



**Centro de Investigación y Estudios Avanzados
del IPN**

Unidad Querétaro

**“ Propiedades fotoeléctricas de películas delgadas de PbS
sometidas a tratamientos térmicos en diferentes atmósferas”**

Tesis que presenta

Jaime Alvarez Quintana

Para obtener el Grado

Maestro en Ciencias

En la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Director de Tesis : Dr. Rafael Ramírez Bon

**CINVESTAV I.P.N.
SECCION DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION**

Santiago de Querétaro, Qro., Febrero del 2003

CLASIF.:	
ADQUIS.:	SS1-020
FECHA:	10-VII-2003
PROCED.:	Tesis-2003

Agradecimientos

Agradezco al Conacyt por su apoyo económico, a través de la beca-credito que me permitió realizar los estudios de maestría y del proyecto con número de referencia 34514-U titulado: "Crecimiento e impurificación de materiales semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas", con el cual tuve la oportunidad de terminar la parte final de mi tesis.

Agradezco al Dr. Rafael Ramírez Bon, por tener confianza en mi trabajo, su apoyo de siempre y sus excelentes observaciones.

Agradezco al Dr. Arturo Mendoza Galvan, por su asesoría en este trabajo de investigación, gracias por sus atinados comentarios.

Agradezco al Dr. Yuri Vorobiev, por asesorarme en este trabajo, gracias por la confianza de siempre.

Agradezco al Cinvestav-Unidad Queretaro, como institución y a cada una de las personas que lo conforman, por la oportunidad y el apoyo para poder desarrollar mi proyecto, gracias.

Agradezco a Martín Adelaido Hernández por su apoyo para la obtención de los difractogramas de rayos X.

Agradezco a Eduardo Morales por la colaboración que me brindó en espectroscopia de impedancia.

Agradezco a José Eleazar Urbina Alvarez por su ayuda para la obtención de las imágenes de microscopia de fuerza atómica.

Y un agradecimiento especial a mis compañeros de generación: Joel, Cuahutemoc, Ana, Paco, Hector, David, Gil, Poncho, Lili y Lalo por todo el tiempo que convivimos juntos.

Dedicatorias

A dios por permitirme llegar hasta aquí y por la familia que me ha dado.

A mis padres Javier y Esperanza por enseñarme a luchar en la vida por lo que quiero y por que se que como seres humanos siempre trataron de darme lo mejor. Gracias por la vida que me han dado.

A mi abuelita Josefina[†] por darme una oportunidad en la vida. Te necesito abuela.

A mis hermanos por todo su apoyo y cariño que siempre me han brindado, por cada recuerdo y por cada momento feliz que hemos compartido juntos. Espero que sean a un mas seguido.

A el grupo de “los pollos”: Remigio, Amigo, Cabe, Mojis y Lola, reconozco que cada uno a su manera y siempre con su laudable esfuerzo, labra y da forma a su vida. Son las particularidades de cada uno, cosas insustituibles para los demas lo que los convierte en unicos para mi, los quiero y aprovecho para decirles que ; lo logramos!.

A ti Rita por el cariño y apoyo que siempre me has dado. Hay la llevamos.

A mis cuñadas Mary y Lupe por el apoyo que en su momento me ofrecieron y por las bromas que me aguantaron. Siempre sere así.

A mis cuñados Jose y Moy por todos esos momentos de conbebencia que hemos tenido cada invierno.

A mis tias Teresa y Eustolia por el gran apoyo que me brindaron en los momentos mas dificiles.

A todos ellos ; Muchas Gracias!

Tabla de Contenido

I. Introducción y Antecedentes	11
II. Objetivos	14
IIA. Objetivo General	14
IIB. Objetivos Particulares	14
III. Fundamentos Teóricos	15
IIIA. Espectroscopia de Impedancia	15
IIIB. Estructuras de Contactos Eléctricos y Principios de operación	20
IIIC. Resistencia de Hoja de una Película Delgada	22
IIID. Resistencia de Contactos y Método de la Línea de Transmisión	24
IIIE. Efecto fotoeléctrico interno	26
IIIF. Fronteras de grano en Semiconductores policristalinos	33
IV. Detalles Experimentales	37
IVA. Tratamiento posdepósito	37
IVB. Caracterización de las películas	38
V. Resultados Experimentales: Análisis e Interpretación	39
VA. Propiedades ópticas y estructurales de las muestras sin tratamiento térmico posdepósito	40
VB. Propiedades eléctricas y fotoeléctricas de las muestras sin tratamiento térmico posdepósito	42
VC. Curvas de dispersión experimentales y ajustes	47
VD. Criterios para el análisis de las curvas de dispersión experimentales	48
VE. Análisis de las curvas de dispersión experimentales de la “serie 1”	49
VF. Análisis de las curvas de dispersión experimentales de la “serie 2”	67
VI. Conclusiones y Perspectivas	88
VIA. Conclusiones	88
VIB. Perspectivas	90
A. Deposito en Baño Químico	91
B. Circuito RC en paralelo y tiempo de relajación dieléctrica	98
C. El modelo “Brick Layer”	101
D. Determinación de la resistencia de un semiconductor debajo de un contacto planar	103
E. Relajación de la fotoconductividad	109
F. Simbología	113

Lista de Figuras

Figura 3A.1. a) Modelo de capas y b) Acumulación de carga en las fronteras de grano.....	15
Figura 3A.2. Circuito equivalente para el modelo de los granos y fronteras de grano.....	17
Figura 3A.3. Sistema de tres fases en el plano complejo de impedancias.....	18
Figura 3A.4. Parámetros en el plano complejo de impedancias.....	19
Figura 3A.5. Parámetros en el plano complejo de módulos.....	19
Figura 3B.1. a) Estructura coplanar ideal y b) Estructura tipo Sándwich.....	20
Figura 3B.2. a) Estructura coplanar real, b) Parámetros de la estructura, y c) Flujo de corriente en la estructura.....	21
Figura 3C.1. Parámetros principales de un bloque rectangular de resistencia R	22
Figura 3C.2. Resistor en película delgada.....	23
Figura 3D.1. Difusión del metal de contacto, a) Totalmente, b) Parcialmente, c) sin difusión.....	24
Figura 3D.2. Configuración para realizar mediciones de resistencia de contactos por TLM.....	25
Figura 3D.3. Gráfica de Resistencia entre contactos contra Distancia entre contactos.....	25
Figura 3E.1. Transiciones energéticas posibles de un electrón.....	27
Figura 3E.2. Transiciones Directas e Indirectas de un electrón.....	27
Figura 3E.3. Variación de la concentración de los portadores de carga al tiempo de iluminar.....	30
Figura 3E.4. a) Pulso rectangular de luz, b) Relajación de la conductividad.....	31
Figura 3E.5. Curva de Relajación de la fotoconductividad, al aplicar iluminación y en la oscuridad.....	32
Figura 3F.1. Formas en que puede interactuar la fotoexcitación con las fronteras de grano.....	34

Figura.3F.1. Efecto de la iluminación sobre la altura de la frontera de grano.....	34
Figura.3F.3. Diagrama de Energía de Bandas para una Barrera de Potencial de una Frontera de Grano bajo fotoexcitación.....	36
Figura.5A.1 Difractograma de rayos X de la "serie 1".....	40
Figura.5A.2. a) Transmitancia y b) reflectancia de las muestras de la serie "1".....	41
Figura.5A.3 Curva de espesor de las películas en función del tiempo de depósito.....	42
Figura.5B.1. Plano complejo de impedancias de la muestra con contactos de plata.....	43
Figura.5B.2. Gráfica de resistencia entre contactos contra distancia entre contactos la muestra con contactos de plata.....	44
Figura.5B.3. Plano complejo de módulos de la muestra con contactos de plata.....	44
Figura.5B.4. plano de impedancia y modulo complejo contra la frecuencia de la muestra con contactos de plata.....	45
Figura.5B.5. Gráfica de resistencia entre contactos contra distancia entre contactos, para la muestra con contactos de oro.....	46
Figura.5E.1. Curva de Dispersión Z'' vs Z' , de la muestra con 1.5 hrs. de depósito.....	49
Figura.5E.2. Curva de Dispersión M'' vs M' , de la muestra con 1.5 hrs. de depósito.....	50
Figura.5E.3. a) Curvas de respuesta a la frecuencia de la impedancia compleja y b) modulo complejo.....	51
Figura.5E.4. Curva experimental (roja) y ajustada (verde) del plano complejo de impedancias para la muestra con 5 hrs. de depósito.....	52
Figura.5E.5. Curva experimental (roja) y ajustada (verde) del plano complejo de impedancias para la muestra con 5 hrs. de depósito.....	52

