este aparato registra la información de un doble haz de luz: uno -- corresponde al que proviene de la muestra por investigar y el otro pasa a través de un material de referencia. Se colocó un vidrio Pyrex en la trayectoria de cada haz para calibración, para eliminar el efecto del sustrato de las muestras. Después, se sustituyó uno de los vidrios por otro que contenía a la muestra por analizar.

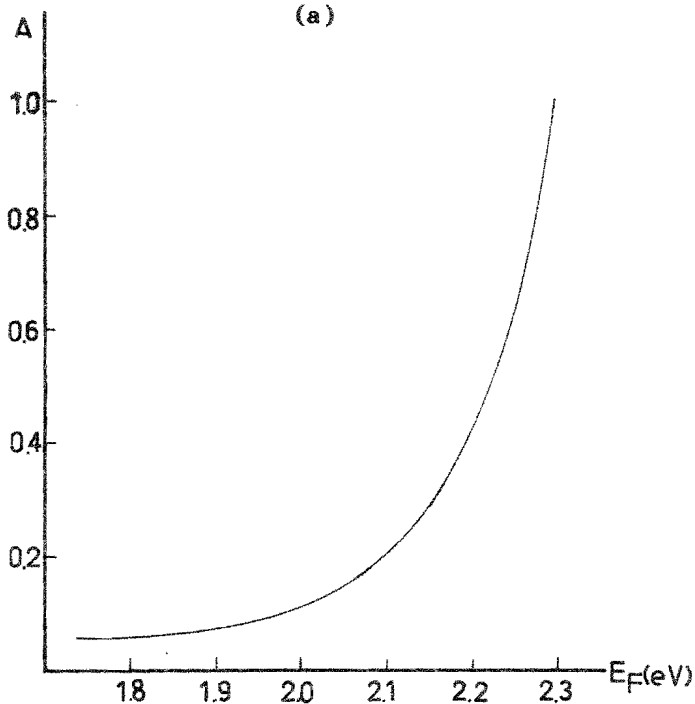
El espectrofotómetro tiene la capacidad de trabajar -- en el intervalo de 1700 Å hasta 26000 Å. Sin embargo, considerando que la aplicación más inmediata de los resultados de este estudio será en celdas solares de $\text{CdS-Cu}_x\text{S}$, solamente se utilizó en el intervalo del visible de 3400 a 7000 Å que coincide con el intervalo en el cual el espectro solar tiene una mayor emisión de energía⁽¹⁵⁾. La luz provenía de una lámpara de Tungsteno que al pasar por un monocromador, que utiliza -- un prisma como elemento dispersor, proporciona un haz monocromático con una incertidumbre de $\pm 15 \text{ Å}$. La variación de la longitud de onda de la luz incidente sobre la muestra se efectúa de manera automática. La respuesta es amplificada por medio de un tubo fotomultiplicador. Un ejemplo de las curvas obtenidas se muestra en la figura II.1.5, para la muestra de $T_s=50 \text{ C}$.

Como ya se explicó, las curvas de transmisión son adecuadas para el cálculo del coeficiente de absorción, en función de la energía del fotón incidente, por medio de

$$T = e^{-\alpha d} \quad , \quad (\text{II.1.33})$$



(a)



(b)

Fig.II.1.5. Curvas de transmisión (a) y de absorción (b) para la muestra de $T_s = 50$ C.

donde d es el grueso de la película.

Si se toman valores de T a diferentes longitudes de onda λ , se puede calcular el coeficiente de absorción y el cuadrado del mismo; de la relación:

$$\alpha = - \frac{\ln T}{d} \quad (\text{II.1.34})$$

Tomando en consideración que el índice de refracción para el Sulfuro de Cadmio es $\bar{n}=2.506^{(16)}$, se tiene que la reflexión es un 17% de la intensidad incidente, calculada mediante la ecuación II.1.16. Lo cual repercute en el valor del coeficiente de absorción. Sin embargo, no se altera la forma general de la curva de α^2 vs. λ , y tampoco afecta a las medidas de la longitud de onda, lo que indica que el valor de E_g será el mismo que si se utiliza la ecuación II.1.15.

Las medidas de absorción y transmisión se realizaron para una muestra de cada uno de los grupos de Ts diferentes, i.e. Ts= 50, 100, 150, 200 y 240 C, respectivamente.

En la figura II.1.6, se muestran las curvas de absorción; mientras que en la figura II.1.7 se muestran las gráficas de α^2 vs. λ , para las cinco muestras analizadas.

La dependencia de α con la magnitud del ancho de la banda de energías prohibidas, E_g , es del tipo $\alpha^2(E_g)$, en una región del orden de 100 Å alrededor del valor de $\lambda_g(E_g)$. Lo que concuerda aceptablemente con la ecuación II.1.28, $\alpha = C(h\nu - E_g)^{1/2}$. De las curvas de α^2 vs. λ se obtiene el valor de E_g óptico, para cada muestra. Los resultados se

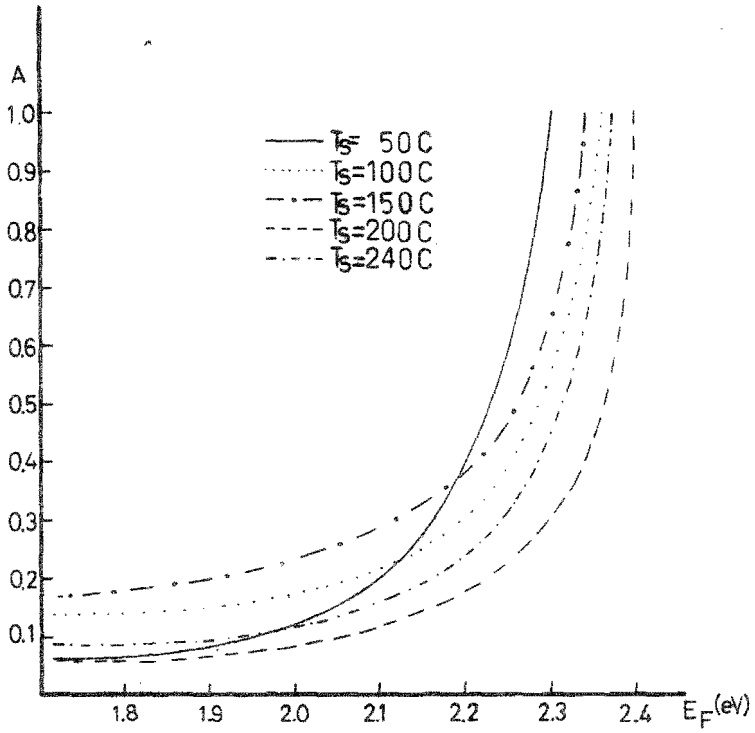


Fig.II.1.6. Curvas de absorción en función de la energía de fotón.

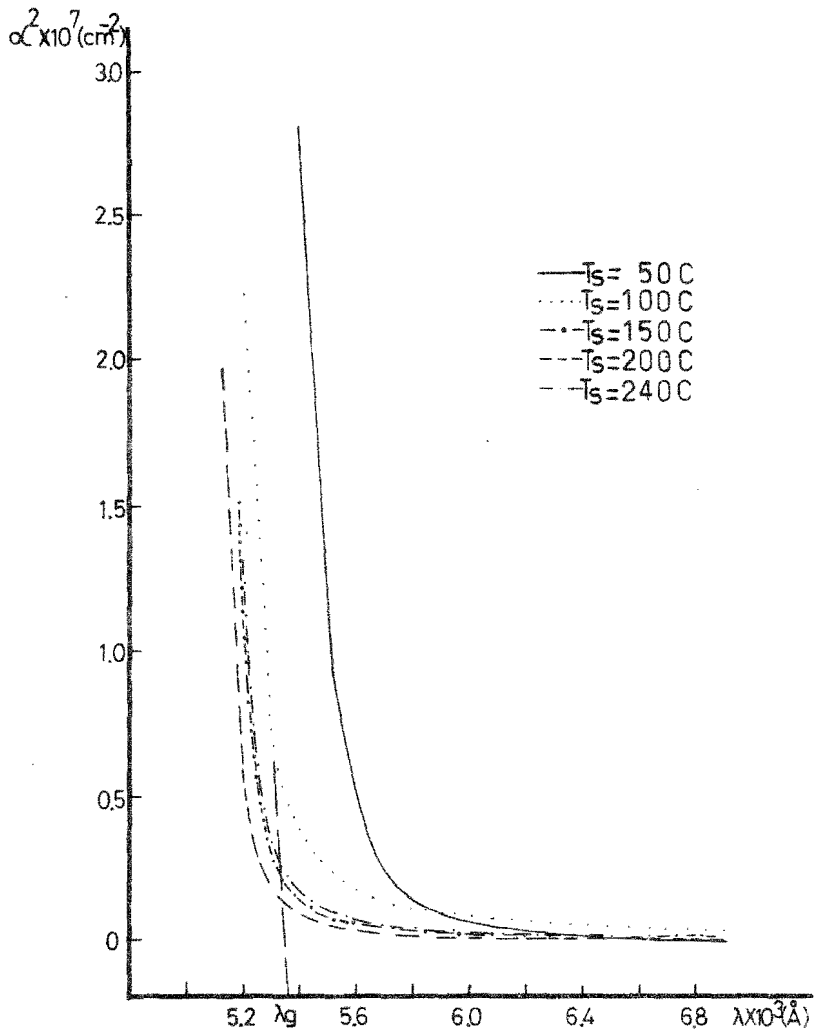


Fig.II.1.7. Curvas de α^2 vs. λ . Se muestra la proyección de la sección recta en la curva de la muestra de $T_s=100 \text{ C}$ para obtener la energía del ancho de la banda de energías prohibidas.

muestran en la Tabla II.1.1.

Ahora bien, se sabe que en un semiconductor dado, el valor de E_g debe ser una constante, i.e. un valor intrínseco al material. Sin embargo en este caso, de la figura II.1.7 se puede notar una cierta dispersión en las curvas de α^2 vs. λ , al igual que en las curvas de la figura II.1.6. se tiene un desplazamiento relativo entre ellas.

Tabla II.1.1.

Valores de E_g y λ_g en función de T_s .

T_s (C)	50	100	150	200	240
λ_g (Å)	5580	5360	5340	5230	5300
E_g (eV)	2.22	2.31	2.32	2.38	2.34

El valor promedio que se obtiene para el ancho de la banda de energías prohibidas (para las cinco muestras) es de $E_g = 2.32$ eV., teniéndose una dispersión del 4%. Sin embargo, considerando los errores introducidos en las medidas del grueso de las películas (11%), que vienen de los errores en el cálculo de la geometría de las películas (4%) y de la masa de las mismas (7%); así como la incertidumbre en las longitudes de onda (± 50 Å), se puede observar que el valor de E_g está dentro de los límites del error teórico. El valor de E_g obtenido por medios termoeléctricos es de 2.4 eV.⁽¹⁷⁾ Esta diferencia en valores está dentro del error experimental.

En la literatura⁽⁷⁾ se reporta que en películas obtenidas en condiciones similares, se tiene que la estructura --

crystalina es hexagonal compacta y que la dirección del eje c es perpendicular a la superficie. Si se toma esto en consideración, se puede inferir que la absorción en esta dirección es lo más semejante posible a un material monocristalino que se analice en condiciones similares. Es decir, a un monocristal de CdS en el cual se analiza la absorción en la dirección perpendicular a los planos (0 0 0 1).

Por otro lado, la forma de las curvas α^2 vs. λ indican que las transiciones son entre bandas y de manera directa, descartándose las indirectas. Por lo cual, se tiene que en las longitudes de onda utilizadas el efecto de la absorción intrínseca es la de mayor contribución. Esto era de esperarse, ya que se ha observado que en celdas solares de CdS-Cu_xS⁽¹⁸⁾, se tiene que la fotorrespuesta, i.e. la dependencia de la corriente a corto circuito (Isc) con la longitud de onda de la luz incidente, presenta un máximo en el valor de $\lambda = 4965 \text{ \AA}$, que representa un valor de $E_g = 2.49 \text{ eV}$. Esto sucede cuando la celda se ilumina por cualquiera de los dos materiales. Es decir que la absorción del CdS a esa longitud de onda es determinante.

II.2.- Conductividad Eléctrica.

En base a los fenómenos de transporte se pueden comprender los procesos microscópicos que relacionan gradientes eléctricos y térmicos con el flujo de corrientes eléctricas y térmicas en un material; esto es, con los procesos macroscópicos⁽¹⁹⁾. El análisis teórico, junto con los resultados experimentales, permiten determinar valores numéricos de los parámetros microscópicos del material.

En esta sección se analizarán los fenómenos involucrados en el proceso de conducción eléctrica debido a la aplicación de un campo eléctrico externo. Teniendo en cuenta que el material a estudiar está en forma de película delgada policristalina, se tienen que introducir además de los principios generales, los efectos de las superficies de las películas, - las fronteras de grano y la posible dispersión de los portadores de carga. También se debe de considerar la anisotropía de las superficies isoenergéticas en la zona de Brillouin.

Cuando se estudia el movimiento del electrón en el campo periódico del sólido cristalino, su espectro energético está formado por bandas de energías permitidas, continuas, y por bandas de energías prohibidas. El movimiento del electrón en el cristal se describe por un paquete de ondas compuesto - por funciones de Bloch⁽¹⁰⁾, (vease sección II.1).

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\vec{r}) = u_{\mathbf{k}}(\vec{r}) \exp(i \mathbf{k} \cdot \vec{r}) \quad , \quad (\text{II.2.1})$$

el cual se caracteriza por la velocidad de grupo $v_g = \frac{d\omega}{dk}$.

Así la velocidad media del electrón en el cristal será:

$$\bar{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad , \quad (\text{II.2.2})$$

donde $E(\mathbf{k})$ es la energía del electrón.

Considerando que sobre el electrón actúa una fuerza \bar{F} , entonces adquiere una aceleración dada por: (14)

$$a_i = \frac{\partial^2 E}{\partial p_i^2} \delta_i + \sum_j \frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} \delta_j \quad , \quad (\text{II.2.3})$$

con $i, j = 1, 2, 3$, alternadamente. De la expresión anterior se observa que \bar{a} no coincide en dirección con \bar{F} .

El conjunto de magnitudes:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial p_i \partial p_j} = \frac{1}{m_{ij}^*} \quad , \quad (\text{II.2.4})$$

se llama tensor de masa efectiva inversa. Este tensor es simétrico respecto a la diagonal principal, i.e. $m_{ij}^{*-1} = m_{ji}^{*-1}$, por lo cual escogiendo de manera adecuada el sistema de coordenadas, el tensor se puede diagonalizar:

$$\|m_{ij}^{*-1}\| = \begin{bmatrix} m_{11}^{*-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{22}^{*-1} & 0 \\ 0 & 0 & m_{33}^{*-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_1^{*-1} & 0 & 0 \\ 0 & m_{22}^{*-1} & 0 \\ 0 & 0 & m_3^{*-1} \end{bmatrix} \quad . (\text{II.2.5})$$

La variación de la energía del electrón respecto de

\bar{k} es pequeña, por lo cual se puede desarrollar en una serie de Taylor alrededor de \bar{k}_0 :

$$E(\bar{k}) = E(\bar{k}_0) + \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial k_i} \right)_{\bar{k}_0} (k_i - k_{0i}) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right)_{\bar{k}_0} (k_i - k_{0i})(k_j - k_{0j}). \quad (\text{II.2.6})$$

Si \bar{k}_0 corresponde al extremo de energía en la banda y considerando (II.2.5), queda:

$$E(\bar{k}) = E(\bar{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_1^*} (k_1 - k_{01})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_2^*} (k_2 - k_{02})^2 + \frac{\hbar^2}{2m_3^*} (k_3 - k_{03})^2 \quad (\text{II.2.7})$$

lo que indica que las superficies de energía constante en el espacio \bar{k} son elipsoides. Si la simetría del cristal es tal que dos de los ejes principales del tensor son físicamente equivalentes, por ejemplo 1 y 2, entonces $m_1^* = m_2^*$ y, $a_1 = a_2$, por lo cual:

$$E(\bar{k}) = E(\bar{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2m_1^*} \left\{ (k_1 - k_{01})^2 + (k_2 - k_{02})^2 \right\} + \frac{\hbar^2}{2m_3^*} (k_3 - k_{03})^2. \quad (\text{II.2.8})$$

En esta situación el cálculo de la densidad de estados para la banda de conducción, resulta ser:

$$N(E) = 4\pi \left(\frac{2}{\hbar^2} \right)^{3/2} (m_1^* m_3^*)^{1/2} (E - E_c)^{1/2}, \quad (\text{II.2.9})$$

tomando $k_{01} = k_{02} = k_{03} = 0$ en el fondo de la banda.

Considérese un semiconductor tipo-n, no degenerado, i.e. se cumple $(F - E_c)/k_b T < -1$, con F la energía de Fermi,

por lo cual los portadores de carga obedecen aproximadamente la función de distribución de Maxwell-Boltzmann; se tiene entonces que la concentración de electrones en equilibrio en la banda de conducción, viene dada por: (11)

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} N(E) f_0(E) dE = 4\pi \left(\frac{2}{h^2} \right)^{3/2} (m_1^* m_3^*)^{1/2} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{-\frac{E - E_c}{k_B T}} dE \quad (II.2.10)$$

Si ahora se aplica un campo eléctrico externo, el movimiento de los portadores de carga en el cristal será dirigido y los fenómenos que se ocasionan se llaman de transporte. En esta situación el sistema de portadores se describe por una función de distribución en desequilibrio f . Ahora bien, para encontrar la concentración de electrones en desequilibrio, se debe de conocer la forma de f , y esto se puede lograr por medio de la ecuación de transporte de Boltzmann. (19)

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -(\bar{v} \cdot \nabla_{\bar{r}} f) - \frac{1}{h} (\bar{E} \cdot \nabla_{\bar{k}} f) + \int_{V_B} W(\bar{k}, \bar{k}') [f(\bar{k}') - f(\bar{k})] \frac{d\bar{z}_k}{4\pi^3} \quad (II.2.11)$$

El primer sumando del miembro derecho, representa la variación en la concentración de electrones en un elemento $d\bar{z}_r$ del espacio ordinario, en un tiempo dt . Esta variación se debe a la difusión de los electrones en el material. El segundo sumando representa la variación en el número de electrones en un elemento $d\bar{z}_k$ del espacio \bar{k} , en un tiempo dt . Esta variación se debe al arrastre provocado por la presencia del campo - - -

eléctrico. El último sumando representa la variación en la concentración de electrones en un elemento dV del espacio fase, en un tiempo dt . Esta última variación se debe a los procesos de dispersión (colisiones) que experimentan los portadores de carga en su movimiento dentro del sólido. $W(k, k')$ es la probabilidad de transición del estado \bar{k} al estado \bar{k}' .

Si se considera que las perturbaciones son constantes, se llega a un estado estacionario, i.e. $(\partial f / \partial t) = 0$, por lo cual:

$$(\bar{v} \cdot \nabla_{\bar{r}} f) + \frac{1}{\hbar} (\bar{\mathcal{E}} \cdot \nabla_{\bar{k}} f) = \int_{V_0} W(\bar{k}, \bar{k}') [f(\bar{k}') - f(\bar{k})] \frac{d\bar{k}'}{4\pi^3}. \quad (\text{II.2.12})$$

Por otro lado, si los procesos de dispersión dan lugar a una distribución aleatoria de las velocidades. Estos procesos se pueden caracterizar mediante el tiempo de relajación (τ), que se define como el intervalo de tiempo durante el cual en el sistema existe una distribución de portadores de carga fuera de equilibrio, después de interrumpir la acción de los campos externos.

Es claro que si al tiempo t , sobre el sistema descrito por f , dejan de actuar las perturbaciones externas, el término del campo en (II.2.11) tiende a cero. Además debido a las colisiones, el sistema pasa al estado de equilibrio, modificándose la distribución, quedando:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_c. \quad (\text{II.2.13})$$

En este caso, la desviación de la función de distribución de los portadores de carga respecto de la de equilibrio f_0 , puede ser pequeña. Y se puede suponer que la velocidad de variación de f , debida a las colisiones es proporcional a la magnitud de la desviación ($f - f_0$), por lo cual:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad , (II.2.14)$$

y la expresión (II.2.12) se reduce a:

$$(\bar{v} \cdot \nabla_{\bar{r}} f) + \frac{1}{\hbar} (\bar{F} \cdot \nabla_{\bar{k}} f) = - \frac{f - f_0}{\tau} \quad . (II.2.15)$$

Volviendo a la situación de estado estacionario, si en la expresión (II.2.8), definimos: $\alpha_s = \frac{m}{m_1^*}$, $\alpha_p = \frac{m}{m_3^*}$ se tiene:

$$E(\bar{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} [\alpha_s (k_1^2 + k_2^2) + \alpha_p k_3^2] \quad , (II.2.16)$$

donde \bar{k} es el vector de onda relativo al fondo de la banda de conducción, donde $\bar{k}_0 = \bar{0}$ y m es la masa del electrón libre. La situación que se analiza corresponde precisamente al modelo utilizado en el análisis de la conductividad eléctrica en una película delgada de semiconductor, donde las superficies de la misma se describen por la ecuaciones⁽²⁰⁾; (Fig. II.2.1)

$$X_3 = 2d \quad ; \quad X_3 = 0 \quad . (II.2.17)$$

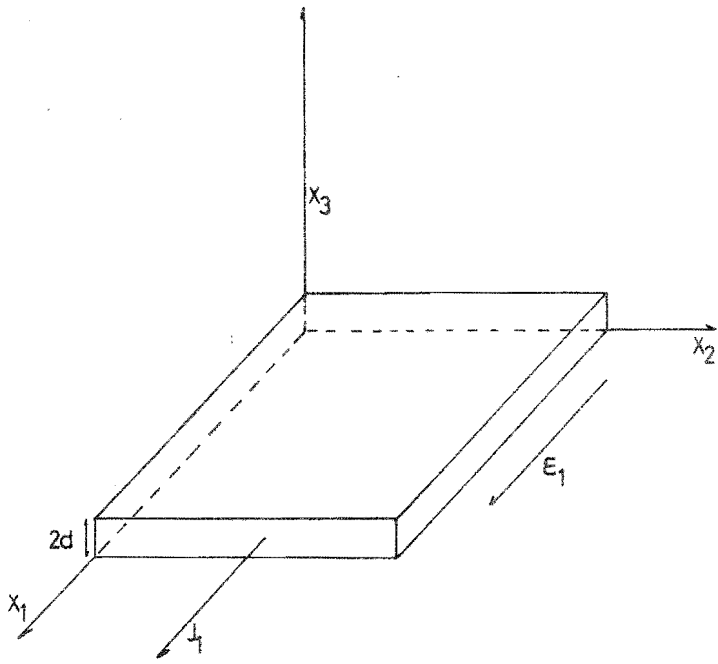


Fig.II.2.1. Modelo para el análisis de la conductividad eléctrica en una película delgada de semiconductor.

Bajo la acción del campo $\vec{E} = (E_1, 0, 0)$ los electrones son acelerados. Suponiendo que en este caso la función de distribución se puede escribir como $f = f_0 + f_1(\vec{k}, \vec{r})$, entonces la ecuación (II.2.15) se reduce a:

$$v_3 \frac{\partial f_1}{\partial v_3} - \frac{eE_1}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial k_1} = -\frac{f_1}{\tau} \quad , \quad (\text{II.2.18})$$

donde f_1 es la desviación del estado de equilibrio.

Ahora bien, como las superficies de energía constante son elipsoides, entonces para poder resolver el problema - hay que obtener superficies esféricas mediante la siguiente transformación⁽²¹⁾:

$$w_i = \alpha_i^{1/2} k_i \quad ; \quad u_i = \alpha_i^{-1/2} v_i \quad (\text{II.2.19})$$

$$y_i = \alpha_i^{-1/2} x_i \quad ; \quad E_i = \alpha_i^{1/2} \epsilon_i \quad ; \quad i=1,2,3$$

donde $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_s$ y $\alpha_3 = \alpha_p$. Pero como el jacobiano de la transformación es unitario, entonces f se transforma en sí misma quedando una ecuación igual para las nuevas variables:

$$u_3 \frac{\partial f_1}{\partial u_3} - \frac{eE}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial w_1} = -\frac{f_1}{\tau} \quad . \quad (\text{II.2.20})$$

En el espacio \vec{w} , las superficies isoenergéticas vienen dadas por:

$$E = \frac{\hbar^2 w^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (w_1^2 + w_2^2 + w_3^2) \quad . \quad (\text{II.2.21})$$

La solución general de (II.2.20), es:

$$f_1 = \frac{e \varepsilon_1 \bar{z}}{\hbar} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \omega_1} \right) \left[1 + F(\bar{\omega}) \exp\left(-\frac{y_3}{2u_3}\right) \right]. \quad (\text{II.2.22})$$

Donde $F(\bar{\omega})$ es una función que depende de las condiciones a la frontera, y del tipo de dispersión que sufren los portadores en la superficie.

Suponiendo que las dispersiones en las superficies son puramente difusivas, entonces (II.2.22), queda :

$$f_1(\bar{\omega}, y_3) = \begin{cases} \frac{e \varepsilon_1 \bar{z}}{\hbar} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \omega_1} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{y_3}{2u_3}\right) \right] & \text{para } \omega_3 > 0 \\ \frac{e \varepsilon_1 \bar{z}}{\hbar} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \omega_1} \right) \left[1 - \exp\left(\frac{2d' - y_3}{2u_3}\right) \right] & \text{para } \omega_3 < 0 \end{cases} \quad (\text{II.2.23})$$

donde d' es la mitad del grueso de la película después de la transformación.

Conociendo la forma de f_1 , se puede calcular la densidad de corriente en el espacio real:

$$J = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{v_D} v_1 f_1 d\bar{\omega}_E \quad (\text{II.2.24})$$

Entonces se tiene en este caso:

$$J = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int_{v_D} \bar{z} \left(\frac{\partial f_0}{\partial \omega_1} \right) v_1 \varepsilon_1 d\bar{\omega}_E = \sigma \varepsilon_1 \quad (\text{II.2.25})$$

donde

$$C = \begin{cases} \left[\exp\left(-\frac{y_3}{z u_3}\right) \right] \\ \left[1 - \exp\left(\frac{2d - y_3}{z u_3}\right) \right] \end{cases}$$

Si se compara (II.2.25) con la ecuación macroscópica:

$$\bar{J} = \bar{\sigma} \bar{E} \quad , \quad (\text{II.2.26})$$

donde $\bar{\sigma}$ es la conductividad eléctrica.

Se tiene que existe una dependencia exponencial de $\bar{\sigma}$ con el recíproco de la temperatura, a través de f_0 .

Por otro lado, se sabe que en un semiconductor también se cumple⁽²²⁾:

$$\bar{J} = ne\bar{v} \quad , \quad (\text{II.2.27})$$

donde n es la concentración de portadores, e es la carga y \bar{v} la velocidad de arrastre del portador, la cual es proporcional a la energía extra adquirida por el portador entre colisiones. Cuando se aplica un campo externo, se tiene que⁽²²⁾

$$\bar{v} = \frac{eVz}{(2E/\partial v)} \bar{E} \quad , \quad (\text{II.2.28})$$

donde V es la magnitud de la velocidad con la que el electrón se mueve a través de \bar{E} en un tiempo z .

Por lo cual, de (II.2.27) y (II.2.28) se obtiene:

$$\bar{J} = \frac{ne^2 v_z}{(\partial E / \partial v)} \bar{E} = \frac{ne^2 \tau}{m_n^*} \bar{E} = \sigma \bar{E} \quad , \quad (II.2.29)$$

suponiendo un semiconductor con superficies isoenergéticas -- esféricas. La conductividad eléctrica se puede expresar como:

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau}{m_n^*} = ne \mu_e \quad , \quad (II.2.30)$$

por lo cual:

$$\mu_e = \frac{|e| \tau}{m_n^*} \quad . \quad (II.2.31)$$

donde m_n es la masa efectiva del electrón y μ_e es la movilidad del portador, que se define como el incremento en la velocidad de arrastre por unidad de campo eléctrico. Esta movilidad es función del tiempo de relajación que a su vez depende de los fenómenos de dispersión a que están sujetos los portadores de carga. Es importante señalar el efecto producido por los procesos de dispersión más relevantes.⁽²³⁾ En el caso de dispersión por defectos puntuales de la red y por impurezas ionizadas, la movilidad depende de la temperatura en la forma $\mu \propto T^{3/2}$. Mientras que para la dispersión por la red, i.e. -- por colisiones fonón-electrón, se tiene una dependencia del tipo $\mu \propto T^{-3/2}$.

Se puede observar de las expresiones (II.2.10), -- (II.2.24) y (II.2.30), que la conductividad eléctrica tiene -- varios tipos de dependencia con la temperatura. Por un lado $n \propto \exp(-\frac{E_g}{kT})$ y por otro $\mu = \mu(T)$, que variará según el meca

$n \propto \exp(-\frac{E}{kT})$ y por otro $\mu = \mu(T)$, que variará según el mecanismo de dispersión que se considere. En el caso de un semiconductor extrínseco se tienen varias contribuciones a la concentración de portadores libres n , i.e. excitación intrínseca, ionización de impurezas y excitación de los centros de captura. Estos mecanismos se llevan a cabo a diferentes intervalos de temperatura, dependiendo de las energías de activación correspondientes.

Por otro lado, cuando se calculan las propiedades macroscópicas de transporte en un material, en el cual se tienen varios mecanismos de dispersión y de activación de portadores, se sugiere que la resistividad resultante es la suma de las resistividades debidas a cada mecanismo separadamente. Ya que la resistividad es proporcional a la probabilidad de transición, si existen varios procesos de dispersión y activación alternativos, y que uno de ellos sea dominante, sus probabilidades deben ser aditivas, por lo cual⁽²³⁾:

$$\mathcal{S} \gg \mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2 + \dots + \mathcal{S}_n \quad . \quad (\text{II.2.32})$$

la igualdad se cumple cuando la misma función f es solución a la ecuación de Boltzmann en cada caso. Esta relación se conoce como la regla de Matthiessen.

Ahora bien, en este caso la película que se estudiará es policristalina y, por lo tanto, las propiedades observables macroscópicamente son el resultado del promedio en muchos

cristalitos. De hecho, las fronteras de grano tendrán el efecto de barreras de potencial sobre los fenómenos de conducción.

Tomando la resistividad total como la suma de las resistividades debidas a una barrera ξ_b en serie con un cristalito ξ_c , se tiene⁽²⁴⁾:

$$\xi = \xi_b + \xi_c \quad . \quad (II.2.34)$$

Suponiendo que $\xi_b \gg \xi_c$ entonces, la relación de corriente contra voltaje de la barrera, será:

$$j = M_n e^{-\frac{e\phi}{k_0T}} \left[e^{\frac{e\Delta V_b}{k_0T}} - 1 \right] \quad , \quad (II.2.35)$$

donde j es la densidad de corriente, e es la carga electrónica, n la concentración de portadores mayoritarios en los cristalitos, ϕ la altura del potencial de las barreras referida al fondo de la banda de conducción, ΔV_b es la caída de voltaje a través de la barrera, y M es una constante que depende de la naturaleza específica de las barreras.

Considerando que la caída de voltaje a través de una barrera es pequeña comparada con k_0T/e , entonces:

$$j = M_n \exp\left(-\frac{e\phi}{k_0T}\right) \left(\frac{e\Delta V_b}{k_0T}\right) \quad . \quad (II.2.36)$$

Si hay N cristalitos conectados en serie, entonces ΔV_b se relaciona con la caída de voltaje total a través de la

película (V), por:

$$\Delta V_b = \frac{V}{N} = \frac{V}{n_1 L}, \quad (\text{II.2.37})$$

dónde n_1 es el número de cristalitos por unidad de longitud y L es la longitud total de la película en la dirección del flujo de corriente, por lo cual:

$$j = M n \exp\left(-\frac{e\phi}{k_0 T}\right) \left(eV/n_1 L k_0 T\right). \quad (\text{II.2.38})$$

Haciendo uso de que $j = \sigma E$ y $E = \frac{V}{L}$, entonces se tiene que:

$$\sigma = n e \mu e^{-\frac{e\phi}{k_0 T}}, \quad (\text{II.2.39})$$

dónde μ se define como $\mu = M/n_1 k_0 T$.

El factor $\exp(-e\phi/k_0 T)$ en la expresión (II.2.39) proporciona la característica esencial de una barrera.

El espesor de la película es un parámetro importante que se debe de considerar cuando su magnitud es del orden de la longitud de difusión de los portadores mayoritarios, i.e. cuando es del orden de la distancia que viaja el portador antes que se recombine. En el CdS en películas obtenidas en condiciones similares a las que se tuvieron en la fabricación de las muestras para este trabajo, ⁽²⁵⁾ la longitud de difusión de los electrones es del orden de $0.1 \mu\text{m}$. Pero en este trabajo el espesor más pequeño fue de $1.75 \mu\text{m}$, por lo que se puede inferir - que las superficies de las películas no tendrán una influencia

determinante en el proceso de conducción eléctrica.

A continuación se hace la descripción del proceso experimental y de los resultados obtenidos en esta sección.

Primero, se hicieron medidas de resistividad eléctrica en la oscuridad y a 300 K. Para ésto, se deben aplicar -- contactos eléctricos sobre las películas de CdS.

La aplicación de contactos eléctricos sobre el material puede dar lugar a dos comportamientos: Ohmico y Rectificador. Un contacto óhmico se tiene cuando al aplicar una diferencia de potencial a través de la unión, no se introduce resistencia al flujo de corriente en ambos sentidos de polarización. Mientras que un contacto rectificador introduce una resistencia a la corriente en algun sentido, dependiendo de la polaridad del voltaje aplicado. Las causas que pueden provocar un contacto rectificador son: acoplamiento impropio de las -- funciones trabajo entre los materiales, la presencia de estados superficiales en el semiconductor, lo que produce una barrera superficial intrínseca, y, por último, la presencia de una capa delgada de un tercer material (por ejemplo un óxido) la cual puede causar barreras por alguna de las dos razones -- anteriores.

Para el CdS se ha observado que⁽²⁶⁾ materiales tales como Au, Cu, Pt, W, Zr, Al ó Pb proporcionan un contacto rectificador. En tanto que In y Ga, forman un contacto óhmico.

Para este trabajo se aplicaron contactos de Iodio -- que se comprobaron ser óhmicos. Las posibles razones para --

ésto son que el Tp tiene una función de trabajo menor que el CdS, y que se tiene una pequeña difusión de Indio en el CdS que proporciona impurezas donadoras. Esta difusión de Indio -- contrarresta la acción de la posible oxidación superficial -- del CdS, así como de los estados superficiales.

Para las medidas de resistividad eléctrica se siguió el método tradicional de cuatro electrodos. El dispositivo utilizado se muestra en la figura II.2.2.

Por medio de una fuente de voltaje d.c. Hewlett-Packard 6111A, se aplicó una diferencia de potencial V_a en los electrodos de los extremos. Se midió la caída de voltaje V_m a través de 1 cm de película por medio de un electrómetro --- Keithley 610C. la corriente eléctrica que se establece en la muestra se midió con un picoamperímetro Keithley 417. Los voltajes medidos están en el intervalo de millivolts hasta volts, dependiendo de la muestra. el voltaje aplicado se vario de tal manera que a través de las películas pasara una corriente I en el intervalo de 1×10^{-5} a 20×10^{-5} Amp. Las medidas se hicieron en forma pulsada para evitar que la muestra se calentara, lo que podría alterar los resultados.

En la tabla II.2.1. se muestran los resultados de las medidas de conductividad eléctrica en la obscuridad y a 300 K. Se hizo uso de la relación

$$\rho = \frac{V_m A}{I l} \quad , \quad (II.2.40)$$

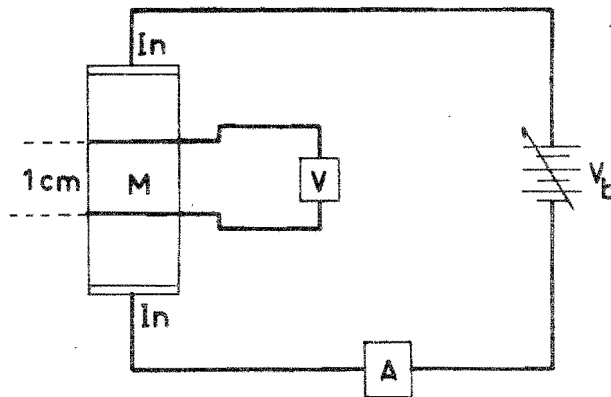


Fig.II.2.2. Dispositivo experimental para medidas de conductividad eléctrica de películas delgadas de CdS.

V .- Voltímetro.

A .- Amperímetro.

V_b .- Fuente de voltaje d.c.

M .- Muestra.

In .- Electrodo de Indio.

donde A es el area seccional de la película, l es la longitud entre los electrodos de medida, i.e. l=1 cm.

Tabla II.2.1.

Conductividad eléctrica en función de Ts.

Ts (C)	50	100	150	200	240
ρ ($\mu\text{-cm}$)	0.348	13.5	484	254	274
$\sigma \times 10^{-2}$ (cm^{-1})	287	7.39	0.20	0.39	0.36

La incertidumbre en las medidas de resistividad está en el intervalo de 3 a 9 %. Ya que se tomaron medidas en tres muestras de cada una de las Ts diferentes y en cada caso se tomaron 15 lecturas. Considerando la incertidumbre teórica que se tiene en las medidas del grueso de las películas (12%) y de los valores de la distancia entre los electrodos (2%), - así como en las escalas para las medidas de la corriente y del voltaje (3%), se puede observar que éste representa un error del orden del 11%, por lo cual las medidas de la resistividad eléctrica son confiables. (Fig. II.2.3.)

También se hicieron medidas de la conductividad eléctrica en función de la temperatura para muestras de cada una de las diferentes temperaturas Ts. Esto se hizo con la finalidad de observar la forma de la variación de σ con la temperatura, y así poder determinar que mecanismos existen - que controlen la conductividad, así como el intervalo de temperatura en el cual su influencia es determinante.

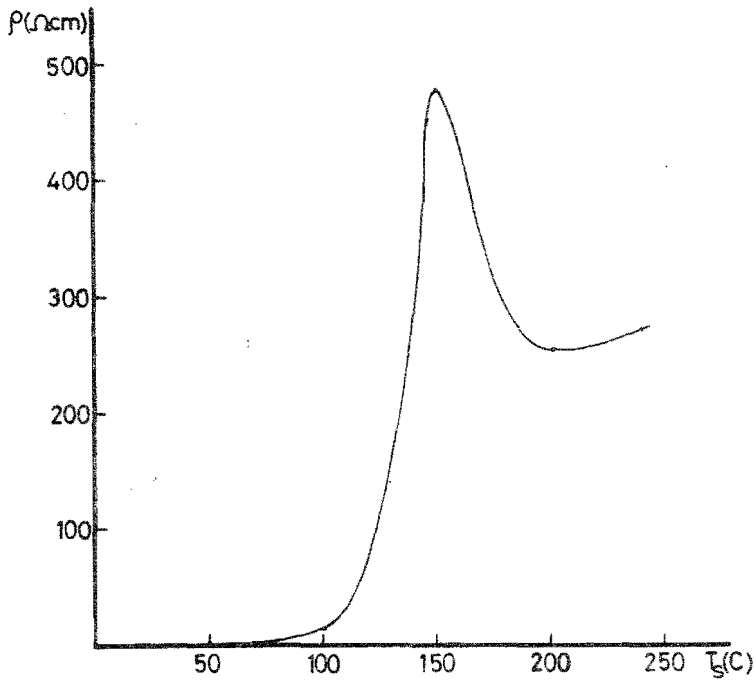


Fig.II.2.3. Gráfica de resistividad eléctrica en función de la temperatura del sustrato T_s .

Para estudiar la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura, se armó el dispositivo que se muestra en la figura II.2.4.

En este caso las muestras se colocaron dentro de un recipiente con una presión del orden de 2×10^{-2} torr. Las muestras se pusieron en contacto térmico con un sumidero de calor que se podía enfriar con nitrógeno líquido, consiguiéndose una variación en la temperatura en el intervalo de 120 a 273 K; medida con un termopar de Chromel-Alumel en contacto térmico con el sustrato de las muestras. La señal de voltaje V_t proporcionada por el termopar se mando al eje X de un graficador X-Y Hewlett-Packard 7047A. La precisión en las medidas de la temperatura tomando en consideración las precisiones del termopar (como se explica en el apéndice A.2) y el graficador, resultó ser del orden de $\pm 1\%$ en el intervalo de 120 a 273 K.