Figura.5E.6. Curva experimental (roja) y ajustada (verde) del plano complejo de modulo contra frecuencia para la muestra con 5 hrs. de deposito.....	53
Figura.5E.7. Curva del plano real de impedancias contra la frecuencia de las peliculas de la “serie 1”, bajo oscuridad	54
Figura.5E.8. Imágenes de AFM: a) y c) Muestra con de 1.5 hrs. de deposito, b) y d) Muestra con 5 hrs. de deposito.....	55
Figura.5E.9. Grafica de la porosidad de las muestras en función del tiempo de deposito.....	56
Figura.5E.10. Plano complejo de impedancias para la muestra con 1.5 hrs. de deposito, bajo iluminación.....	56
Figura.5E.11. Plano complejo de módulos de la muestra con 1.5 hrs. de deposito, bajo iluminación.....	57
Figura.5E.12. Curvas de impedancia y modulo complejo contra la frecuencia.....	57
Figura.5E.13. Curvas de Impedancia Imaginaria contra frecuencia, de las muestras de la “serie 1” bajo iluminación.....	58
Figura.5E.14. Plano complejo de impedancias de la muestra con 5 hrs. de deposito, bajo iluminación.....	59
Figura.5E.15. Plano complejo de módulos de la muestra con 5 hrs. de deposito, bajo iluminación.....	60
Figura.5E.16. Curvas de impedancia y modulo complejo contra la frecuencia en la muestra de 5 hrs. de deposito, bajo fotoexcitación.....	60
Figura.5E.17. Curvas de la impedancia real contra la frecuencia, de las muestras de la “serie 1”, bajo iluminación.....	61
Figura.5E.18. Gráfica de sensibilidad en función de la fracción volumétrica.....	62
Figura.5E.19. Gráfica de sensibilidad en función del espesor de la muestra.....	62
Figura.5E.20. Curvas de relajación de la fotoconductividad, para las muestras de la “serie 1”.....	63

Figura.5E.21. Curvas de Fotosensibilidades de los granos(I) y fronteras de grano(II) para las muestras de la “serie 1”	65
Figura.5E.22. Curvas de dispersión de la muestra de 5 hrs. de deposito bajo diferentes temperaturas.....	65
Figura.5E.23. Curvas de pvs 1/T de la muestra con 5 hrs. de depósito.....	66
Figura.5F.1. Curvas de dispersión para la muestra con 1.5 hrs. de deposito: a) I y IV con tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente y b) II y III sin tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente	68
Figura.5F.2. Curvas de impedancia y modulo complejo contra frecuencia para la muestra con 1.5 hrs. de deposito: a) I y IV con tratamiento térmico y b) II y III sin tratamiento térmico.....	68
Figura.5F.3. Curvas de modulo complejo para la muestra con 1.5 hrs. de deposito.....	69
Figura.5F.4. Curvas de modulo complejo para la muestra con 1.3 hrs. de deposito.....	69
Figura.5F.5. Curvas de modulo complejo para la muestra con 5 hrs. de deposito.....	70
Figura.5F.6. Curvas de dispersión para la muestra con 3 hrs. de deposito.....	70
Figura.5F.7. Curvas de dispersión para la muestra con 5 hrs. de deposito.....	71
Figura.5F.8. Curvas de sensibilidad: I y II son las sensibilidades de los granos antes y después del tratamiento respectivamente, III y IV son las sensibilidades de las fronteras de grano antes y después del tratamiento térmico respectivamente.....	72
Figura.5F.9. Curvas de dispersión para la muestra con 1.5 hrs. de deposito: a) I y IV con tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente y b) II y III sin tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente	74

Figura.5F.10. Curvas de dispersión para la muestra con 3 hrs. de deposito: a) I y IV con tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente y b) II y III sin tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente.....	75
Figura.5F.11. Curvas de dispersión para la muestra con 1.5 hrs. de deposito: a) I y IV con tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente y b) II y III sin tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente.....	75
Figura.5F.12. Curvas de modulo complejo para la muestra con 1.5 hrs. de depósito.....	76
Figura.5F.13. Curvas de modulo complejo para la muestra con 3 hrs. de depósito.....	76
Figura.5F.14. Curvas de modulo complejo para la muestra con 5 hrs. de depósito.....	77
Figura.5F.15. Variación de la fotosensibilidad total de las muestras antes (I) y después (II) del tratamiento.....	78
Figura.5F.16. Variación de la sensibilidad de los granos antes (I) y después (II) del tratamiento.....	79
Figura.5F.17. Variación de la sensibilidad de las fronteras de grano antes (I) y después (II) del tratamiento.....	79
Figura.5F.18. Curvas de dispersión para la muestra con 1.5 hrs. de deposito: I y IV con tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente, II y III sin tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente.....	80
Figura.5F.19. Curvas de dispersión para la muestra con 3 hrs. de deposito.....	81
Figura.5F.20. Curvas de dispersión para la muestra con 5 hrs. de deposito.....	81
Figura.5F.21. Variación de la fotosensibilidad total de las muestras antes (I) y después (II) del tratamiento.....	83
Figura.5F.22. Variación de la sensibilidad de las fronteras de grano antes (I) y después (II) del tratamiento.....	83

Figura. 5F.23. Variación de la sensibilidad de los granos antes (I) y después (II) del tratamiento.....	84
Figura. 5F.24 Imágenes de AFM para la muestra con 1.5 hrs. de depósito.....	86
Figura. 5F.25 Imágenes de AFM para la muestra con 5 hrs. de depósito.....	86
Figura. A.1. Sistema Básico para la Obtención de Películas por DBQ.....	91
Figura. A.2. Proceso de Crecimiento de una Película por DBQ.....	93
Figura. B.1 Circuito RC en Paralelo.....	98
Figura. C.1. Modelo Brick-Layer de una Microestructura.....	101
Figura. C.2. Circuito Eléctrico Equivalente en el Modelo Brick-Layer.....	102
Figura. C.3. Representación Esquemática de un Grano separado por una Frontera de Grano.....	102
Figura. D.1. a)Difusión del Metal de Contacto hacia la película, b)Corriente en las vecindades del Electrodo.....	103
Figura. D.2. Configuración Básica para la medición de Rsh y Rc por TLM.	103
Figura. D.3. a) Comportamiento de Rend cuando Rsm=0, b) Comportamiento de Rend cuando Rsm≠0.....	108
Figura. E.1. Tendencia a Cero de la Concentración de los portadores de carga cuando se interrumpe la iluminación en el instante t=0.....	110

Lista de Tablas

Tabla 3.1. Relación entre las funciones complejas de modulo, permitividad, admitancia con la impedancia.....	18
Tabla 4.1. Características y Composición de las diferentes series de películas.....	37
Tabla 4.2. Técnicas de Caracterización y Propiedades analizadas en cada serie.....	38
Tabla 5.1. Valores de resistencia entre contactos, par la muestra con electrodos de plata.	43
Tabla 5.2. Valores de resistencia entre contactos, par la muestra con electrodos de oro.	46
Tabla 5.3. Resultados para las películas de la “serie 1” bajo condiciones de oscuridad total y temperatura ambiente.....	53
Tabla 5.4. Resultados de las muestras de la “serie 1”, bajo iluminación.....	61
Tabla 5.5. Resultados de las propiedades fotoeléctricas de las muestras de la “serie 1”	62
Tabla 5.6. Resultados de las Fotosensibilidades de las muestras, calculadas a partir de la corriente.....	64
Tabla 5.7. Sensibilidades para los granos y fronteras de grano, de la “serie 1”.....	64
Tabla 5E.8. resultados para la muestra con 5 hrs. de depósito, bajo diferentes temperaturas.....	66
Tabla 5.9. Resultados de las muestras con tratamiento térmico en aire y bajo oscuridad.....	71
Tabla 5.10. Resultados de las muestras con tratamiento térmico en aire y bajo iluminación.....	71
Tabla 5.11. Fotosensibilidades de las muestras antes y después del tratamiento térmico.	72

Tabla 5.12. Fotosensibilidades de las granos y fronteras de granos antes y después del tratamiento térmico.....	73
Tabla 5.13. Resultados de las muestras bajo la oscuridad para antes y después del tratamiento.....	77
Tabla 5.14. Resultados de las muestras bajo iluminación para antes y después del tratamiento.....	77
Tabla 5.15. Sensibilidad total de las muestras antes y después del tratamiento térmico.....	78
Tabla 5.16. Sensibilidad de los granos antes y después del tratamiento térmico.....	78
Tabla 5.17. Sensibilidad total de las fronteras de grano antes y después del tratamiento térmico.....	78
Tabla 5.18. Resultados de las muestras bajo la oscuridad para antes y después del tratamiento.....	82
Tabla 5.19. Resultados de las muestras bajo iluminación para antes y después del tratamiento.....	82
Tabla 5.20. Sensibilidad total de las muestras antes y después del tratamiento térmico.....	82
Tabla 5.21. Sensibilidad de las fronteras de grano muestras antes y después del tratamiento térmico.....	82
Tabla 5.22. Sensibilidad de los granos muestras antes y después del tratamiento térmico.....	82

Resumen

Un conjunto de dos series de películas delgadas de PbS fueron obtenidas por la técnica de depósito de baño químico con la finalidad de estudiar y analizar sus propiedades eléctricas y fotoeléctricas bajo el efecto de diferentes tratamientos térmicos posdepósito. Cada serie estuvo conformada por cinco películas obtenidas a diferente tiempo de depósito (1.5, 2, 3, 4 y 5 hrs.). Una de las series se utilizó para el estudio de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas del material sin ningún tratamiento posdepósito. A la otra serie se le aplicaron tratamientos térmicos a una temperatura de 100° C por periodo de 1 hr. en tres diferentes atmósferas (aire, argón y una mezcla de hidrogeno y nitrógeno en proporciones de 20% y 80% respectivamente). El análisis de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de las tres series fue realizado por espectroscopia de impedancia.