Por otro lado, de la figura II.2.4. se puede obtener la expresión que relaciona la variación de la resistencia de la muestra R_m , con la caída de voltaje V_{R_s} a través de la resistencia R_s y el voltaje aplicado V_b , tal expresión es:

$$R_m = R_s \left[\frac{V_b}{V_{R_s}} - 1 \right] \quad . \quad (\text{II.2.39})$$

Manteniendo fijos el valor de R_s con la década de resistencias General Radio 1433-X y, el valor de V_b con una fuente de voltaje Hewlett-Packard 6111A, se llenó el recipien

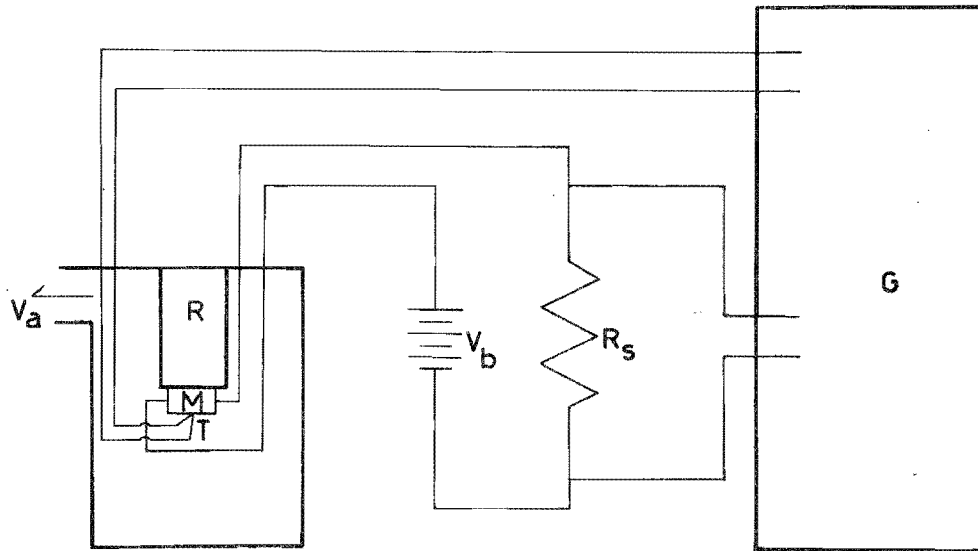


Fig.II.2.4. Dispositivo experimental para las medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura, en películas de CdS.

M.- Muestra

T.- Termopar

G.- Graficador

R.- Recipiente para nitrógeno líquido.

V_a.- Vacío

V_b.- Fuente de voltaje

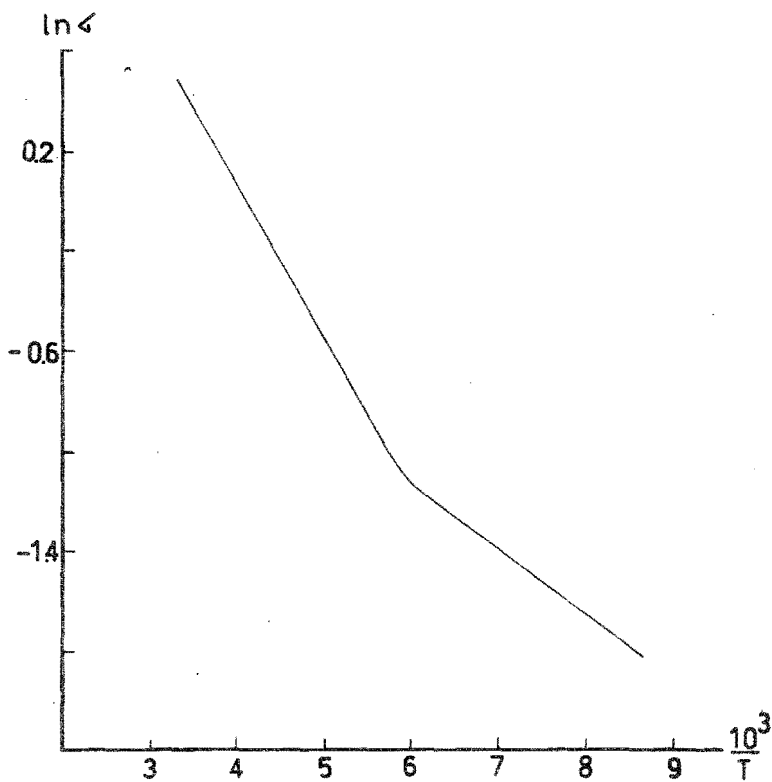
R_s.- Resistencia patrón

te R con nitrógeno líquido. La variación en la caída de voltaje a través de R_s , se midió en el eje Y del graficador y se obtuvieron gráficas de V_{R_s} vs. V_t . Haciendo las conversiones de voltaje del termopar a grados Kelvin y del voltaje en R_s a valores de R_m , se calcularon valores de la conductividad eléctrica para diferentes valores de la temperatura en el intervalo de 120 a 273 K. Como resultado se obtuvieron gráficas de $\ln \sigma$ vs. $(10^3/T)$, como las que se muestran en la figura II.2.5.

Se debe aclarar que para cada una de las muestras analizadas se hicieron ciclajes de enfriamiento y calentamiento, observándose que no había cambios en la forma de las curvas obtenidas, i.e. la forma general de las curvas se conservó.

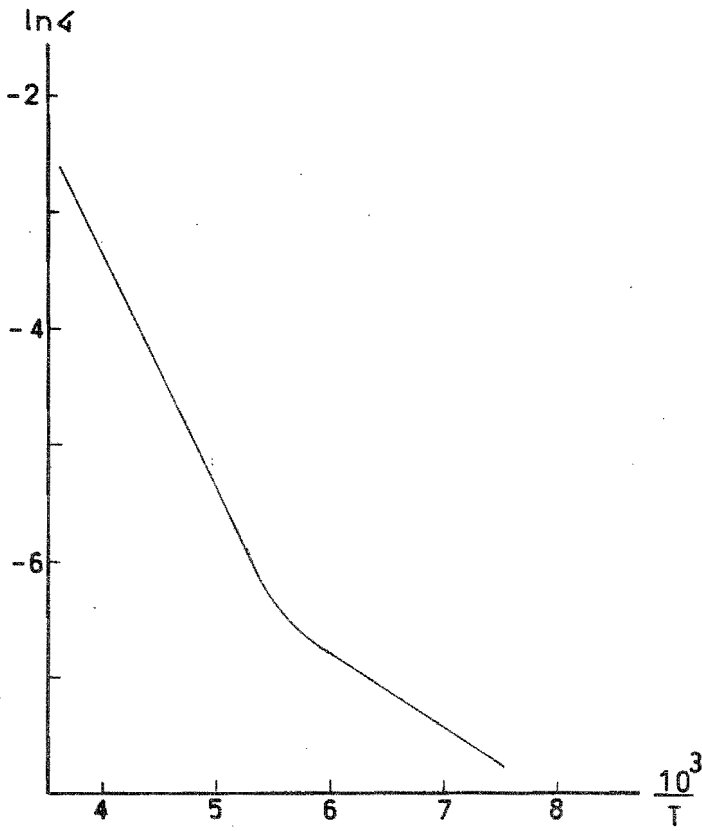
La precisión en las medidas de la conductividad varía según el intervalo de temperatura, es decir, la incertidumbre a temperaturas del orden de 273 K fue de 4%. Mientras que a temperaturas del orden de 130 K la incertidumbre relativa no fue mayor al 7%, y se obtiene al tomar el cociente entre el valor de la dispersión que existe entre las diferentes curvas al valor de la conductividad promedio.

De la figura II.2.5 se puede observar que existe una dependencia exponencial de la conductividad con el recíproco de la temperatura. Esta dependencia de manera general tiene el comportamiento establecido por la ecuación (II.2.26). También en la misma figura se puede observar que todas las gráficas muestran dos pendientes, ésto es debido a que el fenómeno de conducción eléctrica es controlado por dos mecanismos



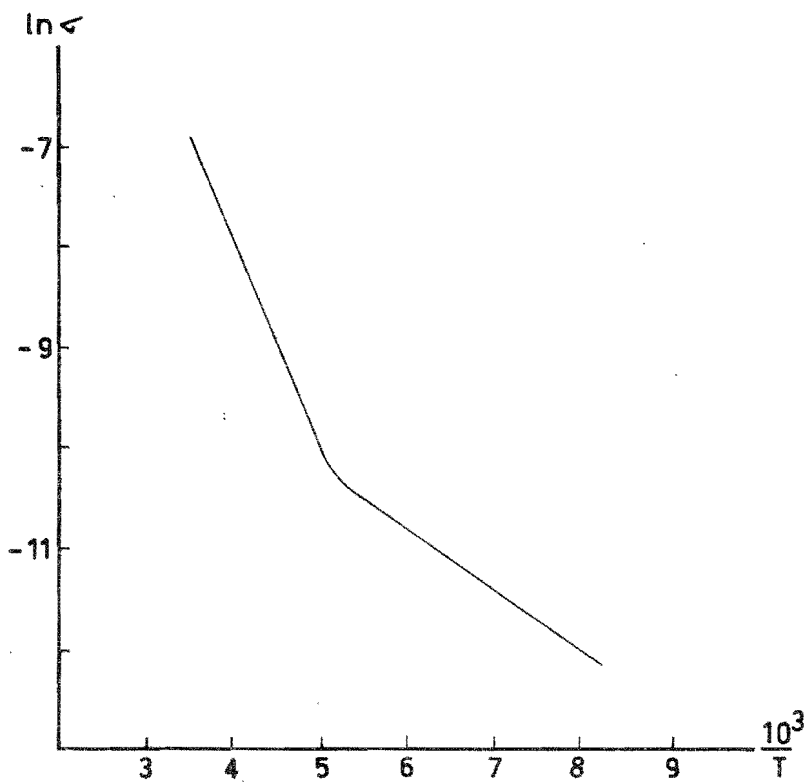
(a)

Fig. II.2.5. Gráfica de $\ln \epsilon$ vs. $(10^3/T)$. (a) Para la muestra de $T_s = 50$ C. Se pueden observar las dos pendientes en la curva



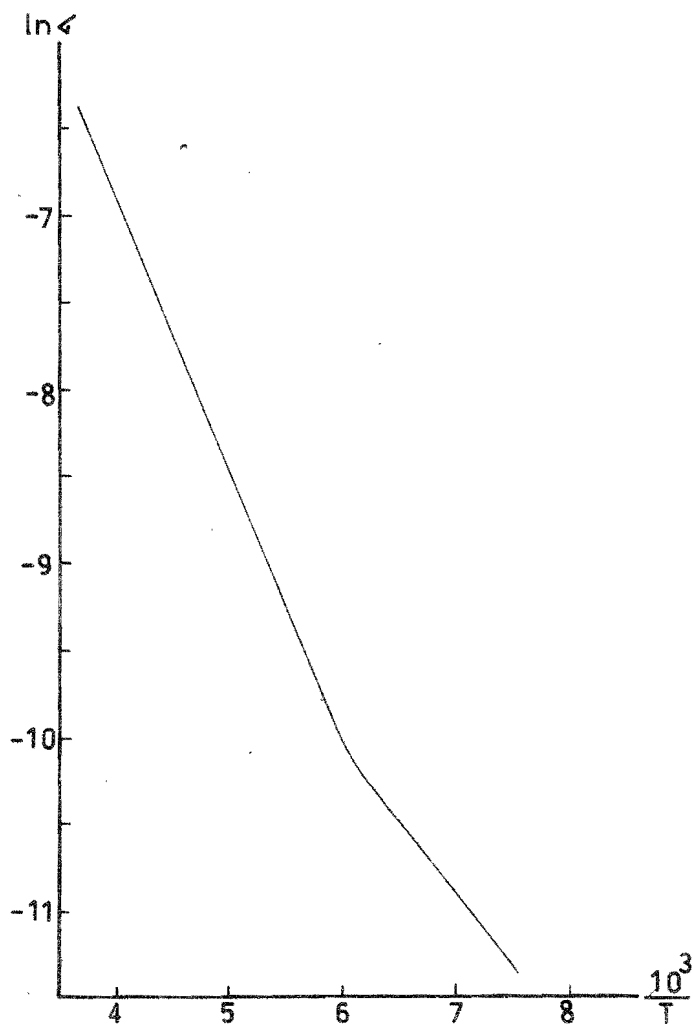
(b)

Fig. 11.2.5. Gráfica de $\ln \sigma''$ vs. $(10^3/T)$. (b) Para la muestra de $T_s = 100$ C.



(c)

Fig.II.2.5. Gráfica de $\ln \sigma$ vs. $(10^3/T)$. (c) Para la muestra de $T_s = 150$ C.



(d)

Fig. II.2.5. Gráfica de $\ln \dot{\gamma}$ vs. $(10^3/T)$. (d) Para la muestra de $T_s = 200$ C.

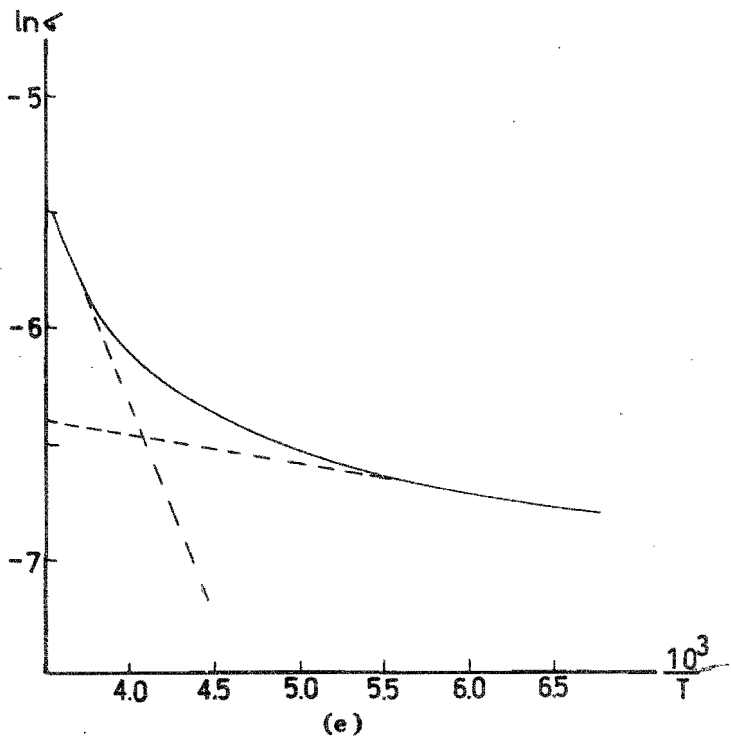


Fig.II.2.5. Gráfica de $\ln \sigma$ vs. $(10^3/T)$. (e) Para la muestra de $T_s = 240$ C.

Tabla II.2.2.

Se muestran los valores de σ_b y σ_i , así como los valores de las energías de activación ΔE_b y ΔE_i , para muestras de cada una de las T_s diferentes.

T_s (C)	50	100	150	200	240
σ_b ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	10.1	4.13	2.02	0.587	0.606
ΔE_b (eV)	0.131	0.117	0.139	0.137	0.125
σ_i ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	1.75	0.030	0.002	0.010	0.002
ΔE_i (eV)	0.059	0.050	0.055	0.070	0.046

$$\overline{\Delta E_b} = 0.13 \text{ eV.}$$

$$\overline{\Delta E_i} = 0.057 \text{ eV.}$$

principalmente.

Para averiguar cuales son estos mecanismos, considérese un semiconductor intrínseco. Si la energía del estado normal del electrón es menor por E_g que la energía en el estado de conducción, entonces la concentración de electrones n está dada por (11)

$$n = C \exp\left[-\frac{E_g}{2k_0T}\right], \quad (\text{II.2.40})$$

donde C es una función de la temperatura, i.e. $C \propto T^{3/2}$.

Pero como la movilidad del portador varía con la temperatura como:

$$\mu = AT^{-p}, \quad (\text{II.2.41})$$

donde p depende del mecanismo de dispersión que se considere, entonces la conductividad dada por la expresión (II.2.30) se puede expresar como:

$$\sigma_i = BT^{\left(\frac{3}{2}-p\right)} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0T}\right), \quad (\text{II.2.42})$$

si se considera que $E_g \gg T$, entonces el factor exponencial - varía mucho más rápidamente con T , que el factor $T^{\left(\frac{3}{2}-p\right)}$.

Por lo cual:

$$\sigma_i = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_g}{2k_0T}\right], \quad (\text{II.2.43})$$

En el presente trabajo está justificada ésta consideración si se toma en cuenta que para el CdS se tiene que $E_g = 2.4$ eV - mientras que $k_0T = 0.025$ eV a temperatura de 300 K.

Suponiendo ahora un semiconductor tipo-n, la contri-
bución a la concentración de portadores libres debida a los -
átomos donadores, cuyos electrones de valencia tienen una ener-
gía menor por ΔE_i que la energía en el estado de conducción, -
viene dada por:

$$n_i = C_i \exp\left[-\frac{\Delta E_i}{2k_0T}\right], \quad (\text{II.2.44})$$

De las expresiones II.2.40 y II.2.44, se tiene que -
la concentración de electrones en conducción es la suma de las
dos contribuciones, entonces la conductividad eléctrica viene
dada por:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\frac{E_g}{2k_0T}\right] + \sigma_i \exp\left[-\frac{\Delta E_i}{2k_0T}\right]. \quad (\text{II.2.45})$$

Si se hace la gráfica de $\ln \sigma$ vs. T^{-1} , se obtiene -
una curva como la que se muestra en la figura II.2.6, en la
que la línea 1 representa el primer término y la línea 2 el -
segundo. La pendiente de cada línea proporciona la energía -
de activación de los electrones, i.e. E_g para la intrínseca y
 ΔE_i para impurezas.

Por otro lado, tomando en consideración que el valor
de E_g para el CdS es de 2.4 (17) eV y, el intervalo de tempe--

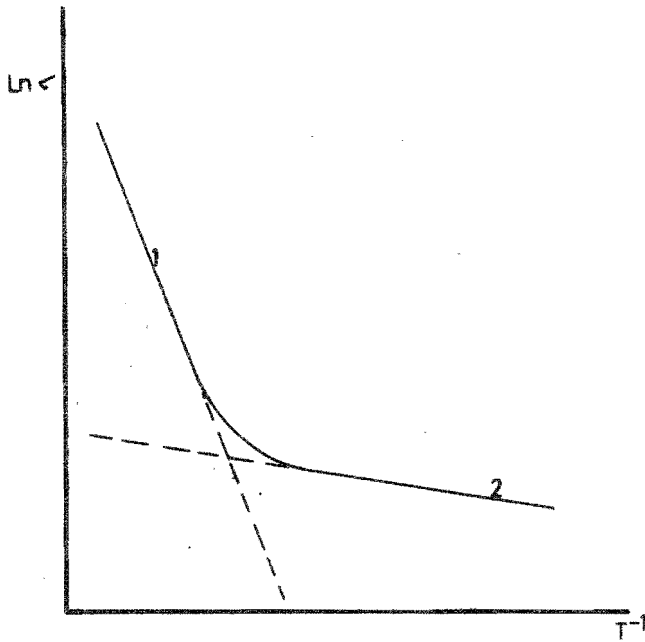


Fig.II.2.6. Curva teórica de $\ln \sigma$ vs. T^{-1} . Se obtiene al graficar la expresión II.2.45.

ratura utilizado (120 - 273 K), se puede observar que no se llegó a la región de generación intrínseca, lo que hubiera proporcionado la contribución dada por (II.2.43).

De las curvas de la figura II.2.5, se calcularon las pendientes, y extrapolando las secciones rectas de las curvas hasta el eje de $\ln \sigma$ se obtuvieron los valores de σ_x , el subíndice x depende de la sección que se este considerando. Los resultados se muestran en la Tabla II.2.2.

De los valores obtenidos para las energías de activación se concluye que:

a) A temperaturas del orden de 130 K, donde ya se tiene la ionización de impurezas donadoras, el valor promedio de la energía de activación es de 0.057 eV. El que se tengan impurezas en la muestra se debe a que el semiconductor es extrínseco; porque tiene una desviación de la estequiometría por un exceso de átomos metálicos. Esta ionización contribuye a la conductividad eléctrica en un término del tipo:

$$\sigma = \sigma_i \exp\left[-\frac{\Delta E_i}{2k_0T}\right] = e\mu n e^{-\frac{\Delta E_i}{2k_0T}}, \quad (\text{II.2.46})$$

donde la μ depende de la temperatura, pero en este caso se sigue cumpliendo la conclusión teórica, i.e. que el término exponencial es dominante, aún en este intervalo de temperatura.

b) Una vez establecido que la ionización de impurezas se lleva a cabo a temperaturas bajas, entonces los portadores

dores así creados siempre tomarán parte en el proceso de conducción eléctrica a mayores temperaturas. Por lo cual, el cambio en la curva de $\ln \sigma$ vs. T^{-1} de la figura II.2.5 se asocia con una modulación de la movilidad por medio de barreras inter-cristalinas. Este fenómeno proporciona una contribución a la conductividad del tipo:

$$\sigma_2 = \sigma_b \exp\left[-\frac{\Delta E_b}{2k_0T}\right] = e n_i \mu e^{-\frac{\Delta E_b}{2k_0T}}, \quad (\text{II.2.47})$$

la que es semejante a la ecuación II.2.38.

De la discusión anterior se puede interpretar a la conductividad eléctrica como la suma de varias contribuciones, ya que cada una de estas contribuciones describe a la conductividad en un cierto intervalo de temperatura.

II.3.- Efecto Hall.

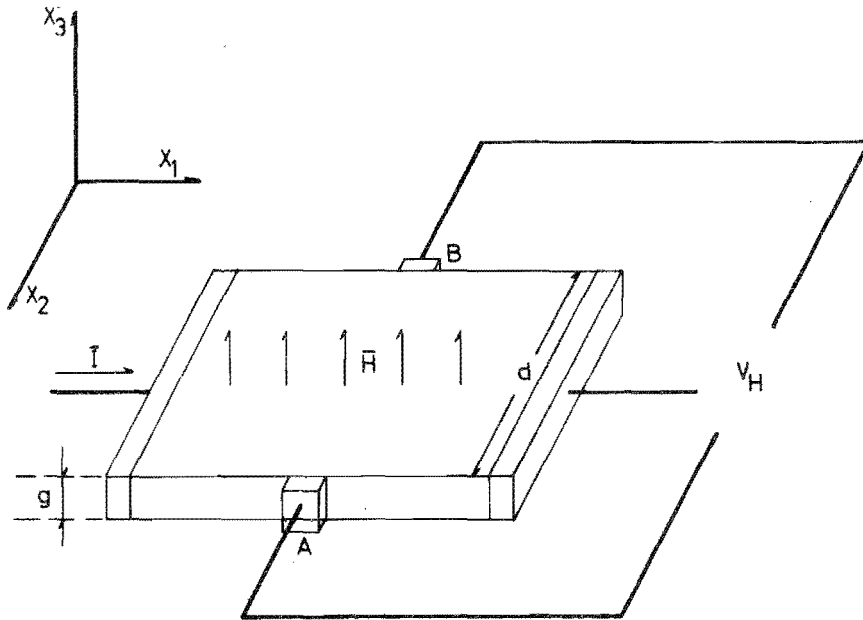
Cuando sobre una muestra de semiconductor actúan simultáneamente los campos eléctrico \vec{E} y magnético \vec{H} , se tienen fenómenos de transporte llamados galvanomagnéticos. Uno de estos fenómenos es el Efecto Hall.

Supóngase un semiconductor en película delgada en la situación que se muestra en la figura II.3.1. Si se aplica un campo eléctrico, circulará una corriente eléctrica y la densidad de corriente \vec{J} coincidirá en sentido con el vector de campo eléctrico \vec{E} aplicado a la muestra. Si el semiconductor es homogéneo y no hay campo magnético externo, la superficie equipotencial que pasa por los puntos A-B es perpendicular al campo \vec{E} , lo que indica que la diferencia de potencial entre A y B es cero. Si ahora además se aplica un campo magnético \vec{H} , perpendicular a la dirección de la corriente, entonces sobre un portador de carga, que se mueve con velocidad \vec{v} , actúa una fuerza dada por:

$$\vec{F} = q[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] \quad , \quad (II.3.1)$$

donde \vec{B} es el vector de inducción magnética y q es la carga del portador. La dirección de esta fuerza depende del signo de carga de los portadores y del producto vectorial $\vec{v} \times \vec{B}$.

Por ejemplo, si \vec{J} es perpendicular a \vec{H} la fuerza los vía a los portadores en una dirección perpendicular a \vec{v} y \vec{H} ,



Fig, II.3.1. Modelo para el análisis del Efecto Hall, en una película semiconductor.

A y B.- Electrodo para las medidas del voltaje Hall.

I.- Corriente de control.

H.- Campo magnético.

g.- Grueso de la película.

d.- Ancho de la película.

provocandose una separación espacial de cargas que origina un campo eléctrico \bar{E}_H . Entonces el campo eléctrico total \bar{E}_T ya no coincide en dirección con \bar{J} y entre los puntos A-B aparece una diferencia de potencial V_H . A este fenómeno se le llama Efecto Hall. El estudio de dicho fenómeno, a través de la constante Hall R_H , permite calcular la concentración de portadores, así como la movilidad y signo de carga de los mismos.

Veamos en más detalle el proceso arriba descrito. -- Cuando sobre la muestra actúa un campo eléctrico \bar{E} , entonces en un elemento de volumen $d\bar{\tau}_k$ del espacio \bar{k} , existe una concentración de electrones dada por⁽¹⁴⁾

$$dn = f(\bar{k}) \frac{d\bar{\tau}_k}{4\pi^3}, \quad (\text{II.3.2})$$

donde $f(\bar{k})$ es la función de distribución fuera de equilibrio. Por acción del campo los electrones se mueven con una velocidad \bar{v} creándose una densidad de corriente \bar{J} dada por la ec. (II.2.24)

$$\bar{J}_n = -\frac{e}{4\pi^3} \int_{V_B} \bar{v} f(\bar{k}) d\bar{\tau}_k \quad (\text{II.3.3})$$

Si ahora se aplica un campo magnético \bar{H} , entonces sobre los electrones actúa una fuerza dada por (II.3.1) introduciendo cambios en la corriente.

Para saber la variación en \bar{J} , se debe de considerar el efecto del campo magnético en la ecuación de Boltzmann, i.e.

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{mag}} = - \frac{e}{\hbar} (\vec{v} \times \vec{B}) \frac{\partial f}{\partial \vec{k}}$$

Considerando a la función de distribución fuera de equilibrio como $f(\vec{k}) = f_0 + f_1(\vec{k})$, donde f_0 es la función de distribución en equilibrio. Se sabe que el efecto del campo magnético sobre f_0 es cero⁽²²⁾, por lo cual la ecuación de Boltzmann se reduce a

$$\frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_0 + \frac{e}{\hbar} (\vec{v} \times \vec{B}) \cdot \nabla_{\vec{k}} f = - \frac{f_1(\vec{k})}{\tau} \quad (\text{II.3.5})$$

Esta ecuación tiene solución exacta si se considera que⁽²²⁾

$$f_1 = - \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{k} \cdot \vec{\chi}_n \quad , \quad (\text{II.3.6})$$

donde $\vec{\chi}_n$ es un vector incógnito que habra de ser determinado y f_0 es la función de distribución de Maxwell-Boltzmann, ya que se considera un semiconductor no degenerado.

Ahora bien, los dos términos del miembro izquierdo de la (II.3.5) se reducen al efectuar las operaciones, quedando:

$$f_1(\vec{k}) = e\tau_n \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \left[\vec{E} - \frac{1}{\hbar} (\vec{B} \times \vec{\chi}_n) \right] \cdot \vec{v} \quad . \quad (\text{II.3.7})$$

De las expresiones (II.3.6) y (II.3.7) se tiene que:

$$\vec{\chi}_n = - \frac{e\hbar\tau_n}{m_n^*} \left[\vec{E} - \frac{1}{\hbar} (\vec{B} \times \vec{\chi}_n) \right] \quad , \quad (\text{II.3.8})$$

donde se ha hecho la aproximación a superficies isoenergéticas

esféricas. Resolviendo esta ecuación por el método de aproximaciones sucesivas, se llega a⁽¹⁴⁾

$$\chi_n = -\frac{e\hbar\zeta_n}{m_n^*} \left[\bar{E} + \frac{e\zeta_n}{m_n^*} (\bar{B} \times \bar{E}) \right] \quad (\text{II.3.9})$$

Si se considera la existencia de huecos en el semi conductor, se puede llegar a una expresión análoga.

De las expresiones (II.3.6) y (II.3.9) se tiene una expresión para la densidad de corriente electrónica. Tomando en consideración que:

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\frac{n}{k_B T} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (\text{II.3.10})$$

donde n y N_c son la concentración electrónica y la densidad de estados cuánticos en la banda de conducción, respectivamente. Si se define $\alpha = \frac{E}{k_B T}$, entonces la densidad de corriente se expresa por:

$$\bar{J}_n = \frac{4e^2 n}{3\sqrt{\pi} m_n^*} \bar{E} \int_0^\infty \zeta_n e^{-\alpha} \alpha^{3/2} d\alpha + \frac{4e^2 n}{3\sqrt{\pi} m_n^*} (\bar{B} \times \bar{E}) \int_0^\infty \zeta_n^2 e^{-\alpha} \alpha^{3/2} d\alpha. \quad (\text{II.3.11})$$

Definiendo el valor medio del tiempo de relajación (mencionado en la sección II.2.) como:

$$\langle \zeta_n \rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \zeta_n e^{-\alpha} \alpha^{3/2} d\alpha, \quad (\text{II.3.12})$$

y considerando que la movilidad para electrones viene dada --

per:

$$\mu_n = \frac{e \langle \zeta_n \rangle}{m_n^*} \quad . \quad (II.3.13)$$

La (II.3.11) se reduce a:

$$\bar{J} = en\mu_n \bar{E} + r en \mu_n^2 (\bar{B} \times \bar{E}) \quad , (II.3.14)$$

donde $r = \frac{\langle \zeta_n^2 \rangle}{\langle \zeta_n \rangle^2}$ depende del mecanismo de dispersión de los electrones

Si se supone que la corriente eléctrica en la muestra es a lo largo del eje X, entonces $J_{nx} = J$ y $J_{ny} = J_{nz} = 0$. Tomando \bar{H} de tal manera que $B_z = B$ y $B_x = B_y = 0$, entonces de la (II.3.14), se tiene:

$$J_{nx} = en\mu_n E_x + r ne \mu_n^2 B E_y = J$$

$$J_{ny} = en\mu_n E_y + r ne \mu_n^2 B E_x = 0 \quad . \quad (II.3.15)$$

De donde se puede calcular la magnitud del campo eléctrico en la dirección Y, i.e.

$$E_y = -\frac{r}{e} \frac{n \mu_n^2}{n^2 \mu_n^2} J B = R_H J B \quad , \quad (II.3.16)$$

donde

$$R_H = -\frac{r}{ne} \quad . \quad (II.3.17)$$

es la constante Hall. Esta constante depende del mecanismo de dispersión de los electrones, ya que r es diferente para distintos tipos de dispersión. Se tiene que, por ejemplo, para dispersión por fonones acústicos $r = \frac{3\pi}{8}$, y para dispersión por impurezas ionizadas $r = \frac{315\pi}{512}$.

Además, para la obtención de la constante Hall se debe tomar en cuenta que los procesos de dispersión a su vez dependen de la temperatura. De sabe⁽²³⁾ que a temperaturas bajas la dispersión es fundamentalmente por iones de impureza; mientras que, a temperaturas mayores (300 K), la dispersión puede ser fundamentalmente por fonones acústicos.

Así, para un semiconductor tipo-n no-degenerado y a temperatura ambiente;

$$R_H = -\frac{3\pi}{8ne} \quad (II.3.18)$$

Pero como la conductividad eléctrica es:

$$\sigma = en\mu_d \quad (II.3.19)$$

donde μ_d es la movilidad de arrastre de los portadores de carga, se tiene que:

$$\mu_d = \frac{1}{r} |R_H| \sigma \quad (II.3.20)$$

Como la movilidad Hall μ_H también está definida por

$$\mu_H = |R_H| \sigma \quad (II.3.21)$$

entonces:

$$\mu_H = \kappa \mu_d \quad (II.3.22)$$

En este trabajo se hicieron medidas convencionales - de Efecto Hall a 300 K de la siguiente manera:

Sobre las muestras de 2x1 cm, de cada una de las Ts diferentes, se aplicaron electrodos de Indio, el que forma un contacto óhmico con el CdS (vease sección II.2). A cada una de estas muestras se le aplico un campo magnético externo generado por un electromán C.E.N.C.O. 79637-77. La magnitud del campo magnético se midió con un gaussmetro Bell 240, el cual tiene una precisión de 1% de la escala completa. Se usaron campos magnéticos del orden de 4 KGauss. Con una fuente de voltaje - H.F.62151, se aplicó una diferencia de potencial a la muestra, teniéndose corrientes de control del orden de 10 mA, los cuales se midieron con un electrómetro Keithley 610C. El voltaje Hall generado en esta situación se midió con un multímetro -- Fluke 8600A. (ver figura VI.3.2).

Para contrarrestar el efecto de que los electrodos no estuvieran alineados al medir el voltaje Hall, se alternó el sentido del campo magnético y de la corriente de control.

En este caso para obtener un valor real del voltaje Hall, se utiliza la relación⁽⁴⁴⁾:

$$V_H = \frac{1}{4} [V(H_+, I_+) + V(H_-, I_-) - V(H_+, I_-) - V(H_-, I_+)], (II.3.23)$$

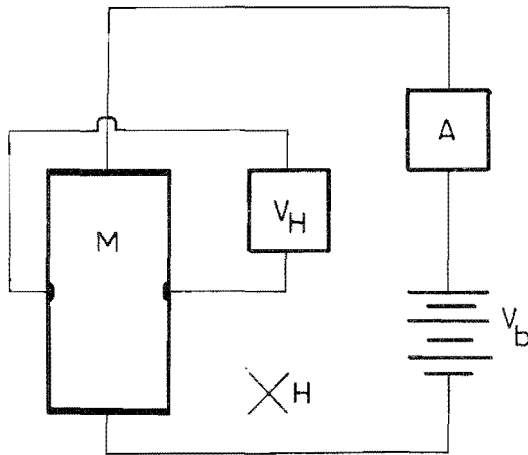


Fig.II.3.2. Dispositivo experimental para las medidas de Efecto Hall.

M.- Muestra

A.- Amperímetro

H.- Campo magnético.

V_H- Voltímetro.

V_b- Fuente de voltaje.

donde H e J son las magnitudes del campo magnético y de la corriente de control, respectivamente. Los subíndices $+$ y $-$ indican los sentidos de los vectores \vec{H} e \vec{I} .

Para obtener un valor de la constante Hall se hizo uso de la relación:

$$R_H = \frac{10^8 t V_H}{B I} \quad (\text{II.3.24})$$

donde t es el grueso de la película, V_H es el voltaje hall obtenido mediante la (II.3.23), B es la magnitud de la inducción magnética e I es la corriente de control. El factor 10^8 se introduce por el hecho de considerar que B se mide en gauss. De lo anterior las dimensiones de R_H son $\text{cm}^3/\text{coulomb}$.

De la relación (II.3.21) y de los valores de la conductividad eléctrica a 300 K, obtenidos en la sección II.2, Tabla II.2.1., se calculó la movilidad Hall μ_H .

Se comprobó que en las muestras analizadas los portadores mayoritarios tienen carga negativa, i.e. son electrones, ya que la polaridad de la diferencia de potencial V_H así lo indicó. La concentración n de portadores mayoritarios se calculó por medio de la ecuación (II.3.17). Como las medicas se hicieron a 300 K, donde la dispersión de los portadores es predominantemente por fonones acústicos, entonces se consideró que el valor de r en (II.3.17) es $3\pi/90$. Los resultados obtenidos para R_H , μ_H , y n se muestran en la Tabla II.2.1. y las gráficas de cada una de estas magnitudes se muestran en las

figuras II.3.3, II.3.4 y II.3.5, respectivamente.

Tabla II.3.1.

Se muestran los valores obtenidos para la constante Hall R_H , la movilidad μ_H y la concentración de portadores libres n , como función de la temperatura de sustrato T_s .

T_s (C)	50	100	150	200	240
R_H (cm ³ /coul.)	25.1	717	1910	5410	9870
μ_H (cm ² /V-seg)	72.9	51.1	3.95	21.1	35.5
$n \times 10^{15}$ (cm ⁻³)	291	10.2	3.85	1.38	0.74

La incertidumbre teórica para el cálculo de R_H resulta ser del orden del 11%, y está determinada por la incertidumbre en las medidas del grueso de las películas (11%), por la precisión del voltímetro al medir V_H (4%), y de las incertidumbres en las medidas de la corriente y del campo magnético, 3% y 3%, respectivamente. Experimentalmente no se tuvo una dispersión mayor del 5% en los valores de R_H , para todas las muestras.

El decrecimiento en la concentración de portadores libres n a medida que aumenta la temperatura del sustrato T_s se puede explicar en base a los procesos de evaporación y de depósito de CdS, durante la elaboración de las muestras.

Se sabe que como consecuencia del proceso de evaporación las películas de CdS son semiconductoras tipo-n, ya que durante la misma se rompen las moléculas de CdS. El cadmio se

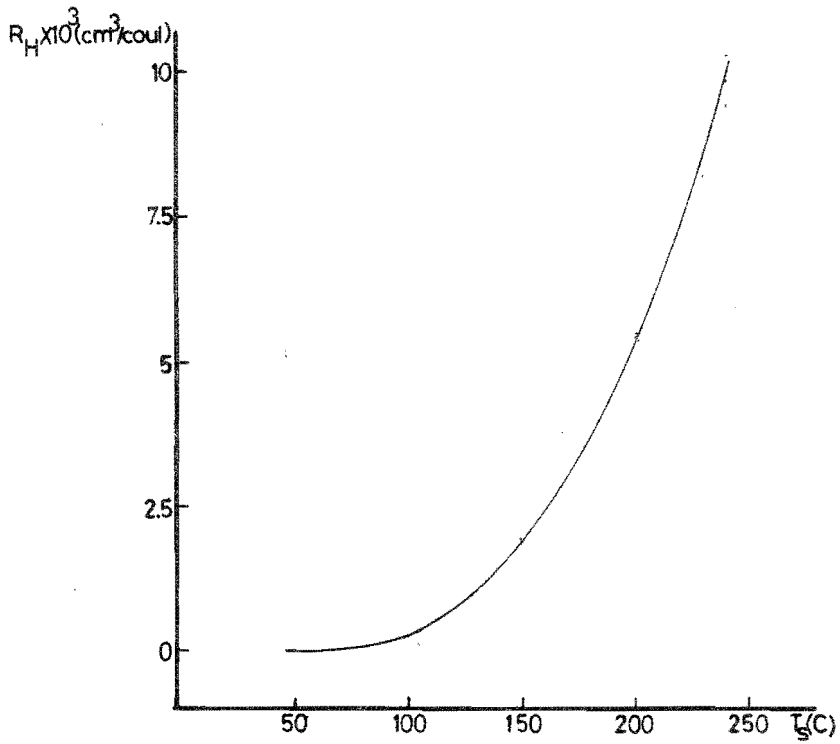


Fig.II.3.3. Gráfica de R_H vs. T_s , para películas de CdS obtenidas por evaporación.