El estudio elaborado usando espectroscopia de impedancia y módulo eléctrico muestra que la interacción química entre los gases de la atmósfera bajo la cual se realizó el tratamiento y las fronteras de grano están directamente relacionadas con la resistividad y la fotosensibilidad de las películas. Estudios adicionales por medio de difracción de rayos X, microscopia de fuerza atómica y microscopia electrónica de barrido fueron también realizados mostrando que las películas con una mayor densidad de fronteras de grano y una fracción volumétrica mayor eran las que mostraban mejores propiedades fotoeléctricas aunque presentaban una alta resistividad.

ABSTRACT

A set of two series of chemically deposited PbS thin films were obtained with the intention to examine and to study the electrical and photoelectrical properties and their behaviour under thermal annealing.

Each series were constituted by five thin films and deposited to different deposition time (1.5, 2, 3, 4, 5 hours respectively).

A series was utilized to study the electrical and photoelectrical properties of the PbS without a thermal annealing. The another series was thermally annealed to 100° C for 1 hour under three different atmospheres (air, Ar and N₂ + H₂).

The analysis of the electrical and photoelectrical properties were realized totally by Impedance Spectroscopy.

An elaborated study using Impedance Spectroscopy and Electrical Modulus shows that the chemical interaction between the grain boundaries and the atmospheres are related with the resistivity and photosensitivity of the films.

Additional studies of DRX, AFM and SEM shows that the films with high density of grain boundaries and porosity has better photoelectrical properties.

I. Introducción y Antecedentes

Las películas delgadas de PbS han sido un tema de interés por muchos años, principalmente debido a sus propiedades fotoconductoras.

En 1933 Kutzscher en la Universidad de Berlín descubre que el Sulfuro de Plomo PbS tiene propiedades fotoconductoras y responde a una longitud de onda de aproximadamente $3\mu\text{m}$.¹

El PbS es un semiconductor IV-VI, opaco con brillo metálico y presenta un enlace entre el Pb y el S considerado mayormente iónico, tiene la estructura cristalina de la sal de roca (rocksalt), número de coordinación 6 y un grupo espacial $Fm3m$.² Este material posee propiedades únicas entre los semiconductores. Por ejemplo tiene una alta constante dieléctrica ($\epsilon=170$), una alta movilidad para huecos y electrones (600 y $700\text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente), tiene una energía de gap que a temperatura ambiente es de 0.41 eV y en función de la temperatura esta dada por la relación: $E_g = 0.28 + 0.4e^{-4}T$, por lo tanto los coeficientes de la energía de gap son positivos, mientras que para todos los otros semiconductores elementales o compuestos son negativos.³

La mínima energía de gap entre la banda de conducción y la banda de valencia es directa, aunque hay investigaciones donde se reporta evidencia de transiciones indirectas.⁴

El tipo de conductividad es controlada por las vacancias e intersticios, un exceso de plomo causa una conductividad tipo-n y un exceso de azufre causa una conductividad tipo-p,⁵ su resistividad típica esta entre 3×10^{-3} y $3 \times 10^4 \Omega\text{cm}$.

La obtención de películas delgadas de PbS se realiza por el método de depósito de baño químico y se obtuvieron por primera vez alrededor del año 1910.⁶

Las propiedades eléctricas y fotoeléctricas del PbS ya han sido ampliamente estudiadas, algunos autores han propuesto que las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de este semiconductor están relacionadas con las condiciones de crecimiento de la película y la naturaleza del sustrato.⁷ Blount en 1973 a través de estudios de microscopía electrónica de barrido sobre películas de PbS químicamente depositadas, encontró que la fotorespuesta dependía del tamaño de grano y la topografía,⁷ Feldner en 1968 también

observó la dependencia de la fotosensibilidad sobre el tamaño de grano.⁷ Otros autores han reportado la dependencia de la fotosensibilidad con una alta densidad de defectos estructurales sobre la matriz de PbS y con tamaños de grano muy pequeños.⁸

También se ha reportado que las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de películas delgadas de PbS policristalinas difieren de las del material cristalino (bulk material) a causa de las fronteras de grano.⁹

En estudios más recientes realizados en películas de PbS químicamente depositadas y con tratamientos térmicos posdeposición en atmósfera de oxígeno se ha encontrado que la resistividad eléctrica varía con la cantidad de oxígeno adsorbido en las fronteras de grano.¹⁰ Por otro lado, también se ha reportado que la máxima fotosensibilidad para una muestra de 200 nm de espesor se alcanza después de 8 hrs. de tratamiento térmico a 75° C en una atmósfera de aire¹¹ y que después de un tratamiento térmico a 300° C en atmósfera de nitrógeno las películas de PbS no presentan fotoconductividad, relacionándolo el autor a un mejoramiento en la cristalinidad de las películas.¹²

Como se puede ver, ya también se han realizado estudios de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de películas delgadas de PbS bajo la influencia de tratamientos térmicos tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno.

Sin embargo, los pocos autores que han hecho esto, algunos ya han relacionado la variación de estas propiedades solo de manera *cualitativa* con los granos y con las fronteras de grano, de modo que no se han realizado estudios que le den un enfoque *cuantitativo* a la influencia de los granos y fronteras de grano sobre las propiedades eléctricas y fotoeléctricas para poder observar cual de las dos fases tiene una mayor influencia sobre estas propiedades.

En el presente trabajo se realiza un análisis detallado de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de granos y fronteras de grano de películas delgadas de PbS a través de la técnica de espectroscopia de impedancia. El poder de la espectroscopia de impedancia está en su capacidad para resolver respuestas eléctricas en diferentes regiones microestructurales (contactos eléctricos, fronteras de grano y granos) dentro de una muestra. El desafío es identificar cuáles características del plano complejo de impedancias corresponden a cuáles regiones de la microestructura. Un semicírculo en la

región de altas frecuencias en el plano complejo de impedancias refleja la contribución de los granos, un arco en la región de bajas frecuencias es causado por las fronteras de grano y un arco adicional en bajas frecuencias puede ser generado por efecto de los contactos eléctricos. A si mismo, la espectroscopia de impedancias es una poderosa técnica para la cuantificación de la fracción volumétrica(razón de la dimensión de la frontera de grano y la dimensión del grano) en materiales policristalinos.

Debido a que esta técnica separa las respuestas eléctricas de los granos y fronteras de grano, se pueden calcular las resistividades de cada fase y con esto ver de manera cuantitativa el efecto que se produce en estas propiedades después de ser sometidas a ciertos procesos.

II. Objetivos

II.A. Objetivo General

Mejorar las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de películas delgadas semiconductoras de PbS obtenidas por la técnica de depósito de baño químico, a través de tratamientos térmicos posdepósito en diferentes atmósferas.

II.B. Objetivos Particulares

- Análisis de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de películas delgadas de PbS, sin la influencia de ningún tratamiento posdepósito, utilizando espectroscopia de impedancia.
- Análisis de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de películas delgadas de PbS, bajo la influencia de un tratamiento térmico en atmósfera de aire, utilizando espectroscopia de impedancia.
- Análisis de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de películas delgadas de PbS, bajo la influencia de un tratamiento térmico en atmósfera de argón utilizando espectroscopia de impedancia.
- Análisis de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de películas delgadas de PbS, bajo la influencia de un tratamiento térmico en una atmósfera formada por la mezcla de hidrógeno (20%) y nitrógeno (80%), utilizando espectroscopia de impedancia.
- Cuantificar las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de los granos y fronteras de grano de las películas delgadas de PbS en cada uno de los diferentes tratamientos térmicos a que fueron sometidas.

III. Fundamentos Teóricos

III.A. Espectroscopia de Impedancia

En todo proceso de caracterización eléctrica, lo cual necesariamente involucra movimiento de portadores de carga; la espectroscopia de impedancia se a convertido en una técnica cada vez mas utilizada para la investigación del comportamiento de dichos portadores en granos y fronteras de grano de materiales policristalinos no metálicos, así como aquellas propiedades que puedan influenciar la conductividad de estos materiales, debido a que esta técnica no involucra mas que mediciones eléctricas realmente sencillas.

Otro punto importante de esta técnica, es que el comportamiento eléctrico de un material de una sola fase puede describirse matemáticamente por una función compleja tal como la impedancia (Z) o la admitancia (Y). Esto ofrece la posibilidad de pensar en proponer un modelo a base de circuitos eléctricos en serie y paralelo en términos de resistores, capacitores e inductores que modele el comportamiento eléctrico de un sistema tan complejo como lo es un sistema policristalino.¹³

III.A.1. Modelo de Hsiu-Fung o de Capas

El modelo teórico de capas comienza cuando imaginamos a la muestra formada por un gran numero de bloques delgados acomodados en forma compacta Fig.3A.1(a). Estos bloques a su vez estarán formados por los granos microcristalinos que constituyen la muestra.

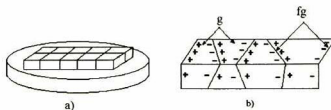


Fig. 3A.1(a). Modelo de capas, b) Acumulación de cargas en la frontera de grano.