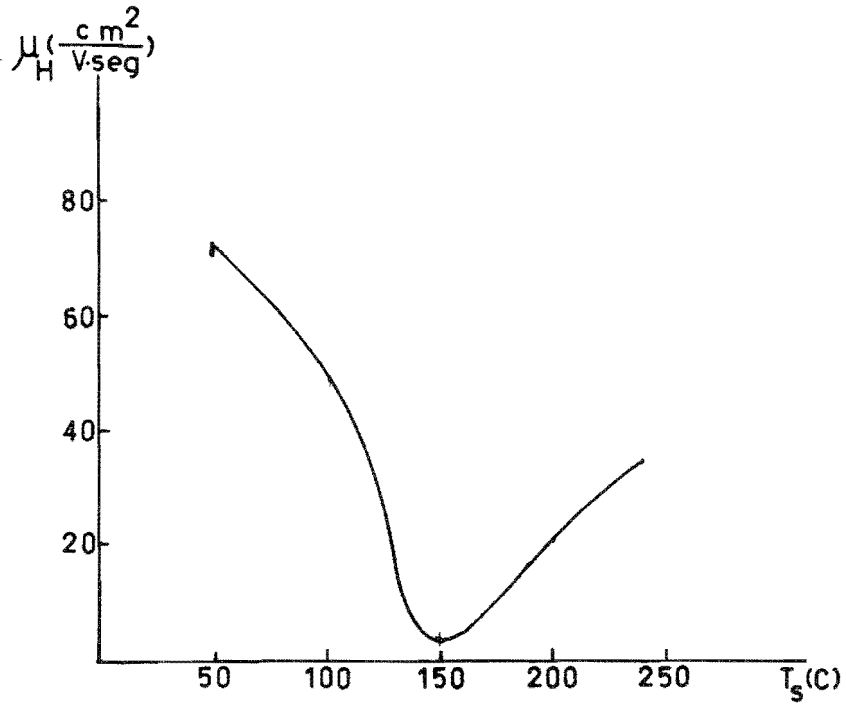


Fig.II.3.4. Gráfica de μ_H vs. T_s , para películas semiconductoras tipo-n de CdS.

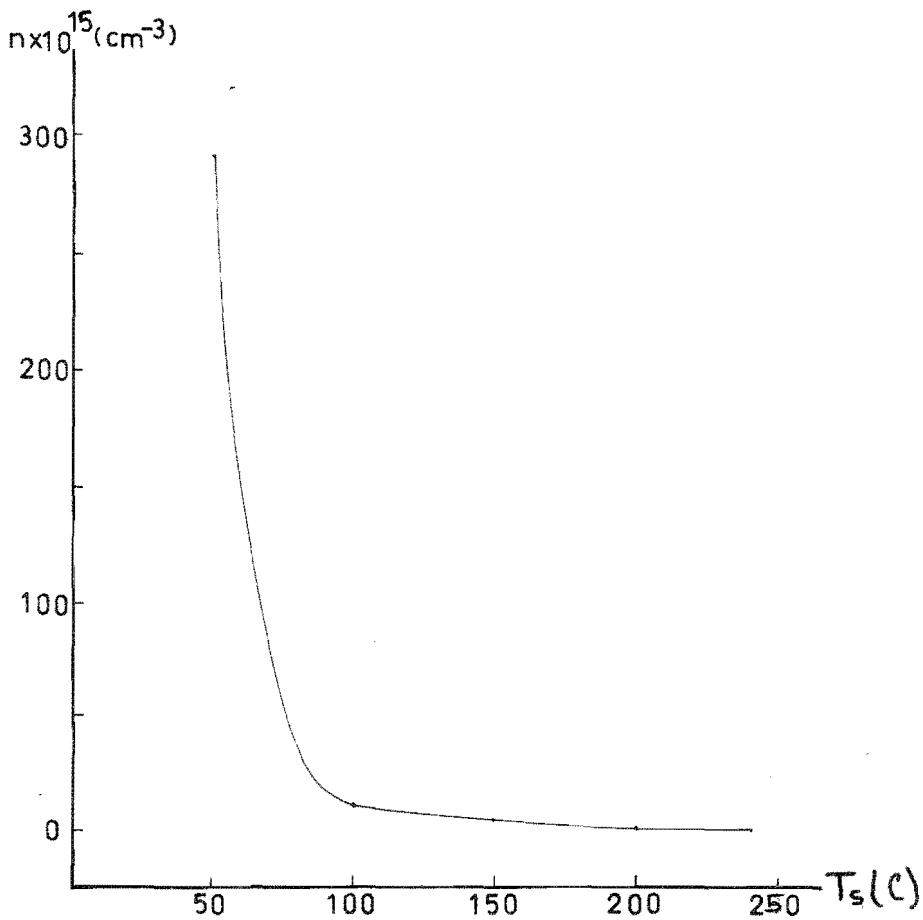


Fig.II.3.5. Gráfica de la concentración de portadores mayoritarios n , en función de T_s para películas delgadas de CdS.

evapora en forma monoatómica, mientras que el azufre necesita formar moléculas S_2 para evaporarse. Así, se tiene como resultado una película con exceso de átomos de cadmio, los cuales actúan como impurezas donadoras.

Consideremos ahora la alta rapidez de depósito. A bajas temperaturas del sustrato, i.e. T_s del orden de 50 C los átomos de cadmio son adsorbidos fácilmente, cediendo su exceso de energía al sustrato y llegando rápidamente al equilibrio térmico. Pero a mayores temperaturas del sustrato, i.e. a T_s del orden o mayores que 150 C, el sustrato tiene una energía térmica mayor, tal que los átomos de cadmio que llegan al sustrato no tienen la misma facilidad de ceder su exceso de energía. Por lo que, después de un cierto tiempo de estancia, si no han llegado al equilibrio térmico, pueden ser reevaporados. Se disminuye de esta manera el exceso de impurezas donadoras en la película. Además de lo anterior, el hecho de tener una alta rapidez de depósito indica que se tiene una nucleación rápida del CdS, provocando que las dimensiones de los cristallitos en la película sean mayores al aumentar T_s .

Por otro lado, ya que la concentración de portadores mayoritarios n se calculó mediante la expresión (II.3.18), se concluye que la forma de la curva II.3.3. es indicativa de la variación de n y el propio valor de R_H es representativo de la magnitud de n . De los valores de n en la Tabla II.3.1. se puede concluir que las muestras son de semiconductor tipo-n no generado, puesto que la magnitud de n difiere por un factor de

varios ordenes de magnitud respecto de la concentración que existe en un semiconductor degenerado. Se sabe que $n \approx 10^{21}/\text{cm}^3$ en un semiconductor degenerado.

De la forma de la figura II.3.4., se puede observar que el comportamiento de la movilidad corresponde al que se hubiese esperado del análisis de la gráfica de la resistividad eléctrica ρ en función de T_s , i.e. la figura II.2.4. de la sección anterior: la movilidad y la resistividad son inversas. Los valores de la movilidad Hall se calcularon mediante la ec. II.3.21. Las medidas macroscópicas de la conductividad eléctrica a una temperatura dada son representativas de alguna propiedad microscópica del material, es decir son indicativas de la magnitud de la movilidad de los portadores mayoritarios en el material.

Si se ponen en una sola gráfica todas las curvas de la figura II.2.5. (figura II.3.6) se puede analizar el desplazamiento relativo entre ellas de la siguiente manera. Como se vió en la sección II.2., el comportamiento de las curvas de la figura II.2.5., se explica en base a la expresión:

$$\sigma = \sigma_i \exp\left[-\frac{\Delta E_i}{2k_b T}\right] + \sigma_b \exp\left[-\frac{\Delta E_b}{2k_b T}\right]$$

Donde los valores de σ_i y σ_b , denotan los valores de la conductividad a temperatura infinita, i.e. cuando todos los electrones están liberados. Estos valores de la conductividad dependen de las concentraciones de impurezas y centros de captura, respectivamente. De igual manera se ven afectados los

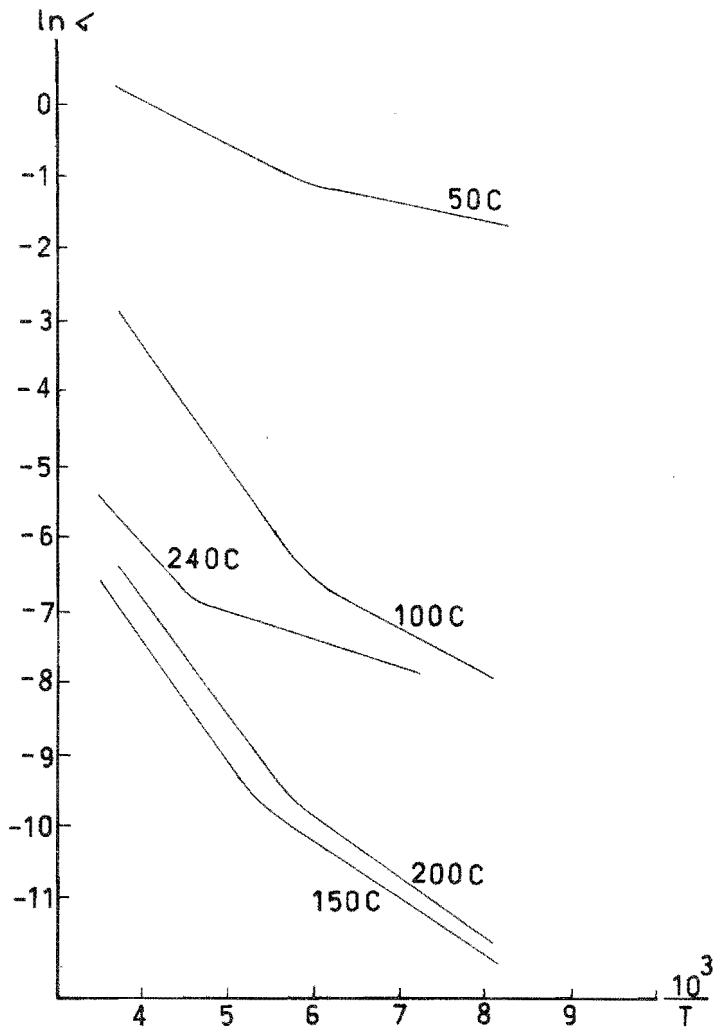


Fig.II.3.6. Curvas de $\ln \sigma$ vs. $10^3/T$, para películas semiconductoras de CdS, obtenidas por evaporación a diferentes temperaturas de sustrato.

valores de las energías de activación ΔE_i y ΔE_p . A mayor -- concentración de impurezas y de centros de captura se tiene -- un desplazamiento hacia arriba de las curvas de $\ln \sigma$ vs. $10^3/T$ manteniéndose la misma pendiente aproximadamente. También de las figuras II.3.4. y II.3.6., se puede observar que hay, de manera general, una dependencia en el desplazamiento de las -- curvas con la movilidad de los portadores de carga. Por ejem- plo, en la figura II.3.4. se tiene un mínimo para la muestra de $T_s = 150$ C, lo que indica una baja conductividad. Este com- portamiento se observa también en la figura II.3.6., ya que la curva correspondiente a esa temperatura T_s es la que tiene -- mayor desplazamiento hacia valores menores de $\ln \sigma$. También se puede observar el comportamiento en las otras muestras de temperatura de sustrato diferentes.

La discusión anterior permite concluir que la magni- tudes microscópicas de las películas de CdS (por ejemplo n , -- μ_H), dependen fuertemente de los procesos involucrados en la elaboración de las muestras.

II.4.- Centros de Captura.

En un material semiconductor los procesos de generación y recombinación controlan el número de portadores libres. Dichos mecanismos dependen de la temperatura y tienen una influencia directa sobre los fenómenos de transporte, por lo que es de suma importancia su estudio.

Si un semiconductor tipo-n, por ejemplo, está en equilibrio térmodinámico, la excitación térmica puede generar electrones. Es decir, los electrones transitan desde las impurezas donadoras a la banda de conducción y, a una temperatura apropiada para cada material, también será posible el paso de electrones de la banda de valencia a la de conducción (ver figura II.4.1). A los portadores de carga libres formados por la generación térmica, que están en equilibrio con la red cristalina, se les llama portadores en equilibrio. Sin embargo, simultáneamente con la generación (g), tiene lugar el proceso de recombinación (r). En él se pierden electrones de conducción por transiciones directas interbandas, o bien indirectamente, vía niveles de energía intermedios localizados en la banda de energías prohibidas. Por esto, en equilibrio las razones de generación y de recombinación, deben ser iguales.

Además de la generación térmica, existen otros mecanismos que pueden crear portadores de carga libres: exposición del semiconductor a la luz, aplicación de un campo eléctrico intenso, etc. En estos casos se crea un exceso en la

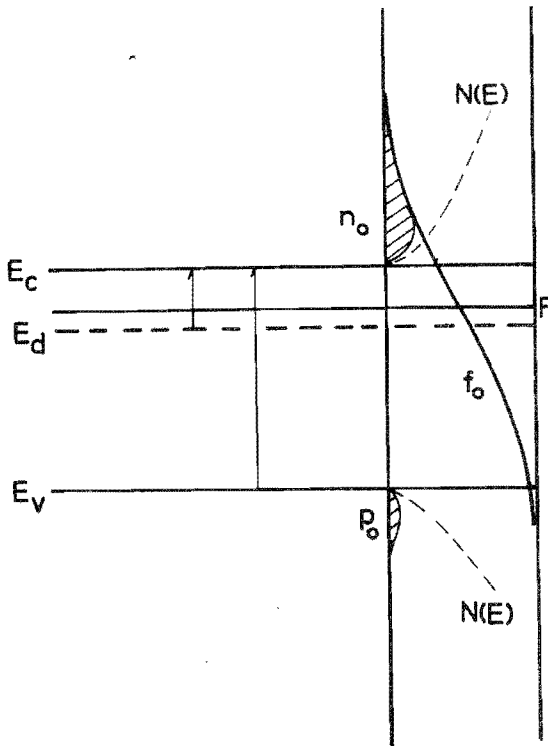


Fig.11.4.1. Modelo de bandas de energía para un semiconductor tipo-n. Se puede observar la excitación desde los niveles de impureza E_d y desde la banda de valencia E_v hasta la banda de conducción E_c . F es el nivel de Fermi, $N(E)$ es la función de densidad de estados cuánticos, n_0 y p_0 son las concentraciones de electrones y huecos, f_0 es la función de distribución en equilibrio.

concentración de huecos Δp y de electrones libres Δn , en desequilibrio, los que en el instante de la generación pueden tener energía cinética superior a la energía térmica media de los portadores en equilibrio. Los portadores en desequilibrio debido a los procesos de dispersión pierden su exceso de energía, después de lo cual ya no se diferencian de los portadores en equilibrio. En estas condiciones la cantidad total de portadores libres será:

$$n = n_0 + \Delta n \quad (\text{II.4.1})$$

y

$$p = p_0 + \Delta p$$

donde n_0 y p_0 son las concentraciones en equilibrio y, Δn y Δp son el exceso de portadores libres.

En el caso que luz incida sobre el semiconductor se puede tener generación de dos tipos: bipolar o monopolar⁽¹¹⁾. La generación bipolar es aquella en la cual se forman los dos tipos de portadores de carga al absorberse un fotón, resultando así en un exceso de portadores que cumple la relación:

$$\Delta n = \Delta p \quad . \quad (\text{II.4.2})$$

Supongase un semiconductor tipo-n que está a una temperatura tal que no todas las impurezas están ionizadas. Si el material se expone a la luz, se provoca transferencia de electrones de los niveles de donador a la banda de conducción ocasionándose así la generación monopolar. Esta se caracteriza

por la formación de portadores de carga en desequilibrio, de un cierto signo (electrones en este caso).

Si el coeficiente de absorción del material es grande, los electrones en desequilibrio sólo se generan en una capa delgada superficial, teniendo en dicha capa una concentración $n = n_0 + \Delta n$. Como en la profundidad de la muestra se tendrá n_0 , los portadores en desequilibrio se desplazarán hacia esa zona, provocando una densidad de carga negativa respecto a la superficie. El campo eléctrico generado por la separación de cargas ocasiona un flujo de retorno de electrones hacia la superficie, uniformizándose así la concentración de carga en el volumen de la muestra.

Dentro del proceso de recombinación se distinguen tres mecanismos: recombinación interbandas, recombinación superficial, recombinación por centros locales (trampas).

La recombinación interbandas se produce cuando un electrón transita directamente de la banda de conducción a la de valencia, aniquilándose un par electrón-hueco. Este tipo de recombinación se subdivide a su vez, dependiendo de la forma en que se pierde la diferencia de energía entre los dos estados ΔE : i) Que la energía liberada durante la recombinación se irradie en forma de fotón; ii) Que la energía se consuma en formación de fonones y, iii) Que en la recombinación participen tres portadores, donde la energía liberada se transmite a un electrón o a un hueco.

La recombinación superficial, se lleva a cabo por el

atrape de portadores libres en los niveles de energía introducidos dentro de la banda de energías prohibidas por la interrupción subita de la periodicidad del potencial cristalino y, por los defectos de naturaleza química; i.e. por la adsorción de átomos extraños.

Por otro lado, en muchos materiales como el que se considera en este trabajo, el proceso de recombinación no es del tipo discutido en el primer término, sino que se debe a otros procesos asociados con la presencia de impurezas e imperfecciones estructurales en el material. Esto da lugar a -- que se tenga recombinación por atrape de electrones y huecos, en niveles de energía localizados en la banda de energías prohibidas, con una energía E_t . Consideremos por ejemplo, un semiconductor tipo-n, con una concentración de trampas de un solo tipo N_t , a una energía E_t , las cuales son neutras cuando están vacías. Cuando son ocupadas por electrones, adquieren una carga negativa; después de un cierto tiempo el electrón puede transitar a la banda de conducción, lo que equivale a el atrape de un hueco de valencia. La energía inicial del par electrón-hueco puede disiparse en la formación de fonones, con poca o nada de luz emitida en el proceso. Para mayor claridad se hace el siguiente análisis (Ver figura II.4.2). La trampa neutra captura un electrón de conducción adquiriendo una carga negativa (1), a continuación el electrón transita a la banda de valencia(2). Ahora bien, como disminuye la concentración de huecos en la banda de valencia, la probabilidad de que ocurra

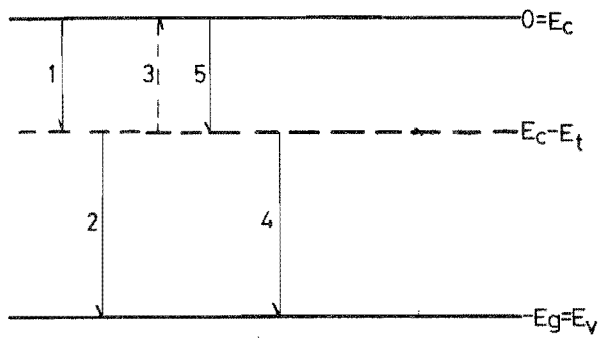


Fig.II.4.2. Modelo utilizado para el análisis de recombinación por trampas.

el segundo proceso disminuye; haciendo posible el proceso inverso de que algún electrón de una trampa salte a la banda de conducción nuevamente (3), debido a la ionización térmica y luminosa.

Por otro lado, si el material tiene una gran cantidad de huecos, estos son capturados por las trampas fácilmente. Es decir, los electrones atrapados transitan a la banda de valencia (4), capturandose posteriormente más electrones de conducción(5).

Existen varias técnicas experimentales que permiten calcular el nivel de energía de una trampa (23). En este trabajo se obtuvieron por corrientes de excitación térmica.

Si un electrón está atrapado en un nivel de energía E_t abajo del borde de la banda de conducción, debe absorber al menos dicha energía antes de que pueda escapar de la trampa. Como los electrones en las trampas tienen una distribución Maxwelliana de energías térmicas (28), entonces la probabilidad (P) de que un electrón escape de una trampa de profundidad E_t a una temperatura fija (T) es:

$$P = S e^{-E_t/k_B T}, \quad (11.4.3)$$

donde S es un parámetro que varía muy lentamente con la temperatura. Si la trampa se visualiza como un pozo de potencial S expresa el producto de la frecuencia con la cual el electrón golpea los lados del pozo y del coeficiente de reflexión.

Ahora bien, los experimentos de excitación térmica - proporcionan un método de conocer la distribución en profundidad de las trampas, aprovechando que a una cierta profundidad proporcionarían un pico de excitación a una temperatura dada.

La relación que existe entre la temperatura del pico y la energía de la trampa, se obtiene de la siguiente manera:

Considerese que n_t es el número de electrones en las trampas en el instante t entonces, de la expresión (II.4.3), se tiene:

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t s e^{-E_t/k_0T} \quad . \quad (II.4.4)$$

En ésta expresión se supone que no hay reatrape; es decir, si un electrón es liberado de una trampa, éste no vuelve a caer en alguna otra trampa.