Al aplicar un campo eléctrico a través de unos electrodos colocados al sistema, se pueden provocar migración de cargas y/o procesos de polarización en el interior del

material. Si los portadores de carga son de tamaño atómico, es decir iones, las cargas no podrán salvar la barrera que presenta la frontera de grano, así la acumulación de carga en la vecindad cercana a las fronteras de grano, hacen pensar en un sistema de dipolos orientados como se muestra en la Fig.3A.1(b). En el caso de que los portadores de carga sean electrones, entonces las fronteras de grano podrían ser permeables al paso de las cargas y no habrá acumulación de portadores de carga en las fronteras de granos, sin embargo todavía podrían ponerse en marcha mecanismos de polarización electrónica capaces de contribuir a los proceso de relajación dieléctrica. De tal modo que la respuesta total del sistema revelará las contribuciones debidas a polarización y transporte de cargas tanto en el material como en la interfase electrodo / muestra.¹⁴

El siguiente paso consiste en elaborar un circuito eléctrico equivalente que permita el análisis de la respuesta dieléctrica del sistema. En este proceso una resistencia (R) representará una trayectoria de conducción, ya sea a través de los granos o de las fronteras de grano y elementos capacitivos (C) se asociaran a regiones de polarización de cargas espacial.

III.A.2. Construcción del Circuito Eléctrico Equivalente.

Las combinaciones de los elementos eléctricos y las interconexiones de estas combinaciones deben conectarse en el orden en que ocurre el proceso físico de manera que se logre una mejor simulación del comportamiento experimental del sistema físico. De modo que si una resistencia R_g , describe un trayectoria de conducción en los granos del material, esta debe combinarse en paralelo con una capacitancia C_g , que describe la polarización del mismo grano. Evidentemente estos elementos son físicamente inseparables, la combinación en paralelo refleja esto.

Ahora, si las fronteras de grano representan un barrera para los portadores de carga entonces una resistencia R_{fg} puede representar la correspondiente trayectoria de conducción y una capacitancia C_{fg} en paralelo con R_{fg} describirá la polarización en las fronteras de grano. Debido a que los granos y las fronteras de grano se pueden describir de manera independiente, eso significa que los elementos $R_g C_g$ y $R_{fg} C_{fg}$ pueden conectarse en serie. El resultado se muestra en la Fig.3A.2. Sumar todos los elementos

RC de granos y fronteras de grano que forman un bloque produce el circuito equivalente de esa porción de la muestra.

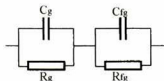


Fig. 3A.2. Circuito equivalente para el modelo de los granos y fronteras de grano.

Ahora, por una parte, si el circuito equivalente de un bloque se expresa en términos de impedancias entonces cada bloque tendrá una impedancia $Z_b = Z_g + Z_{fg}$. Por otra parte, los bloques quedarán conectados en paralelo cuando se coloquen los electrodos en la muestra, es decir, si designamos por Z_m la impedancia total de la muestra, entonces $1/Z_m = \sum(1/Z_b)$ describirá la impedancia de la muestra completa. Sustituyendo la expresión para Z_b se puede tener una expresión como $Z_m = \sum Z_g + \sum Z_{fg}$, esta expresión describe la impedancia total de la muestra.¹⁵

En la región de los electrodos pueden ocurrir procesos eléctricos interesantes, estos pueden describirse por otra combinación de $R_{el}C_{el}$, en paralelo. El argumento que puede justificar esta proposición es que se puede pensar que la interfase electrodo/muestra está formada por una superficie metálica cargada y acompañada por una capa de carga de signo opuesto localizada en la primera capa atómica del material. Esta condición se satisface fácilmente en materiales conductores de iones. $R_{el}C_{el}$, en paralelo, se agregaría en serie a los dos elementos anteriores y el circuito equivalente se puede considerar completo así la impedancia total es $Z_t = \sum Z_g + \sum Z_{fg} + \sum Z_{el}$. Si cada uno de los términos que forman Z_t se pueden poner en función de los elementos R y C , entonces cada uno de ellos tendrá la forma $Z = (1/R + j\omega C)^{-1}$, donde $j = \sqrt{-1}$ y $\omega = 2\pi f$, f es la frecuencia de la señal, esta función describe un semicírculo en el plano complejo de impedancias Z'' vs Z' , las cuales son las partes imaginaria y real de la impedancia respectivamente, entonces Z_t describiría, el plano Z'' vs Z' tres semicírculos generados por las tres mallas RC en paralelo, combinadas en serie Fig. 3A.3. La resolución de los semicírculos depende los valores R y C involucrados.

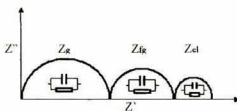


Fig. 3A.3. Sistema de tres fases en el plano complejo de impedancias.

Para un problema en particular puede ser suficiente el análisis de datos en el formalismo de impedancias, pero si no fuera el caso, es posible correlacionar otros formalismos para completar el análisis. Los formalismos adicionales son: admitancias, $Y = Y' + jY''$; permitividad, $\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$; modulo complejo, $M = M' + jM''$. Estos están relacionados por $Y = Z^{-1}$, $M = j\omega C_o Z$, $\epsilon = -jY \omega C_o$, C_o es la capacitancia en el vacío.

La tabla 3.1, muestra las funciones relacionadas con la impedancia así mismo como la relación entre ellas.

	M	Z	Y	ϵ
M	M	$j\omega C_o Z$	$j\omega C_o Y^{-1}$	ϵ^{-1}
Z	$(j\omega C_o)^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$(j\omega C_o)^{-1} \epsilon^{-1}$
Y	$j\omega C_o M^{-1}$	Z^{-1}	Y	$j\omega C_o \epsilon$
ϵ	M^{-1}	$(j\omega C_o)^{-1} Z^{-1}$	$(j\omega C_o)^{-1} Y$	ϵ

Tabla 3.1. Relación entre las funciones complejas de modulo, permitividad, admitancia con la impedancia.

III.A.3. Análisis del Plano Complejo de Impedancia Z'' vs Z' .

Las características dieléctricas para un material usando el formalismo de la impedancia compleja Z^* están dadas por $Z^* = Z' + jZ''$, al analizar el semicírculo generado por esta función, como se muestra en la Fig.3A.4. R es el valor de la impedancia real en la intersección del semicírculo con el eje Z' y a partir de aquí se puede calcular la resistividad de los granos, fronteras de grano e incluso de los electrodos, τ_z es el tiempo de relajación evaluado en el máximo del semicírculo de impedancias y corresponde a una frecuencia que satisface $\omega_{\max} R_z C_z = 1$, de donde $\tau_z = R_z C_z$, de aquí se puede calcular el valor de C y con este obtener la permitividad de los granos del material.¹⁶

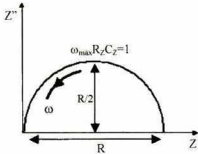


Fig. 3A.4. Parámetros en el plano complejo de impedancias.

III.A.4. Análisis del Plano Complejo de Módulos M'' vs M' .

Otra alternativa para obtener información acerca de las propiedades eléctricas del material es el análisis del módulo complejo el cual está dado por $M = M' + jM''$ como se observa en la Fig. 3A.5, de donde ϵ_0/C es la intersección del semicírculo con el eje M' y a partir de aquí se puede calcular la permitividad en altas frecuencias ϵ_∞ , τ_m es tiempo de relajación evaluado a la frecuencia a la cual la pérdida del módulo eléctrico M'' es máxima y también satisface la relación $\omega_{\max} \tau_m = 1$, donde $\tau_m = R_m C_m$.

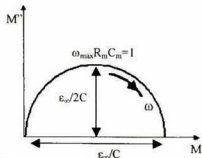


Fig. 3A.5. Parámetros en el plano complejo de módulos.

Los tiempos de relajación τ_z y τ_m son parecidos pero no iguales, esto es debido a que el tiempo de relajación de la impedancia incluye el efecto de las fronteras de grano, lo cual no afecta el tiempo de relajación del módulo eléctrico, que es debido únicamente a los granos.¹⁷

Para la situación ideal se tendría que $\tau_z = \tau_m = \epsilon_0 \epsilon_c / \sigma$ por lo cual, se obtendría el valor de la conductividad DC de la muestra usando una técnica AC , esto indica que cuando estos dos tiempos son iguales no existen fronteras de grano y se trataría de un monocristal, en el cual sí se puede calcular la conductividad de esta manera.

III.B. Estructuras de Contactos Eléctricos y Principios de Operación

Hay dos configuraciones básicas para películas semiconductoras delgadas fotoconductoras. Esas configuraciones se muestran en la Fig. 3B.1.

La estructura superficial o coplanar ideal, una de las más usadas, tiene los contactos depositados casi sobre el plano de la película delgada de material depositado, para que la radiación luminosa pase entre los dos contactos de manera que excite al material, y la estructura de sándwich la cual consiste de una capa de material colocada entre dos electrodos, uno de los cuales tiene que ser transparente con la finalidad de que deje pasar la radiación para que se excite el material.¹⁸

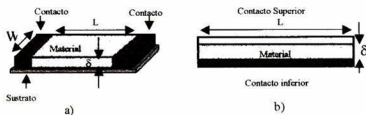


Fig. 3B.1. a) Estructura coplanar ideal y b) Estructura tipo sándwich.

III.B.1. Estructura Coplanar

La fig.3B.1(a) muestra la estructura coplanar ideal y los parámetros principales. Los contactos y la película casi están en el mismo plano geométrico. La estructura es geoméricamente bidimensional ($L, W \gg \delta$) pero su flujo de corriente es unidimensional, normal a los electrodos y constante sobre el área transversal $A = W\delta$. Desde el punto de vista de aplicación es mejor caracterizar un material fotoconductor con su resistencia, así para una estructura coplanar ideal se tiene:

$$R = \frac{\rho L}{A} = \frac{\rho L}{W\delta} \quad (III.1)$$

donde δ es el grosor de la película, ρ es la resistividad, W es el ancho de la muestra y L la separación entre los electrodos.

Ya que es muy difícil colocar los electrodos en la configuración coplanar ideal, debido principalmente a que la altura de las caras sobre las cuales deben estar colocados es del orden de 10^{-6} mts. Es por eso necesario utilizar en una estructura coplanar prácticamente realizable como la que muestra la Fig. 3B.2(a) y (b). Tal estructura no cumpliría totalmente con la condición impuesta por la ecuación III.1, debido a que el flujo de corriente no sería unidimensional en el material que está debajo del contacto como se puede observar en la Fig. 3B.2(c), pero sería una buena aproximación para un primer cálculo de la resistencia de la película delgada considerar que este flujo de corriente no coplanar se puede despreciar, aunque como más adelante se mirará en realidad si puede tener efectos significativos.

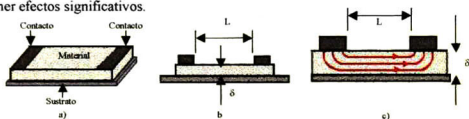


Fig. 3B.2. a) Estructura coplanar real, b) Parámetros de la estructura, y c) Flujo de corriente en la estructura.

III.B.2. Estructura Sándwich

La Fig. 3B.1(b), muestra la estructura básica sándwich la cual consiste de una película de semiconductor colocada entre dos contactos eléctricos.

Tal como la estructura coplanar, la estructura de sándwich es también depositada sobre un sustrato conductor, y si el semiconductor es fotorresistivo entonces al menos uno de estos electrodos debe ser transparente a la radiación de operación.

En contraste con la estructura coplanar real, el flujo de corriente siempre es unidimensional y el campo eléctrico es constante en toda la estructura de manera que su resistencia puede ser calculada sin ningún problema por medio de la relación:

$$R = \frac{\rho \delta}{A} = \frac{\rho \delta}{WL} \quad (III.2)$$

donde δ es el grosor de la película, ρ es la resistividad, W y L el ancho y largo de la superficie de la muestra.

III.C. Resistencia de Hoja de una Película Delgada (Sheet Resistance)

En películas delgadas semiconductoras, la resistividad es una función de la profundidad. Para el diseño de fotoconductores, es conveniente trabajar con un parámetro llamado “resistencia de hoja” R_s .¹⁹

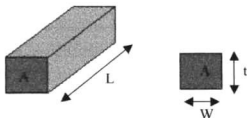


Fig. 3C.1. Parámetros principales de un bloque rectangular de resistencia R .

Considere la resistencia (R) de un bloque regular de un material semiconductor uniformemente dopado, tal como se muestra en la Fig. 3C.1. En esta muestra la resistencia está dada por:

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

Donde ρ es la resistividad de la muestra, L y A son la longitud y el área de la sección transversal respectivamente.

Si W es el ancho de la muestra y t es su grosor, entonces la resistencia puede ser escrita como:

$$R = \rho \frac{L}{Wt} = \frac{\rho}{t} \left(\frac{L}{W} \right) \quad (III.3)$$

Donde $R_{sh} = \rho/t$ es la resistencia de hoja de la capa activa del material.

$$R = R_{sh} \frac{L}{W} \quad (III.4)$$

Estrictamente hablando, la unidad para la resistencia de hoja es el ohm. Para evitar confusión entre R y R_{sh} , sin embargo, la resistencia de hoja es especificada en unidades de “ohms por cuadrado”. La razón L/W puede ser tomada como el número de unidades cuadradas de cualquier tamaño de material semiconductor.

Por ejemplo, la Fig. 3C.2 muestra la vista superior de un típico resistor con contactos en cada extremo. El cuerpo del resistor es de 7 “cuadrados”. Si la resistencia de hoja de esos cuadros fuera de $50\Omega/\text{cuadrado}$, entonces cada resistor sin incluir contactos tendrá una resistencia de 350Ω .

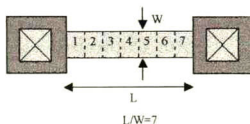


Fig. 3C.2 Resistor en película delgada.

La resistencia de una hoja puede también ser medida por el método de las cuatro puntas. Un factor de corrección geométrica (CF) es usualmente requerido para convertir la razón medida de voltaje/corriente por el método de las cuatro puntas a la resistencia de hoja. Este factor de corrección toma en cuenta el tamaño de la muestra, la forma y espaciamiento entre las puntas de prueba.

La resistencia de hoja mediada por este método esta dada por:

$$R_s = \left(\frac{V}{I} \right) CF \quad (III.5)$$

Donde V es el voltaje DC a través de las dos puntas de prueba para el voltaje e I es la corriente DC circulando hacia las dos puntas de prueba para la corriente. El valor de CF para muestras de varios tamaños y formas puede usualmente ser encontrado en tablas de referencia. Otra forma de poder medir la resistencia de hoja es por el método de la línea de transmisión el cual permite hacerlo de una manera más sencilla.

III.D. Resistencia de contactos y método de línea de transmisión (TLM).

La resistencia de contactos y la resistencia de hoja de películas delgadas semiconductoras sobre sustratos no conductivos son generalmente evaluados usando el método de línea de transmisión (TLM).

La resistencia producida por contactos planares puede conducir a los tres siguientes casos.²⁰

- El metal del contacto tiende a difundirse totalmente hacia la película delgada semiconductor, tal como se muestra en la Fig. 3D.1(a).
- El metal del contacto tiende a difundirse parcialmente hacia la película delgada semiconductor, tal como se muestra en la Fig. 3D.1(b).
- El metal del contacto no se difunde hacia la región del material semiconductor, tal como se muestra en la Fig. 3D.1(c).

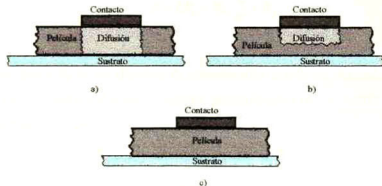


Fig. 3D.1 Difusión del metal de contacto, a) Totalmente, b) Parcialmente, c) sin difusión.

En el análisis de las mediciones realizadas utilizando TLM, en la parte experimental del presente trabajo se tomó en cuenta solo el caso (c), en el cual evidentemente se tienen las siguientes consideraciones:

- La resistencia del metal de contacto es cero.
- La resistencia de hoja del semiconductor bajo el contacto es igual a la resistencia de hoja del semiconductor entre los contactos.²¹

Claramente ninguna de estas dos consideraciones es correcta, tal como lo hacen ver los casos (a) y (b).

En el TLM convencional, un número determinado de contactos de geometría rectangular son colocados sobre el semiconductor con un espaciamiento regular variable L entre contactos ($L_{12}=L$, $L_{23}=2L$, $L_{34}=3L$) como se observa en la Fig. 3D.2.

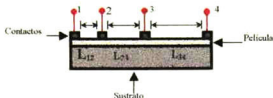


Fig. 3D.2. Configuración para realizar mediciones de resistencia de contactos por TLM.

En este caso la resistencia total R medida entre dos contactos adyacentes cualesquiera es dos veces la resistencia de contacto R_c , más la resistencia de hoja R_{sh} del material semiconductor entre contactos, más la resistencia de los cables de interconexión R_p .

$$R = 2R_c + R_{sh} \frac{L}{W} + R_p \tag{III.6}$$

El valor de la resistencia R_p de los alambres de interconexión puede ser estimada por la unión de dos alambres interconectados a el mismo contacto, generalmente esta resistencia es muy pequeña y por lo tanto se desprecia $R_p \approx 0$.

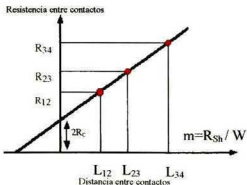


Fig. 3D.3. Grafica de Resistencia entre contactos contra Distancia entre contactos.

Para calcular la resistencia de contactos y resistencia de hoja, se construye una gráfica a partir de la resistencia entre contactos adyacentes contra el espaciamiento de dichos contactos ($R_{vs} L$), tal gráfica se muestra en la Fig. 3D.3, de la cual se puede observar que la pendiente de la recta esta determinada por:

$$m = \frac{R_{sh}}{W} \quad (III.7)$$

A partir de la cual se puede calcular la resistencia de hoja del material semiconductor, ya que W es el ancho de contacto y m es la función tangente del ángulo formado por la recta y la intersección con el eje de las abscisas.

Por otra parte la resistencia de contacto se puede calcular a partir de la ordenada al origen de dicha recta, es decir donde se intercepta la recta con el eje de las ordenadas.

$$b = 2R_c \quad (III.8)$$

III.E. Efecto fotoeléctrico interno: Fotoconductividad y relajación de fotoconductividad.