La intensidad de corriente de excitación (I) es proporcional a la rapidez de vaciado de las trampas.

$$I = C \frac{dn}{dt} = -C n s e^{-E_t/k_0T} \quad , \quad (II.4.5)$$

donde C es una constante que depende de la geometría de la muestra. Por lo tanto, de la ecuación (II.4.4) y si se define la razón de calentamiento (β) como $\beta = \frac{dT}{dt}$, se llega a:

$$\frac{dn}{n} = - (s/\beta) e^{-E_t/k_0T} dT \quad . \quad (II.4.6)$$

Integrando la (II.4.6) y substituyendo en la (II.4.5) se obtiene:

$$I = n_0 c s e^{-E_t/k_0 T} e^{-\int_0^T (s/\beta) e^{-E_t/k_0 T} dT} \quad , \quad (II.4.7)$$

donde n_0 es el número de electrones en las trampas en el instante $t=0$. Esta expresión representa la curva de excitación para un material que contiene trampas de un solo tipo (vease figura II.4.3).

Como se puede observar de la figura (II.4.3), a -- temperaturas bajas la curva se eleva exponencialmente de acuerdo con el termino exponencial en la ecuación (II.4.5), llegando a un máximo en el cual el número de electrones atrapados disminuye considerablemente, después se tiene un decaimiento y, cuando todas las trampas se han vaciado, existe una tendencia a cero. Para obtener una relación entre la temperatura del máximo y el valor de la energía de activación de las trampas considerese la siguiente:

Sean T^* la temperatura en el máximo de intensidad y T' la temperatura, en el lado de temperaturas bajas respecto del máximo, en que la intensidad adquiere la mitad del valor que tiene en el máximo. Entonces, de la ecuación (II.4.7) si se toma el cociente de las intensidades, queda:

$$\frac{1}{2} = e^{-\frac{E_t}{k_0} \left[\frac{1}{T'} - \frac{1}{T^*} \right]} e^{-\int_{T'}^{T^*} (s/\beta) e^{-E_t/k_0 T} dT} \quad . \quad (II.4.8)$$

Se puede demostrar que el exponente de la segunda

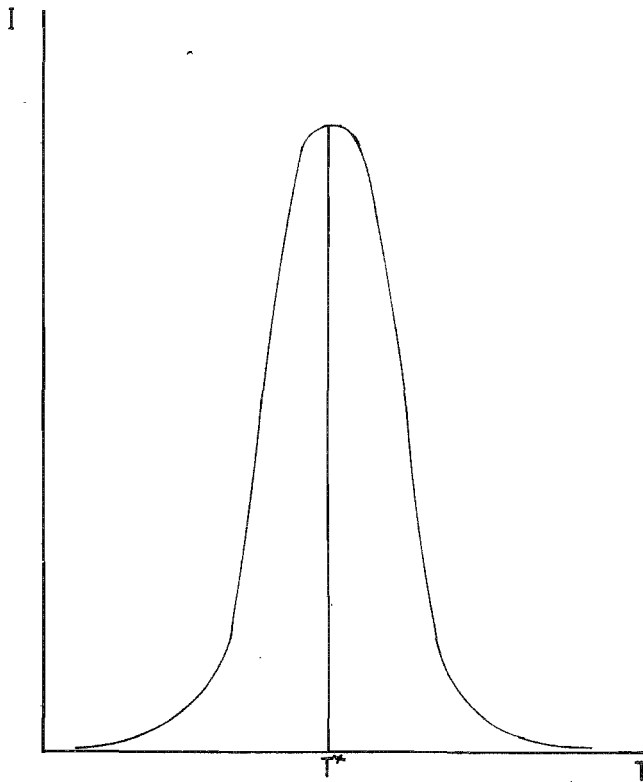


Fig.II.4.3. Curva de corriente estimulada térmicamente.
T corresponde a la temperatura en el máximo de corriente eléctrica.

exponencial en el miembro derecho de (II.4.8), se reduce a:

$$\int_{T'}^{T^*} e^{-E_t/k_0 T} dT \cong (T^{*2} k_0 e^{-E_t/k_0 T^*} / E_t) - (T'^2 k_0 e^{-E_t/k_0 T'} / E_t). \quad (\text{II.4.9})$$

Además si la expresión (II.4.5) se deriva con respecto a T - y se evalúa en el máximo (T*), se tiene:

$$(E_t/k_0) = (S/\beta) e^{-E_t/k_0 T^*} T^{*2} \quad (\text{II.4.10})$$

Finalmente la ecuación (II.4.8) queda reducida a:

$$E_t \cong \frac{1.51 k_0 T^* T'}{T^* - T'} \quad (\text{II.4.11})$$

A continuación se describirá el método experimental que se utilizó para obtener la energía de activación de los centros de captura: Corrientes Estimuladas Térmicamente⁽²⁹⁾ (C.E.T.). Consiste en enfriar la muestra en la obscuridad, -- hasta una cierta temperatura T_m, teniendo aplicado un voltaje d.c. a sus extremos. A ésta temperatura se ilumina la muestra con luz de longitud de onda proporcional al ancho de la banda de energías prohibidas, para excitar electrones hacia la banda de conducción. Al decaer éstos, son capturados por las trampas, teniendo como resultado el llenado de las mismas. Después de un cierto tiempo, en el que se mantiene a la muestra nuevamente en la obscuridad y a la temperatura T_m, se calienta a -- una razón constante β (K/seg) y se mide la corriente que pasa a través de la muestra. Así se obtienen gráficas de C.E.T --

contra temperatura. Las temperaturas T^* correspondientes a los máximos son representativas de las energías de activación de los centros de captura.

Esta técnica se utiliza principalmente para materiales de alta resistividad ($\rho \approx 10^8 \Omega \text{cm}$). Sin embargo, se puede hacer extensiva a semiconductores de baja resistividad⁽³⁰⁾, - al crear en la muestra una zona de alta resistencia: una unión P-N ó una barrera Schottky en que la región vacía de portadores libres proporciona la zona adecuada para las medidas de C.E.T.. Ya que la región vacía puede extenderse más allá de la región de unión original, el efecto de los estados interfaciales se puede distinguir de los centros de captura al variar la magnitud de la polarización.

El uso de esta técnica se puede analizar en base a la figura II.4.4., en la cual se considera la región vacía en dos estados de polarización. Se supone que solo existen trampas en la parte correspondiente al semiconductor tipo-n, que no hay trampas en la región de unión y que solo existe un tipo de trampa : donadores profundos neutros.

Con referencia a la figura II.4.4., se tienen varias situaciones posibles.

a) Se enfría la muestra hasta la temperatura T_m , -- con polarización inversa cero y se utiliza excitación por luz. En este caso durante el calentamiento de la muestra no se tienen curvas de C.E.T.

b) Se enfría la muestra hasta la temperatura T_m ,

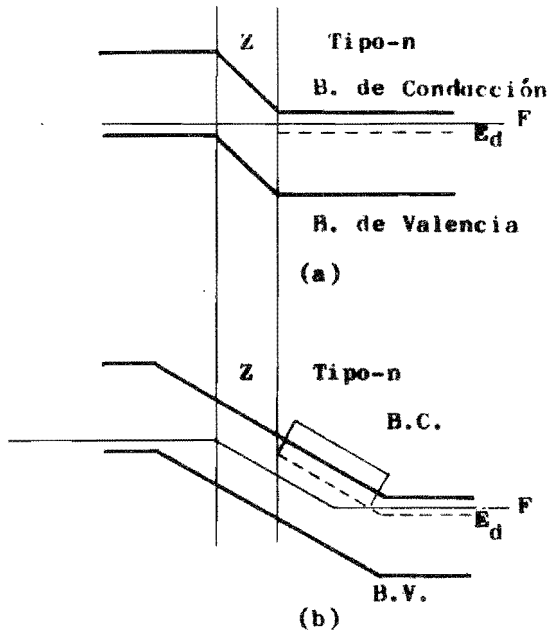


Fig.II.4.4. Modelo de Unión P-N, para el análisis de C.E.T. Con dos polarizaciones (a) ce ro y (b) voltaje inverso aplicado.

Z.- Zona vacía.

E_d .- Nivel de impureza donadora.

F.- Nivel de Fermi.

teniéndolo una polarización inversa constante, y se usa excitación por luz a T_m , que puede cambiar el número de donadores neutros. Cuando se calienta la muestra ocurren picos C.E.T.

c) Si la muestra se enfría con polarización cero --- hasta T_m y entonces se aplica un voltaje inverso, antes del calentamiento los donadores estarán fuera de equilibrio. Por lo cual, sin excitación por luz, cuando se calienta la muestra se debe tener un pico C.E.T., ya que los donadores liberan sus electrones hacia la banda de conducción.

d) Si la muestra se enfría con un voltaje inverso aplicado, a temperaturas bajas el voltaje de polarización se hace cero, y no se usa excitación por luz. Durante el calentamiento de la muestra no se observarán picos de C.E.T., ya que los donadores pueden capturar sus electrones directamente desde la conducción, llegando al equilibrio.

En este trabajo, debido a que se tienen películas semiconductoras tipo-n de baja resistividad, se les tuvo que crear una barrera Schottky. A una muestra de cada una de las T_s diferentes se les aplicó un electrodo de Indio formándose un contacto óhmico. Además, para formar la región de alta resistencia, en el otro extremo se hizo un contacto rectificador con Plata.

El dispositivo experimental se muestra en la figura II.4.5.. De la figura se puede observar que el dispositivo es semejante al que se utilizó en las medidas de conductividad como función de la temperatura. La diferencia radica en que

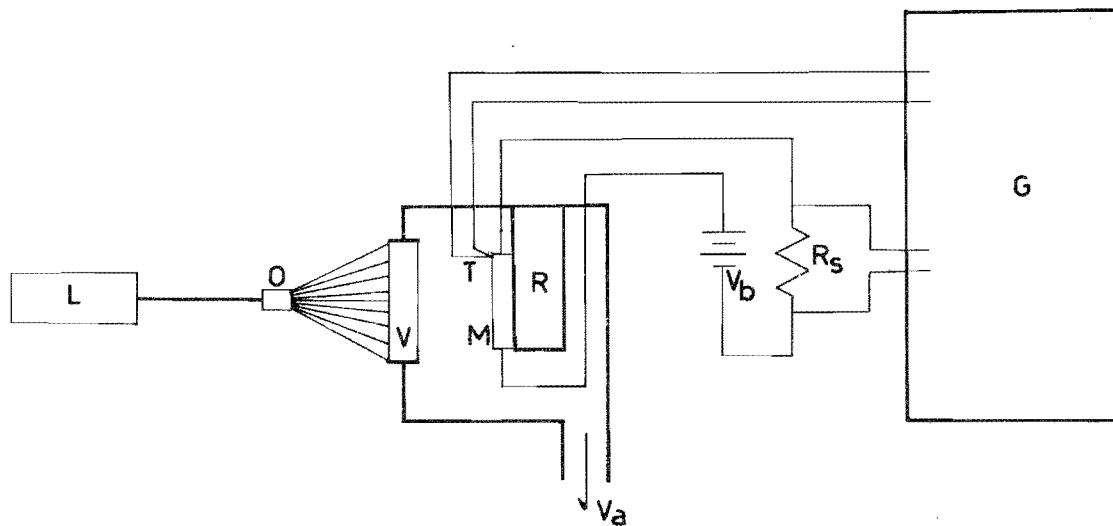


Fig.II.4.5. Diagrama del dispositivo experimental para las medidas de C.E.T.

L.- Laser.

O.- Objetivo de microscópio.

V.- Ventana.

T.- Termopar

M.- Muestra.

Vb.- Fuente de voltaje.

Va.- Vacío.

Rs.- Resistencia patrón.

G.- Graficador.

R.- Recipiente para nitrógeno líquido.

ahora se tiene una ventana en la cámara de vacío. Además de que para la excitación por luz se utilizó un laser Spectra Physics 165 el cual emite luz con longitud de onda de 4965 \AA , correspondiente a un valor de energía de fotón de 2.4 eV. , que es el valor del ancho de la banda de energías prohibidas del CdS.

Las medidas de C.E.T. se hicieron de dos maneras:

i) Con un voltaje inverso, aplicado por medio de una fuente de voltaje d.c. Hewlett-Packard 6111A, se enfrió la muestra en la oscuridad hasta una temperatura T_m . Después se calentó la muestra, en la oscuridad, a una razón de 12 K/min. aproximadamente. La temperatura de la muestra se midió por medio de un termopar de Chromel-Alumel (el mismo de la sección II.2). Esta señal se mandó al eje X de un graficador X-Y Hewlett-Packard 7047A. La corriente eléctrica a través de la muestra fue obtenida al graficar la caída de voltaje en una resistencia fija R_s , que estaba en serie con la muestra. Esta señal se mandó al eje Y del graficador. Siempre se mantuvo a la muestra en vacío primario.

Este procedimiento es semejante al inciso c de la discusión anterior.

ii) Con un voltaje inverso aplicado en la oscuridad se enfrió la muestra hasta una temperatura T_m . Manteniéndola esta temperatura, la muestra se excitó por medio de luz monocromática de longitud de onda 4965 \AA , durante cinco minutos. ---

Después se quitó la iluminación y se calentó la muestra a la misma razón que en el inciso anterior.

Las medidas se tomaron de manera análoga a la expuesta en el procedimiento anterior. Este proceso es semejante al del inciso b de la discusión previa.

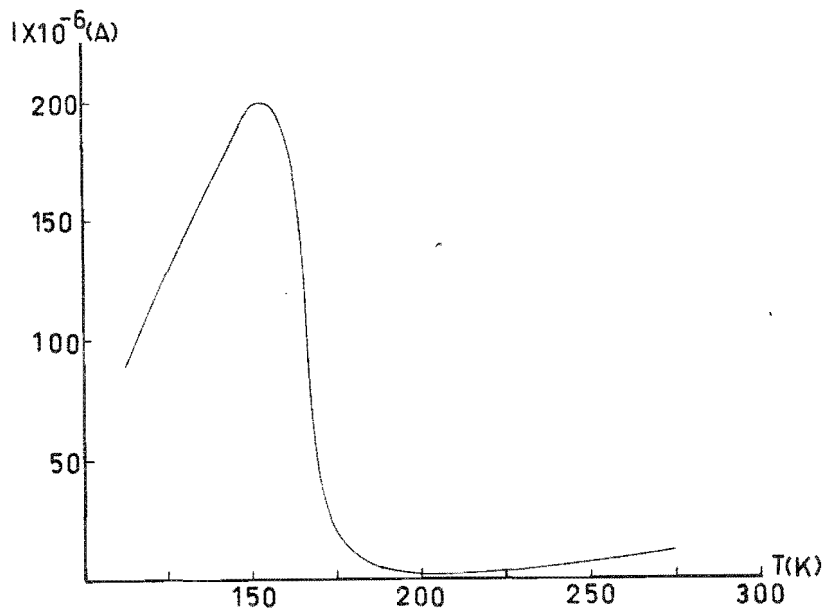
En las curvas así obtenidas se hicieron las siguientes conversiones para obtener gráficas de corriente a través de la muestra contra la temperatura de la misma.

Del voltaje del termopar se hizo la conversión a temperatura en grados Kelvin. Mientras que, de la caída de voltaje en R_s , se calculó la corriente eléctrica que pasó a través de ella, usando la relación $V=RI$. Ya que R_s estuvo colocada - en serie con la muestra, la corriente que pasa por las dos, - es la misma. Las curvas de corriente contra temperatura para las muestras están en la figura II.4.6. Donde (1) significa que el tipo de excitación fue solo de voltaje de polarización y (2) significa que la excitación fue combinada de polarización y luminosa.

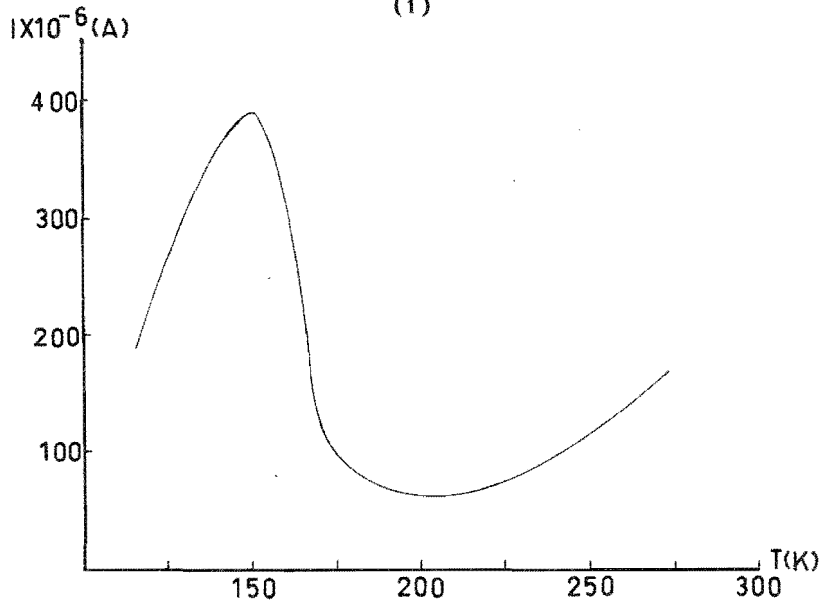
Para calcular las energías de activación de las trampas se utilizó la expresión (II.4.11).

$$E_t = \frac{1.51 k_0 T^* T'}{T^* - T'}$$

donde T^* es la temperatura del pico de C.E.T. y T' es la temperatura en que la intensidad de la corriente en la muestra, a bajas temperaturas, alcanza la mitad del valor que tiene a T^*

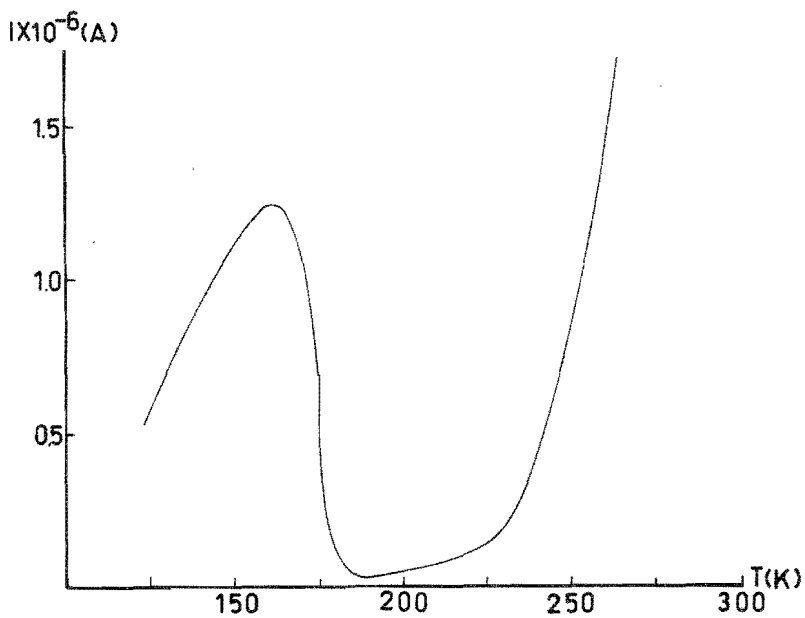


(1)

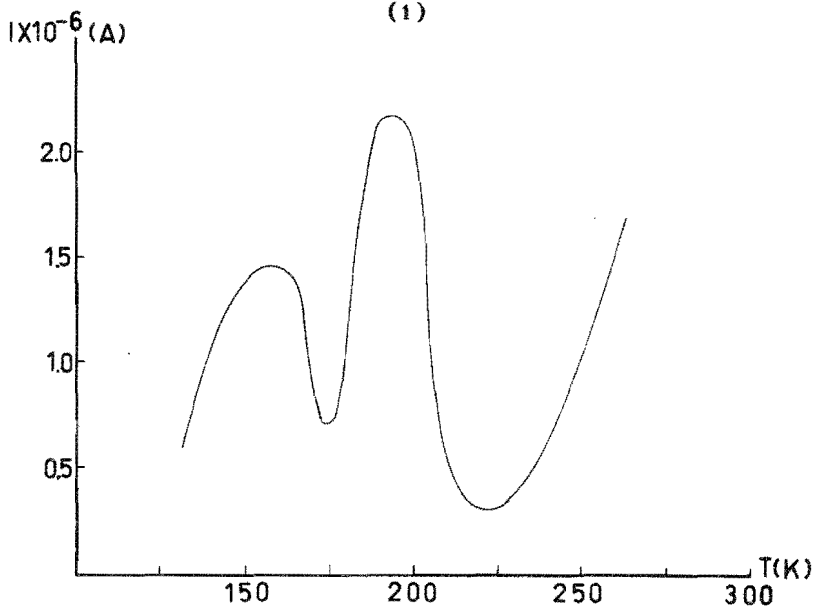


(2)