III.E.1. Efecto Fotoeléctrico interno

El efecto fotoeléctrico interno es un proceso de ionización de átomos del semiconductor bajo la acción de la luz, que da lugar a la formación de portadores de carga en desequilibrio adicionales. El proceso primario en el efecto fotoeléctrico interno es la absorción de un fotón con energía suficiente para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción o en los niveles locales, dispuestos en la banda prohibida del semiconductor.²²

Condiciones para la absorción de fotones:

- El electrón necesita una energía mínima para brincar a la banda de conducción.
- Esta energía mínima es la energía de gap entre la banda de valencia y la de conducción del semiconductor.

- Los fotones con energía mayor que la energía de gap del material, también serán absorbidos.

Si la excitación óptica de los electrones ocurre de la banda de valencia a la banda de conducción se da lugar a la formación del par electrón-hueco, es decir, se crean portadores de ambos signos. En este caso, es evidente que la energía del fotón ($h\nu$) no debe ser menor que la anchura de banda prohibida del semiconductor ($h\nu \geq \Delta E_g = E_c - E_v$). Ahora si la excitación de los electrones ocurre de la banda de valencia a un nivel local o de un nivel local a la banda de conducción, se forman portadores de un solo signo, tales transiciones se observan en la Fig. 3E.1.

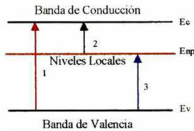


Fig. 3E.1. Transiciones energéticas posibles de un electrón.

En las interacciones anteriores entre el fotón y el electrón se da lugar a la transición óptica directa. Sin embargo, en la red cristalina tiene también cierta probabilidad un proceso más complejo: la interacción del fotón, el electrón y un fonón, como consecuencia de tal interacción el electrón adquiere fundamentalmente la energía del fotón y cambia su número de onda debido al fonón. Tales transiciones se llaman transiciones ópticas indirectas o no verticales. Ambos tipos de transiciones se muestran en la Fig. 3E.2.

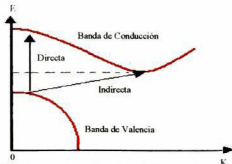


Fig. 3E.2. Transiciones Directas e Indirectas de un electrón.

III.E.2. Fotoconductividad

La conductividad adicional debida al efecto fotoeléctrico interno se llama fotoconductividad y esta se debe al incremento de portadores de carga libre a partir de la absorción de fotones.

Los electrones y los huecos de desequilibrio, formados por la interacción del semiconductor con los fotones de energía bastante grande, inmediatamente después de la ionización pueden tener una energía considerablemente mayor que la energía promedio de los portadores en equilibrio, que es igual a (k_0T) . Pero debido a la interacción con los fonones y los defectos de la red cristalina los portadores de carga en desequilibrio adquieren rápidamente la temperatura de la red, y su energía se hace igual a la energía térmica promedio de los portadores de carga en equilibrio y por eso se puede considerar que la distribución por energías de los portadores de carga en desequilibrio en bandas es la misma que los de equilibrio. Cabe decir que las movilidades de los portadores en desequilibrio no se diferencian de las movilidades de los de equilibrio, puesto que las movilidades de los electrones μ_n y los huecos μ_p se determinan por el carácter de la interacción de los portadores de carga con la red y dependen de la distribución de los portadores por energías.²³ De aquí que, la generación de los portadores de carga bajo la acción de la luz da lugar a cambios de la conductividad σ del semiconductor, la que en presencia de electrones Δn y huecos Δp de desequilibrio puede ser escrita en la forma:

$$\sigma = e[(n_0 + \Delta n)\mu_n + (p_0 + \Delta p)\mu_p] \quad (III.9)$$

Donde n_0 y p_0 son las concentraciones de electrones y de huecos de equilibrio.

La conductividad de exceso, igual a la diferencia de conductividades del semiconductor al ser iluminado (σ_i) y sin iluminación (σ_0), es la fotoconductividad (σ_f).

$$\sigma_f = \sigma - \sigma_0 = e(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (III.10)$$

Es natural que las concentraciones de los portadores de desequilibrio Δn y Δp dependen de la intensidad y duración de iluminación del semiconductor.

Designamos la cantidad de portadores excitados por la luz bajo $\Delta n'$ y $\Delta p'$. Es evidente que $\Delta n'$ y $\Delta p'$ deben ser proporcionales a la energía luminosa absorbida por la unidad de volumen del semiconductor en la unidad de tiempo. Si la intensidad de la iluminación monocromática de una capa de espesor dx es I , y el factor de absorción de la sustancia es igual a α , entonces la cantidad de energía luminosa absorbida en la unidad de tiempo por la unidad de volumen es:

$$-\frac{dI}{dx} = \alpha I \quad (III.11)$$

Por consiguiente, la cantidad de portadores a generar $\Delta n'$ y $\Delta p'$ es proporcional a la magnitud αI . Para la región de absorción intrínseca.

$$\Delta n' = \Delta p' = \beta \alpha I \quad (III.12)$$

El coeficiente de proporcionalidad β se llama coeficiente de rendimiento cuántico, puesto que éste determina el número de pares de portadores de carga (o el número de portadores de carga para la fotoconductividad extrínseca), que se forman por un cuanto de luz absorbido, si la intensidad de la luz I se mide por el número de cuantos por segundo. Generalmente el rendimiento cuántico β no es mayor que la unidad.

Después de iniciar la iluminación, a medida que aumenta la concentración de portadores de carga en desequilibrio, comienza a desarrollarse el proceso de recombinación. Puesto que la velocidad de generación de portadores de carga en desequilibrio permanece constante para la iluminación constante, la intensidad de recombinación pronto alcanza la intensidad del proceso de generación de portadores y se establece el valor estacionario de la concentración de desequilibrio de fotoportadores Δn_{est} y Δp_{est} , Fig. 3E.3.

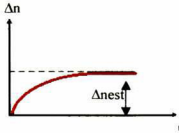


Fig. 3E.3. Variación de la concentración de los portadores de carga al tiempo de iluminar.

Las magnitudes de estas concentraciones se determinan por la cantidad de portadores excitados por la luz ($\beta\alpha I$), que se encuentran en la banda hasta la recombinación (durante el tiempo de vida τ),

$$\Delta n_{est} = \beta\alpha I \tau_n \quad (III.13)$$

$$\Delta p_{est} = \beta\alpha I \tau_p \quad (III.14)$$

Al valor estacionario de la concentración de portadores en desequilibrio corresponde el estado estacionario de la conductividad de desequilibrio:

$$\Delta\sigma_{est} = \Delta\sigma_{nest} + \Delta\sigma_{pest} = e\beta\alpha I (\tau_n\mu_n + \tau_p\mu_p) \quad (III.15)$$

Aquí α y β caracterizan la interacción de la luz con la sustancia y describen los procesos de generación de portadores de desequilibrio, mientras que las movilidades y los tiempos de vida caracterizan la interacción de los portadores con la sustancia y determinan los procesos de movimiento y recombinación de los portadores de carga en desequilibrio.

Si uno de los términos de la ecuación (III.15) es bastante mayor que el otro debido a las diferencias de las movilidades (por ejemplo, $\mu_n \gg \mu_p$) o los tiempos de vida (por ejemplo, $\tau_n \gg \tau_p$), entonces la fotoconductividad se realiza por los portadores de un signo (en el caso dado por los electrones) y se llama monopolar:

$$\Delta\sigma_{est} = e\alpha\beta I \tau_n \mu_n \quad (III.16)$$

En general, en base a lo anterior se puede observar que la fotoconductividad de un material policristalino es el resultado de la movilidad de los portadores de carga y de su cantidad foto generada.

III.E.3. Relajación de la fotoconductividad

*Análisis del estado estacionario y fotosensibilidad.*²⁴

Supongamos que un semiconductor se ilumina por un pulso luminoso rectangular, como muestra la Fig. 3E.4.

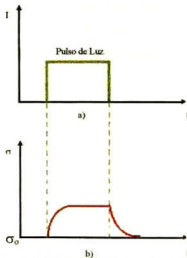


Fig. 3E.4. a) Pulso rectangular de luz, b) Relajación de la conductividad.

Al conectar la luz el estado estacionario de la fotoconductividad (ecuación III.15) no se alcanza instantáneamente, sino sólo después de cierto tiempo de iniciar la iluminación e interrumpiendo la luz la conductividad de desequilibrio desaparece también después de cierto tiempo de haber suspendido la iluminación fig. 3E.5.



Fig. 3E.5 Curva de Relajación de la fotoconductividad, al aplicar iluminación y en la oscuridad.

Las curvas de crecimiento y decrecimiento de la conductividad de desequilibrio se llaman curvas de relajación de la fotoconductividad.

Si se analiza esta curva al alcanzar su estado estable, se tendrá una cantidad de corriente I_i mientras se mantenga iluminada la muestra y una corriente I_o después de un largo tiempo de haber interrumpido la iluminación, de manera que a partir de estos valores de corriente se puede calcular la llamada fotosensibilidad S del fotoconductor.

$$S = \frac{I_i - I_o}{I_o} \quad (III.17)$$

O en términos de la resistencia de oscuridad R_o y la resistencia en iluminación R_i se tiene:

$$S = \frac{R_o - R_i}{R_i} \quad (III.18)$$

Donde $R_o - R_i$ es la fotoconductividad de la muestra.