Fig.II.4.6. Curvas de C.E.T. para las películas delgadas de CdS. El significado de (1) v (2) está explicado en el texto. (a) Para la muestra de $T_s = 100 \text{ C.}$



(1)



(2)

Fig. 11.4.6. Curvas de C.E.T. (b) Para la muestra de $T_s = 150 \text{ C.}$

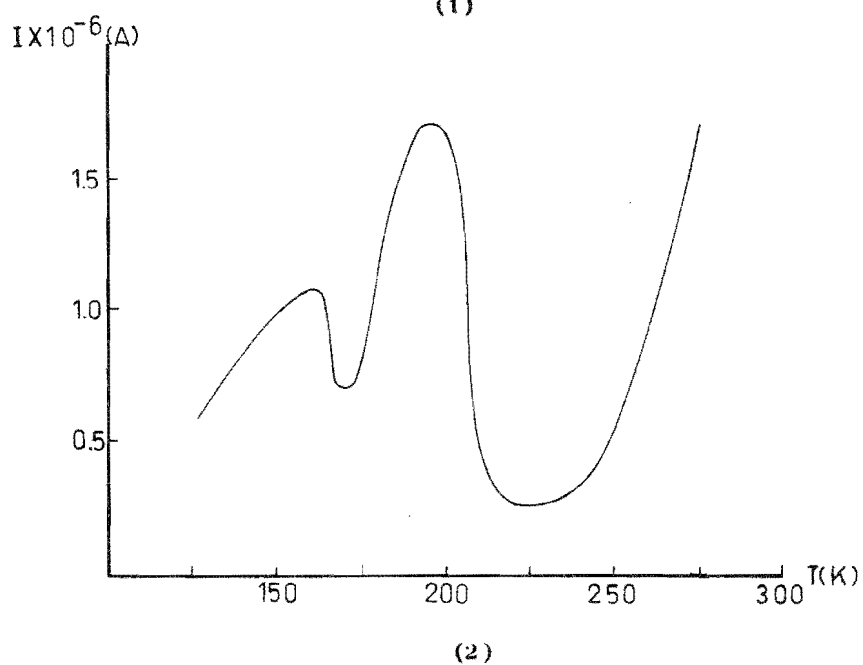
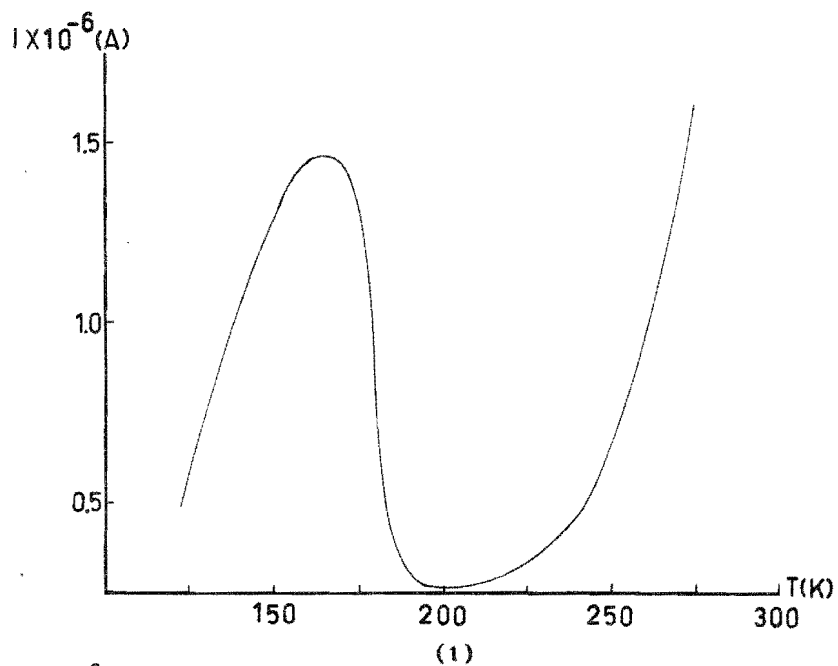
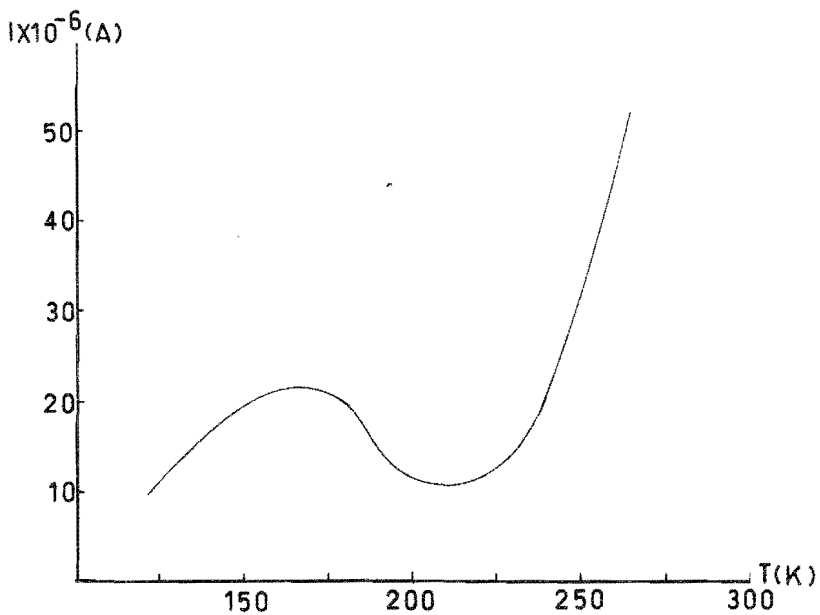
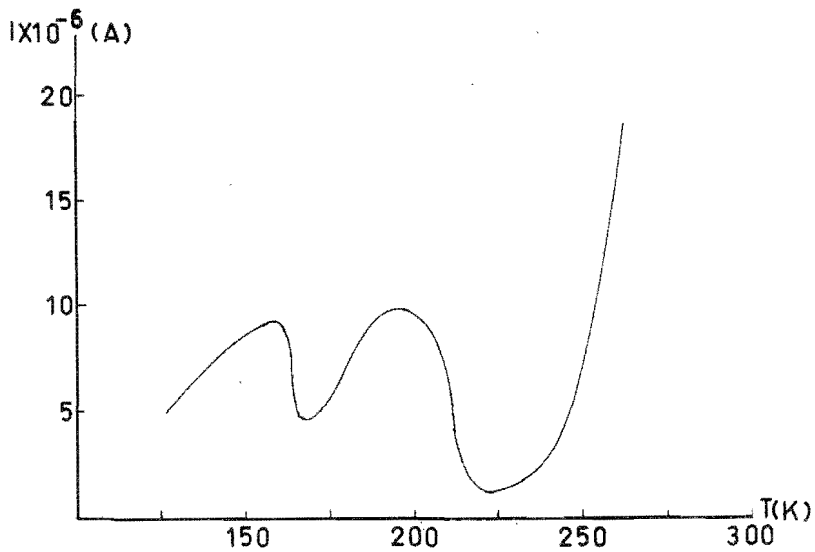


Fig. 11.4.6. Curvas de C.E.T. (d) Para la muestra de $T_s = 240$ C



(1)



(2)

FIG.11.4.6. Curvas de C.E.T. (d) Para la muestra de $T_s = 200$ C.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla II.4.1. En esta tabla se puede observar que se detectaron dos tipos de trampas (a y b con excitación combinada). Ya que para las muestras de $T_s = 150, 200$ y 240 C se obtuvieron dos picos de C.E.T.

Para la muestra de $T_s = 50$ C no se pudieron obtener curvas de C.E.T. ya que la respuesta se mantenía constante, i.e. hubo ausencia de picos de excitación. Esto se puede deber al hecho de esta muestra presentó muy baja resistividad (ver sección II.2.) y que no se pudo efectuar el contacto rectificador adecuado. Por lo que siempre se tuvo inyección de portadores desde la fuente de voltaje de polarización.

Por otro lado, Tomando en consideración que el error en la temperatura introducido por el termopar (ver Apéndice A.2.) es del orden de $\pm 1\%$, en el intervalo de 120 a 273 K y, suponiendo que en la expresión (II.4.11) se introduce un error del 5% , se puede observar que existe razonable consistencia en los valores de la energía de activación de las trampas. Si se comparan los valores promedio de E_t , solo para la excitación de voltaje, con el valor obtenido en la sección II.2., para la energía de activación de las impurezas donadoras, se puede observar una diferencia del 19% del valor de 0.057 eV.. Esta diferencia se puede explicar de la siguiente manera:

En las medidas de conductividad eléctrica en función de la temperatura (sección II.2.), los contactos eléctricos -

Tabla II.4.1.

Cálculo de las energías de activación de las trampas por medio de la expresión (II.4.13).

Ts(C)	T [*] (K)	T'(K)	E _t (eV)
100 (1)	153	118	0.067
100 (2)	150	114	0.062
150 (1)	167	124	0.063
150 (2.a)	160	126	0.076
150 (2.b)	197	170	0.161
200 (1)	163	126	0.073
200 (2.a)	162	130	0.064
200 (2.b)	194	169	0.164
240 (1)	170	130	0.072
240 (2.a)	163	124	0.066
240 (2.b)	196	170	0.166

En (1) la excitación es por polarización y en (2) fue luminosa y por polarización.

aplicados a las muestras fueron óhmicos (electrodos de Indio) teniéndo un voltaje aplicado. Por lo cual los electrones, después de que son liberados por las impurezas donadoras son detectados inmediatamente. La presencia del campo los arrastra sin tener que vencer ninguna barrera de potencial. Por el --- contrario en las medidas de corrientes estimuladas térmicamente se tiene un contacto rectificador (electrodo de Plata) y - está aplicado un voltaje de polarización inversa. Entonces, - cuando los electrones han sido liberados por la trampas a la banda de conducción, todavía deben ganar una cierta energía - para vencer la barrera de potencial en el contacto rectificador, antes de establecer la corriente eléctrica.

De manera análoga se puede interpretar la diferencia en la energía de activación entre las trampas que se detectan a temperaturas del orden de 190 K y los valores de las energías de activación de la conductividad eléctrica modulada por barreras intercristalinas de la sección II.2.

De lo anterior se puede concluir que para el cálculo de las energías de activación de trampas, las medidas de la conductividad eléctrica en función de la temperatura son más adecuadas en un semiconductor de baja resistividad. Mientras que el método de C.E.T. es más adecuado para semiconductores de baja conductividad, en los que no es necesario la creación de una zona de alta resistividad. Además se esperaba la diferencia en los valores de las energías de activación calculadas por los procedimientos usados en este trabajo, debido a que -

en esta última sección se hacen varias aproximaciones en la forma de obtener la expresión para E_t .

Los valores obtenidos para las energías de activación de impurezas donadoras y las barreras de potencial intercrystalinas, en la sección II.2., concuerdan bastante bien -- con los valores de energías de trampas determinadas por C.E.T. en CdS de alta resistividad. Esto fue calculado por Nicholas y Woods⁽²⁷⁾, quienes obtuvieron 0.05 y 0.14 eV. correspondientes a las temperaturas de los picos de C.E.T. de 150 y 190 K.

Conclusiones.

En primer lugar, se observó que no hay una dependencia determinante de la estructura cristalina con la temperatura de sustrato, T_s , ya que en las muestras de T_s mayor ó -- igual a 100 C ésta resulto ser hexagonal compacta. Pero, por otro lado, su efecto es de suma importancia en el desarrollo granular de la película. Aunque parece que no afecta el desarrollo y la forma de las fronteras intercristalinas, puesto que en las micrografías del microscópio electrónico de barrido no se obtiene en ningun caso una resolución adecuada de las mismas; no obstante las buenas condiciones de trabajo.

Ahora bien, como la densidad de la película delgada es menor que la de un monocristal para un material dado, se puede pensar que esto es un factor preponderante para explicar el valor obtenido para el ancho de la banda de energías prohibidas, E_g . Dicho valor es menor cuando se obtiene por medios ópticos y en películas policristalinas, que el obtenido en un monocristal y por medios termoeléctricos. Por otro lado, la magnitud del coeficiente de absorción no presenta una dependencia apreciable con T_s .

Se observó que existe una fuerte dependencia de la magnitud de la concentración de portadores libres n , con la temperatura del sustrato. Se puede introducir una variación en n por un factor de 10^3 en el intervalo de temperatura T_s utilizado. Cabe aclarar que la movilidad Hall no sigue el comporta--

comportamiento esperado si se toman en consideración los resultados para la constante Hall R_H . Lo que sucede es que sigue el comportamiento de la conductividad eléctrica, la cual depende fuertemente de los procesos de dispersión a que están sujetos los portadores de carga.

De las medidas de la conductividad eléctrica en función de la temperatura y las de corrientes estimuladas térmicamente, se puede concluir que las energías de activación de los centros de captura y la altura de las barreras de potencial intercristalinas no se ven afectadas fundamentalmente por la T_s . Esto indica que las impurezas donadoras, exceso de átomos de Cadmio, sólo pueden existir en una configuración dada dentro del material. Además de que la naturaleza de las fronteras de grano es la misma.

Es recomendable hacer estudios semejantes al de este trabajo para cada una de las demás componentes de una celda solar de $CdS-Cu_xS$, ya que constituye la aplicación inmediata de los resultados de esta tesis. También es importante hacer estudios de la misma naturaleza, en los que se investigue la influencia de otros parámetros que intervienen en el proceso de elaboración de las películas de CdS , tales como: razón de evaporación, tipo de sustrato, grueso de la película, etc.

Para obtener una mayor eficiencia en las celdas solares se requiere que las películas tengan las siguientes propiedades: gran tamaño de grano, alta movilidad de los portadores de carga, resistencia eléctrica en el intervalo de 1 a -

100 Ω cm, una densidad de trampas pequeña N_t . También se debe determinar el valor óptimo del grueso de las películas en base a los valores de la longitud de difusión, movilidad y concentración de los portadores de carga; tomando en consideración la magnitud del coeficiente de absorción del material.

De todo lo anterior si se toma en cuenta la asociación del número de portadores libres con el número de trampas, además de los resultados obtenidos para la resistividad eléctrica, la movilidad de los portadores y el resultado cualitativo del tamaño de grano; se puede inferir, aunque no de manera determinante, que el valor óptimo de T_s debe de estar en el intervalo de 200 a 240 C.

Por último, este tipo de estudios sobre materiales - semiconductores, que se puedan tener en forma de película delgada policristalina, son de gran importancia. Los resultados serán indicativos de la posible aplicación de cada material y del proceso más adecuado para la elaboración de dichas películas en la fabricación no solo de celdas solares, sino también de otro tipo de dispositivos electrónicos: transistores en película delgada, celdas fotoconductoras, circuitos integrados, marcapasos, etc.

Apéndice A.1. Programa.

En este apéndice se expondra brevemente el mecanismo del programa utilizado para obtener los patrones de difracción simulados, de los que se hizo uso en la sección I.1., correspondiente a la investigación cristalográfica de las películas de CdS.

Se aprovechó el hecho de que la estructura hexagonal compacta presenta también simetría de ortorrómbica. por lo -- cual, se puede visualizar como una estructura de tal tipo, -- siempre que se tomen como parámetros de red (ver figura A.1.1)

$$a_0 = 3a_n ; b_0 = a_n ; c_0 = c_n$$

Como se vió en la sección I.1., se dan como datos las distancias desde dos puntos hasta el punto central, así como el ángulo que forman estos dos vectores. También, dentro del programa se proporcionan los valores de los nuevos parámetros (a_0 b_0 c_0).

Para una mejor comprensión del mecanismo del programa se hace referencia a las figuras A.1.2. y A.1.3., las cuales representan los diagramas de flujo de las dos partes de -- que consta el programa. La primera parte se llama lector y la otra graficador.

En la parte del lector, primeramente se generan conjuntos de índices (h k l), empezando por el (1 0 0) y se calcula la la distancia al centro δ para cada (h k l). Después, se -

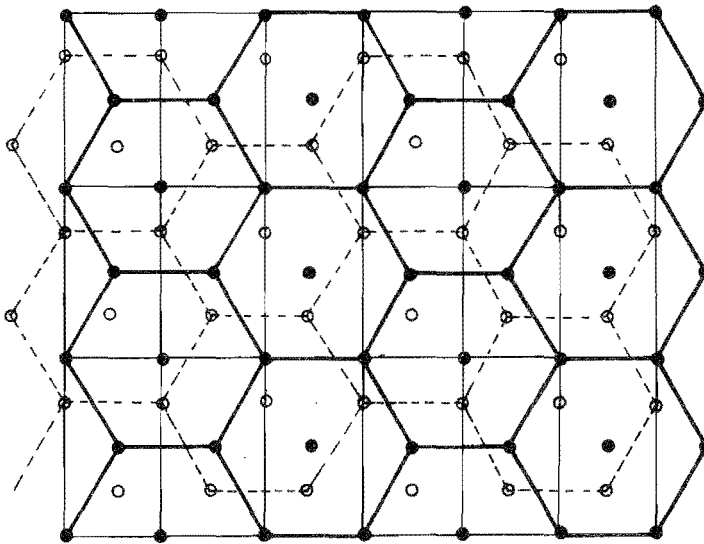


Fig.A.1.1. Vista de una estructura hexagonal compacta a lo largo del eje C. Se puede observar la construcción de una estructura ortorrómbica.

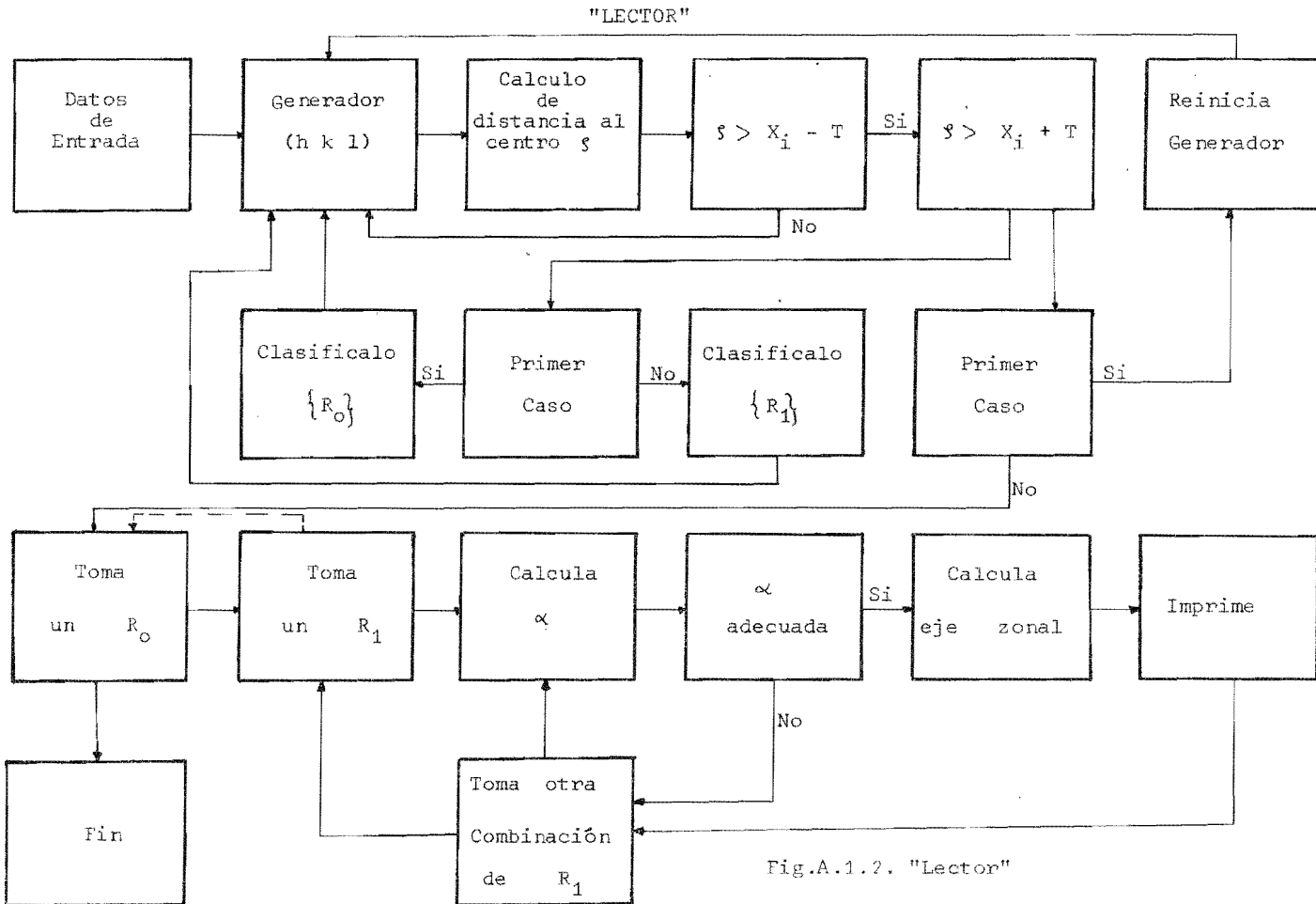


Fig.A.1.2. "Lector"

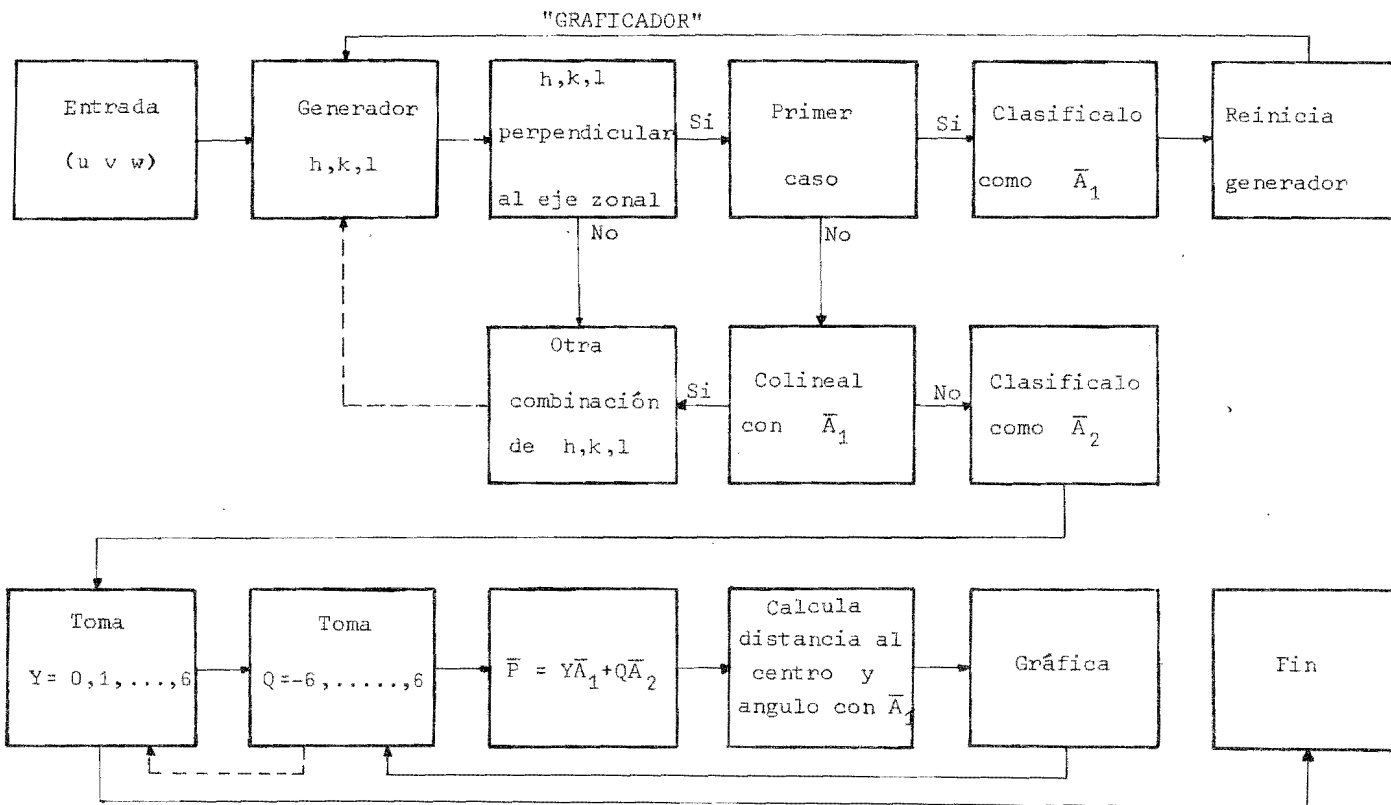


Fig.A.1.3. "Graficador"

compara esta δ con las distancias dadas como datos χ_i , tomando en consideración la tolerancia T. Si es el primer caso se reinicia la función del generador y se clasifica la distancia en un conjunto $\{R_0\}$. Para los demás casos, se sigue el mismo procedimiento excepto que ahora se clasifican como R_1 para la otra distancia al centro. Cuando se tienen $\{R_0\}$ y $\{R_1\}$, toma un R_0 y un R_1 y se calcula el ángulo α entre ellos.

Si el ángulo es adecuado, entonces calcula el eje zonal y lo imprime. Después, toma otra combinación de R_1 y vuelve a calcular α , hasta que termina con todas las combinaciones de R_1 . En el siguiente paso toma otro R_0 y se repite el meca-nismo anterior, hasta terminar con todas las posibilidades.

Para la parte del graficador, se da como dato de en-trada los índices del eje zonal (u v w), generandose conjuntos de índices (h k l) y se calcula si es perpendicular al eje zonal. Si es el primer caso se clasifica como A_1 y se reinicia la función del generador con otro conjunto (h k l). Se repite el mecanismo pero ahora también determina que no sea colineal con A_1 , si no es colineal lo clasifica como A_2 .

Posteriormente toma un valor Y y un valor Q, constru-yendo el vector $\bar{P} = Y\bar{A}_1 + Q\bar{A}_2$ y calcula la distancia al centro y el ángulo que forma con A_1 , proporcionando un punto del pa-trón de difracción. Este proceso se repite para los conjuntos $\{A_1\}$ y $\{A_2\}$.

Apéndice A.2. Calibración de Termopares.

El uso de los termopares es adecuado en las medidas de temperatura, ya que proporcionan una medida directa y, además, su respuesta es rápida a los cambios de temperatura. Sin embargo, para que la respuesta del termopar sea representativa de la temperatura que se mide, dicho elemento debe ser previamente calibrado.

En este caso, para la calibración del termopar de -- Chromel-Alumel que se utilizó en las medidas de temperatura se procedió de la siguiente manera⁽³¹⁾

i) La unión de referencia del termopar se mantuvo a la temperatura de agua con hielo. Se obtuvo la respuesta del termopar a diferentes temperaturas para su calibración, por ejemplo: las temperaturas del nitrógeno líquido, del agua en ebullición, del agua con hielo y la temperatura ambiente. - Se graficaron las parejas de datos y se trazó una curva continua a través de los puntos experimentales. Comparandola con una curva patrón. (vease figura A.2.1.)

ii) Después se calculó la sensibilidad promedio, $f(T)$, mediante la relación:

$$f(T) = \frac{E - E_{ref}}{T - T_{ref}} \quad , \quad (A.2.1)$$

donde E_{ref} y T_{ref} son el voltaje y la temperatura en el punto de referencia, respectivamente (ver figura A.2.2)

iii) Por último, se obtuvo la sensibilidad del - - -

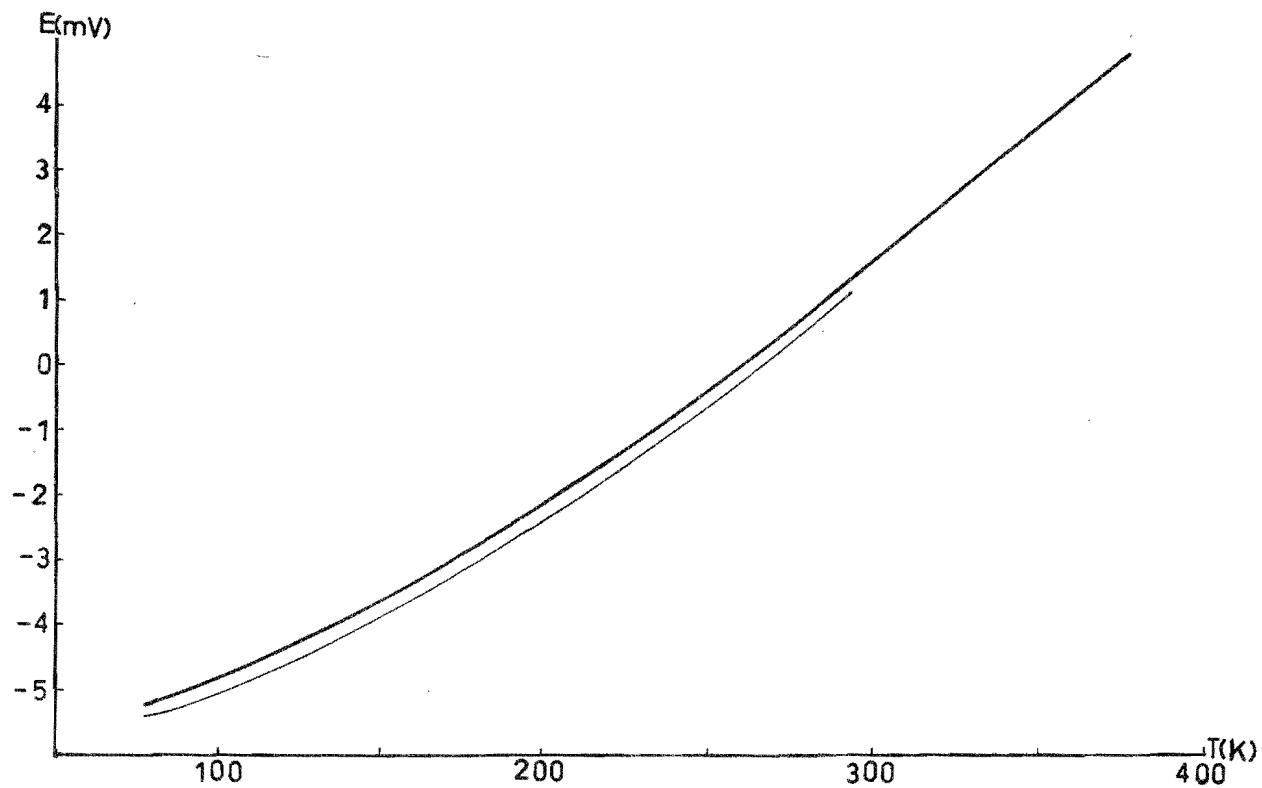


Fig.A.2.1. Curva de f.e.m. vs. T para el termopar de Chromel-Alumel utilizado en las medidas de la temperatura.

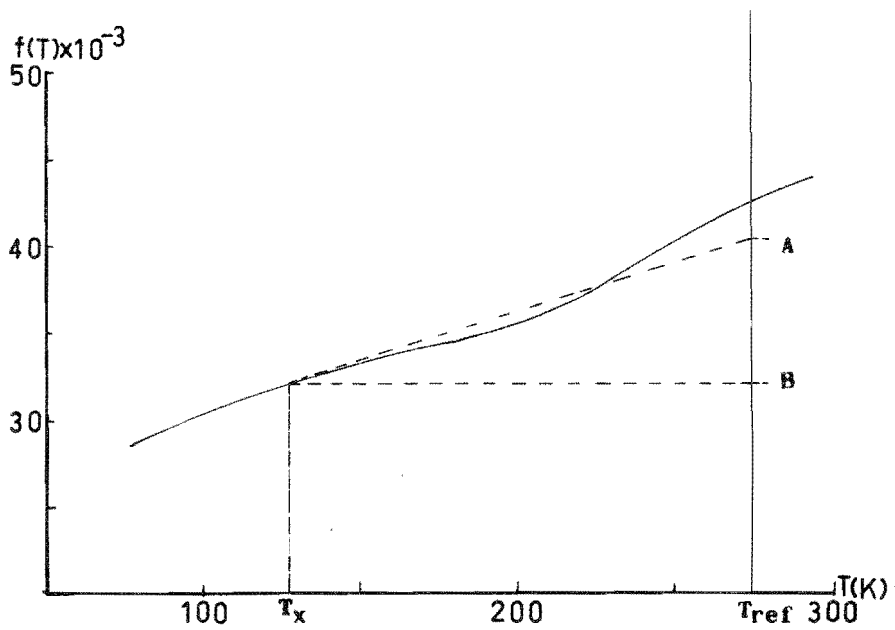


Fig.A.2.2. Curva de sensibilidad promedio, $f(T)$.

Se muestra el método gráfico para el cálculo de $S(T)$.

termopar por un método gráfico al usar la relación:

$$S(T) = f(T) + (T - T_{ref}) \frac{df(T)}{dT}, \quad (A.2.2)$$

En la figura A.2.2. se muestra un ejemplo. Para T_x dada la expresión $(T - T_{ref}) \frac{df(T)}{dT}$ viene dada por la distancia entre los puntos A y B sobre la línea $T = T_{ref}$.

La sensibilidad el termopar utilizado en los experimentos se muestra en la figura A.2.3.

Para saber la incertidumbre que se tiene en las medidas de la temperatura, ΔT_t , se deben de considerar las incertidumbres en las medidas de E proporcionadas por el termopar, el error que hay en la medida de T_{ref} y la incertidumbre en el cálculo de S(T). La incertidumbre total se puede representar por la relación:

$$\Delta T_t = \Delta T_{ref} + \Delta T(E) + \Delta T(S). \quad (A.2.3)$$

De los resultados experimentales se obtuvo en este caso, que la incertidumbre total en la medida de la temperatura fué de $\pm 1\%$ en el intervalo de temperatura utilizado.

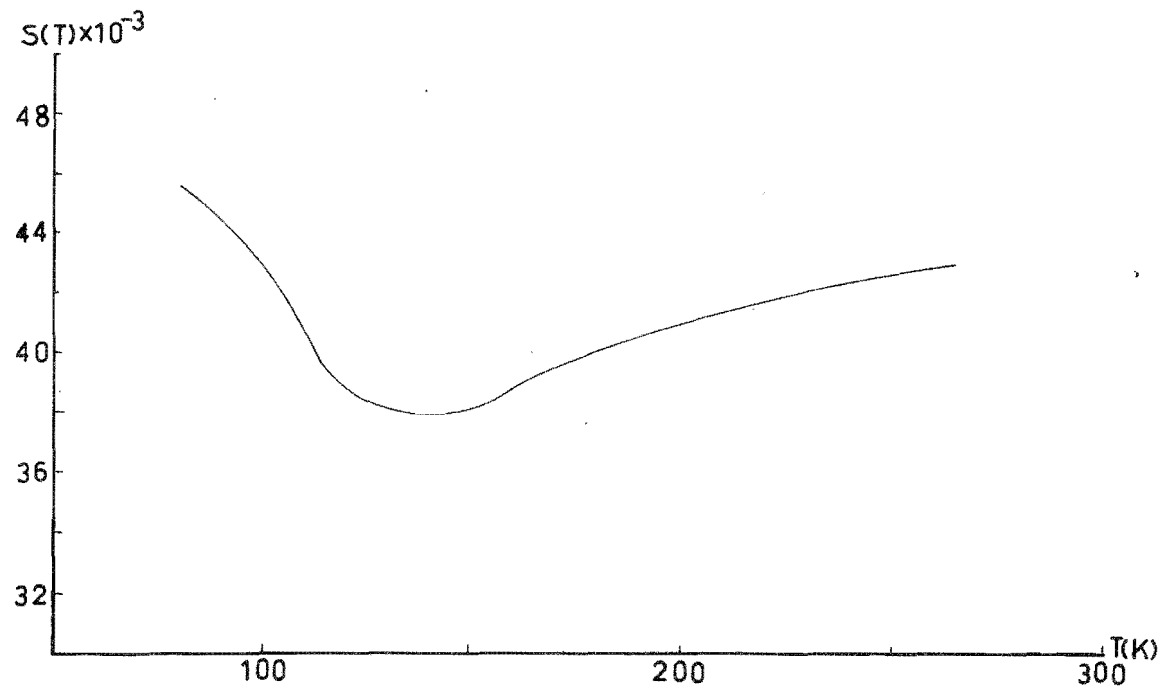


Fig.A.2.3. Curva de sensibilidad contra temperatura.

Bibliografia.

- 1.- Somorjai G. A. The evaporation rate of CdS and CdSe. Condensation and evaporation. Gordon and Breach. (1962).
- 2.- Chopra K. L. Thin film phenomena. McGraw-Hill (1969).
- 3.- Glang R. Vacuum evaporation. Hand book of thin film technology. McGraw-Hill. (1970)
- 4.- Roth W. L. Crystallography. Physics and Chemistry of II-VI compounds. Aven and Prener. North-Holland. (1967)
- 5.- Edington J. W. Electron diffraction in the electron microscope. Philips technical library. (1976).
- 6.- Holt et al. Thin solid films. 37 , 91, 1976.
- 7.- Dresner and Shallcross. Crystallinity and electronic properties of evaporated CdS films. J. App. Phys. 34, 1963.
- 8.- Weimer P. K. The insulated gate thin film transistor. Physics of thin films. 1964.
- 9.- Kasmersky, Berry and Allen. Grain boundary and stacking - fault effects on CdS film conductor. Solar Cells. Gordon and Breach.(1971).
- 10.- Callaway J. Energy band theory. Academic Press.(1964).
- 11.- Mc Kelvey J.P. Solid state and semiconductor physics. Harper International. (1966).
- 12.- Slater J. C. Quantum theory of molecules and solids. -- Vol. 2. McGraw-Hill. (1965).
- 13.- Mc Mahon. Thermal radiation from partially transparent reflecting bodies. J. Op. Soc. of America. 40, 1950.

- 14.- Shalimova K. V. Física de los semiconductores. Editorial MIR. (1975).
- 15.- Estrada J. Radiación solar. Apuntes de la escuela de verano sobre fotopilas solares para uso terrestre. Atlahuetzia, Tlaxcala. (1975).
- 16.- Lange. Hand book of chemistry. McGraw-Hill. (1967).
- 17.- Wright. Semiconductors. Science paperbacks. (1966).
- 18.- Hovell H.J. Solar cells. Semiconductors and semimetals. Vol. 11. (1975).
- 19.- Martin and Leonard. Electrons and Crystals.
- 20.- Anderson J.C. Conduction in thin semiconductor films.
- 21.- Ham and Mattis. Electrical properties of thin films -- semiconductors. I. B. M. Journal. (1960).
- 22.- Ziman J. M. Principles of the Theory of solids. Cambridge U. Press. (1973).
- 23.- Ziman J. M. Electrons and Phonons. Oxford U. Press. (1967)
- 24.- Patritz I. R. Theory of photoconductivity in semiconductor films. Physical Review. 104, 1508, 1956.
- 25.- Kazmersky et al. Role of defects in determining the electrical properties of CdS thin films. J. App. Phys. 43, 1972
- 26.- Bube R. Photoconductivity in Solids.
- 27.- Nicholas and Woods. Evaluation of electron trapping parameters from conductivity glow curves in CdS. Brit. J. App. Phys. 15, 783, (1964).
- 28.- Wilkins and Randall. Phosphorescence and electron traps. Proc. Roy Soc. A 184, 366, 1945.

- 29.- Grossweiner. An note on the analysis of first-order glow curves. J. App. Phys. 24, 306, 1953.
- 30.- Weisberg and Schade. A technique for trap determination in low-resistivity semiconductors. J. App. Phys. 39,5149 1968.
- 31.- Martines F. M. Thermal conductivity of diamond. Tesis - doctoral. Oxford. (1976).