III.F. Fronteras de Grano en Semiconductores Policristalinos

Un material policristalino esta formado por granos con diferentes orientaciones. Las fronteras entre esos granos están caracterizadas por estados interfaciales los cuales se comportan como una barrera de potencial entre los granos.²⁵

La fotoexcitación puede afectar el transporte de carga a través de esas fronteras de grano principalmente por:

- a) Incremento en la densidad de portadores de carga libres en la región de la barrera de potencial, Fig. 3F.1(a).
- b) Incremento de la densidad de los portadores libres en los granos y como consecuencia el incremento de la densidad de portadores en la región de la barrera de potencial, Fig. 3F.2(b).
- c) Disminución de la altura de la barrera debido al depósito de carga adecuada atrapada sobre o cerca de la región de la barrera de potencial, Fig. 3F.1(c).

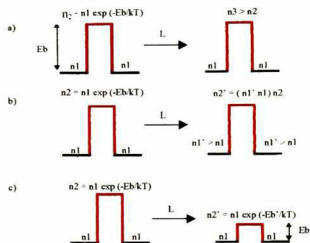


Fig. 3F.1. Formas en que puede interactuar la fotoexcitación con las fronteras de grano.

La barrera de potencial generada por una frontera de grano es descrita en términos de un potencial de difusión $-q\phi_d$, el cual es igual a la diferencia de energías entre la parte superior de la barrera de la frontera de grano y la energía de la banda de conducción, y por la altura de la barrera $-q\phi_b$, la cual está determinada por la diferencia de energías entre la parte superior de la barrera de la frontera de grano y el nivel de Fermi en el semiconductor como se muestra en la Fig. 3F 2.

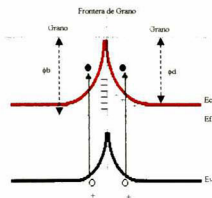


Fig. 3F.2. Cambio en la altura de la barrera de las fronteras de grano con la iluminación.

El potencial de difusión ϕ_d puede ser determinado por la relación:

$$\phi_d = \frac{qN_d d_g^2}{8\epsilon_r \epsilon_0} \quad (III.19)$$

Por lo tanto la altura de la barrera de potencial de la frontera de grano es:

$$\phi_b = \phi_d + (E_c - E_v) \quad (III.20)$$

Sustituyendo la ecuación III.19 en la III.20 se obtiene:

$$\phi_b = \frac{qN_d d_g^2}{8\epsilon_r \epsilon_0} + (E_c - E_v) \quad (III.21)$$

donde N_d es la densidad de portadores de carga en la oscuridad del semiconductor, d_g es el ancho del grano y q la carga del electrón.

Bajo la acción de fotoexcitación la altura de la barrera sufre una disminución $\Delta\phi_d$ en el potencial de difusión dado por la ecuación:

$$\Delta\phi_d = \phi_d - \phi_{di} \quad (III.22)$$

donde ϕ_{di} es el potencial de difusión bajo los efectos de la iluminación y esta determinado por la relación:

$$\phi_{di} = kT \ln \left(1 + \frac{\Delta p}{p} \right) \quad (III.23)$$

Aquí el cambio en la densidad de portadores Δp es debido a la fotoexcitación.

Además el ancho de la barrera de potencial de la frontera de grano $2W$ se relaciona con este cambio del potencial de difusión $\Delta\phi_d$ a través de la ecuación:

$$2W = \left[\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0 \Delta\phi_d}{qN_d} \right]^{1/2} \quad (III.24)$$

Ahora si se sustituye la ecuación (III.22) en la ecuación (III.24) y se resuelve para ϕ_{di} se obtiene:

$$\phi_{di} = \phi_d - \frac{2qWN_d}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (III.25)$$

Si en la ecuación (III.25) se sustituye la ecuación (III.19) finalmente se determina ϕ_{di} por medio de la relación:

$$\phi_{di} = \frac{qN_d (d_s^2 - 16W)}{8\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (III.26)$$

Por lo tanto la nueva altura en la barrera de potencial de la frontera de grano ϕ_{bi} estará determinada por $\phi_{bi} = \phi_{di} + (E_{fn} - E_{fp})$ tal como se muestra en la fig.3F.3. Donde E_{fn} y E_{fp} son los cuasi-niveles de Fermi para electrones y huecos respectivamente.

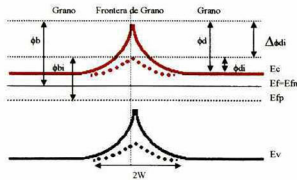


Fig.3F.3. Diagrama de Energía de Bandas para una Barrera de Potencial de una Frontera de Grano bajo fotoexcitación

IV. Detalles Experimentales

Las películas delgadas de PbS fueron depositadas químicamente sobre sustratos de vidrio comercial. La composición del baño químico y las condiciones de las series de películas son presentados en la tabla 4.1. Algunos detalles de la técnica del depósito por baño químico se encuentran en el apéndice A.

Como se puede observar las películas solo difieren en su tiempo de depósito, aunque el conjunto de películas para una serie en particular fueron depositadas simultáneamente.²⁶ Además para el análisis de las propiedades eléctricas se colocaron electrodos de oro por medio de evaporación para las tres series y electrodos de plata para el estudio de efectos de contacto eléctrico solo en la serie 1.

Serie	Tiempo de depósito (Horas)	Temperatura de depósito (°C)	Característica del DBQ	Composición del DBQ
1	1.5, 2, 3, 4 y 5	22	Sin tratamiento térmico(T.T.) posdepósito	-5ml. de Acetato de Plomo 0.5M. -5ml. de NaOH 2M. -6ml. de Tiourea 1M.
2	1.5, 2, 3, 4 y 5	25	Con T.T posdepósito	-2ml. de Trietanolamina 1M. -10ml. de Buffer pH 10.

Tabla 4.1. Características y Composición de las diferentes series de películas.

IV.A. Tratamiento Posdepósito.

Después del depósito, las películas fueron lavadas con agua, se limpió con HCl al 10% una superficie del sustrato, ya que la película se deposita en ambas superficies del sustrato y enseguida se secaron con aire, esto se hizo para las tres series.

Para la serie 1, no se realizó ningún tratamiento posdepósito y se analizaron estructural, óptica y eléctricamente tal y como fueron obtenidas.

Para la serie 2, se cortaron tres muestras de aproximadamente 1cm^2 de cada una de las películas de 1.5, 3 y 5 hrs. de depósito, obteniendo un total de nueve muestras, de las cuales se formaron tres grupos de películas cada uno de ellos conformado por una

muestra de 1.5, 3 y 5 hrs. enseguida estos tres grupos fueron sometidos a un tratamiento térmico a 100°C por 1 hr en atmósferas de aire, N₂+H₂ (80%N₂+20%H₂) y argón.

IV.B. Caracterización de las películas.

El espesor de las películas fue calculado a partir de las curvas de *reflectancia (R)* y *transmitancia (T)* y se observó que vario entre 40 y 150nm. Las técnicas de caracterización aplicadas a las series de películas se muestran en la tabla 4.2.

Las imágenes de *microscopia electrónica de barrido* se obtuvieron con un *microscopio marca Philips modelo XL30 ESEM*.

La caracterización estructural se realizó por medio de un *difractómetro de Rayos X marca Rigaku, modelo DMax-2100*. los difractogramas obtenidos muestran que la cristalinidad de las películas se incrementa a medida que aumenta el tiempo de depósito de las películas.

La caracterización eléctrica se realizó por *espectroscopia de impedancia, utilizando un analizador de impedancia de precisión marca Agilent, modelo 4294A*, de donde a partir de las curvas de dispersión se obtienen los parámetros de resistividad ρ , permitividad ϵ , tiempo de relajación dieléctrica τ_d así como la porosidad χ . además de obtuvieron, las curvas de *relajación de fotoconductividad* haciendo circular una corriente directa a través de la muestra la cual estaba completamente aislada de la luz ambiental para evitar efectos fotoconductivos y poder medir la corriente en la oscuridad I_0 , luego se le aplicó luz por medio de una lámpara de halógeno de 300W/m² a 120 volts, dado que como la intensidad era muy grande, se alimento la lámpara con 50 volts y se midió la corriente en iluminación I_n , ya medidas las corrientes se obtuvo fotosensibilidad $S=(I_n-I_0)/I_0$, de las muestras.

<i>Serie</i>	<i>Técnicas de caracterización</i>	<i>Propiedades a analizar</i>
1	I.S, TLM, DRX, T y R, RF.	Ópticas, Estructurales y Eléctricas
2	I.S, RF, REF, T y R.	Eléctricas y Fotoeléctricas

Tabla 4.2. Técnicas de Caracterización y Propiedades analizadas en cada serie

V. Resultados experimentales: Análisis e Interpretación

Introducción

Uno de los objetivos principales de este trabajo de tesis es investigar la influencia que tienen algunos tratamientos posdepósito específicos, principalmente sobre las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de películas delgadas de PbS obtenidas por la técnica de DBQ.

Las propiedades ópticas y estructurales juegan un papel importante en las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de películas delgadas de PbS químicamente depositadas. Tales propiedades se han relacionado directamente con el tiempo de depósito, el espesor y cristalinidad de las películas.

Por conveniencia se comenzaran analizando las propiedades ópticas y estructurales de las películas de la "serie 1", las cuales como ya se mencionó anteriormente no están sometidas a ningún tratamiento posdepósito, con la finalidad de obtener su influencia sobre las propiedades eléctricas y fotoeléctricas sin la estimulación de alguna proceso externo y poder comparar tal comportamiento con las propiedades de las películas de la "serie 2" las cuales si son sometidas a algún proceso posdepósito o durante el depósito.

V.A. Propiedades ópticas y estructurales de las muestras sin tratamiento térmico posdeposición (“Serie 1”).

La estructura de todas las películas ha sido estudiada con difracción de rayos X. En los patrones de difracción de rayos X de las muestras de la serie “1” en la Fig. 5A1 se puede observar que la intensidad de los picos tiende a aumentar a medida que el espesor de las películas es mayor, esto es debido a que cuando se incrementa el tiempo de depósito de las películas estas van adquiriendo mayor cristalinidad, dado que la densidad de las barreras intercrystalinas va disminuyéndose.

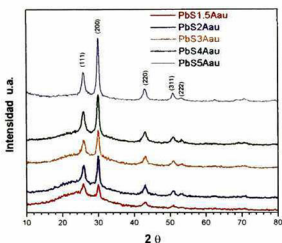


Fig. 5A.1 Difractograma de rayos X de la “serie 1”

Tales difractogramas están en correspondencia con los difractogramas reportados por otros autores para el PbS²⁷

Las curvas de transmitancia y reflectancia se muestran en la Fig. 5A.2, la transmitancia en la región visible es cercana a cero mientras que en la región del infrarrojo cercano tiende a disminuir a medida que el espesor de la película va aumentando. La reflectancia en la región del visible esta entre 20-40%, mientras que en la región del infrarrojo cercano se presentan algunas tendencias a disminuir.²⁸

Lo anterior se puede observar a simple vista en las muestras que se obtuvieron ya que las películas con menor tiempo de depósito mostraron mayor transparencia y a medida

que se incrementaba el tiempo de depósito estas se volvían mas oscuras impidiendo la visibilidad a través de ellas. Por otra parte al incrementarse el espesor de las películas estas reflejaban mas las imágenes frente a ellas, lo cual esta en concordancia con lo mostrado por las graficas de reflectancia y transmitancia.

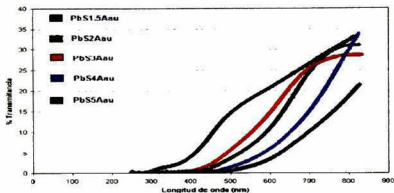


Fig. 5A.2. a) Transmitancia de las muestras de la serie "1"

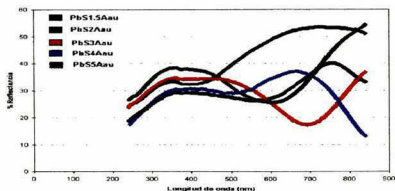


Fig. 5A.2. b) Reflectancia de las muestras de la serie "1"

A partir de las curvas de las propiedades ópticas se calcularon los espesores correspondientes a cada una de las muestras y se obtuvo una grafica del espesor en función del tiempo de depósito, se puede ver en la Fig. 5A.3, que a medida que se incrementa el tiempo de depósito se aumenta el espesor de la película y como resultado de esto, también los granos incrementan su tamaño.

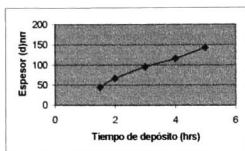


Fig. 5A.3 Curva de espesor de las películas en función del tiempo de depósito.

V.B. Propiedades eléctricas y fotoeléctricas de las muestras sin tratamiento térmico posdepósito (“Serie 1”).

Debido a que las tres series de películas van a ser analizadas eléctrica y fotoeléctricamente por espectroscopia de impedancia y dado que esta técnica es muy sensible para detectar el efecto de contactos eléctricos, de los granos y de las fronteras de grano sobre la muestra, antes de realizar cualquier análisis formal es necesario identificar con precisión a que corresponde cada semicírculo generado en las curvas de dispersión. Una manera de identificar con precisión el efecto de la resistencia de los contactos eléctricos es a través del *Método de la Línea de Transmisión (TLM)*,²⁹ de manera que se aplicó este análisis a la muestra con tres horas de depósito de la “serie 1” a la cual se le fabricaron contactos de pintura de plata y oro con la finalidad de poder elegir el material de contacto que nos genere menos efecto resistivo sobre las muestras y poder aplicar los mejores contactos sobre todas las películas de las tres series. Aunque otro punto importante es el de analizar si los contactos de pintura plata los cuales son mucho más económicos y fáciles de fabricar nos generan efectos relativamente despreciables y de esta manera poder evitar los costosos contactos de oro y la evaporación del material para poder fabricarlos. de resistencia para la muestra con 3 hrs. de depósito, así como su correspondiente distancia de separación entre contactos.

En la Fig. 5B.1 se muestra la curva de dispersión del plano complejo de impedancias de dicha muestra con contactos de plata donde se pueden observar un par de semicírculos; el semicírculo mayor podría estar relacionado con la frontera de grano y el semicírculo pequeño situado en la región de bajas frecuencias podría estar relacionado con el efecto

de contactos; o en caso contrario, es decir se podría relacionar sin ningún problema cada semicírculo con el grano y la frontera de grano respectivamente, pero para poder estar seguro con esta proposición es necesario comprobarla. Si se observa la región de bajas frecuencias se puede ver que el radio del semicírculo menor es de aproximadamente $450\text{K}\Omega$; es decir la resistencia total producida por este semicírculo es de $900\text{K}\Omega$ aproximadamente.

Al aplicar el TLM a dicha muestra se obtienen los valores de resistencia mostrados en la tabla 5.1, así como su correspondiente distancia de separación entre contactos.

En la curva de la Fig. 5B.2. se grafican estos datos y al ajustarlos a una línea recta se observa que esta tiene por ecuación :

$$y = 2.45 \times 10^6 x + 8 \times 10^5 \quad (V.1)$$

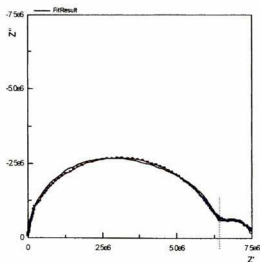


Fig. 5B.1. Plano complejo de impedancias de la muestra con contactos de plata.

Dist. entre cont. (mm)	Resist. entre cont. ($\text{M}\Omega$)
1	2.9
2	6.4
3	7.8

Tabla 5.1. Valores de resistencia entre contactos, par la muestra con electrodos de plata.

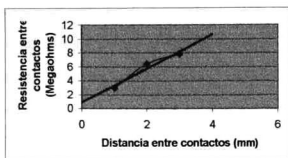


Fig. 5B.2. Gráfica de resistencia entre contactos contra distancia entre contactos la muestra con contactos de plata.

Donde la intersección con el eje de las ordenadas tiene un valor de $8 \times 10^5 \Omega$ el cual corresponde el valor de la resistencia de contactos y por lo tanto se puede asumir que el semicírculo pequeño en la región de bajas frecuencias corresponde a efectos de contacto debido a la gran similitud de los valores que hay entre la resistencia de contactos obtenida por TLM y el diámetro del semicírculo en el plano complejo de impedancias.

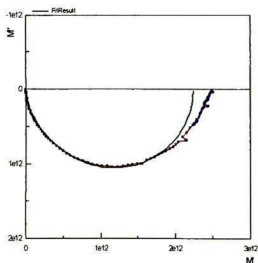


Fig. 5B.3. Plano complejo de módulos de la muestra con contactos de plata.

En la Fig. 5B.3 se muestra la correspondiente curva de dispersión del plano complejo de módulos, en la cual se puede observar que no hay semicírculos claramente separados, razón por la cual no se realizó el análisis en este plano.

Para poder realizar un análisis mas claro de la región de altas frecuencias es necesario tomar otra representación de las curvas de dispersión Z'' vs Z' y M'' vs M' ; tal representación es la del modulo contra frecuencia o impedancia contra frecuencia, donde se grafican M'' vs F y Z'' vs F ; la Fig. 5B.4 muestra estas curvas.

Es claro que de las curvas de impedancia y modulo contra la frecuencia se observa de manera mas evidente la existencia de los granos, las fronteras de grano y efecto de contactos de las muestras, ya que al observar las curvas anteriores se ven claramente tres picos; en la región de baja frecuencia de la curva Z'' vs F , se define el pico correspondiente a el efecto de contactos, mientras que en la región media de frecuencias de ambas graficas aparece el pico correspondiente a las fronteras de grano y finalmente en la región de altas frecuencias de la curva M'' vs F , aparece bien definido el pico correspondiente a los granos del material, resulta claro que esta evidencia es dificil de deducir solo utilizando las curvas de dispersión del plano complejo de impedancias y módulos.

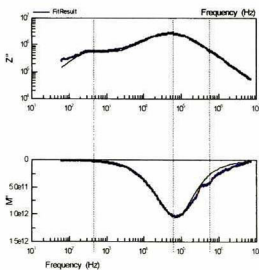


Fig. 5B.4. Plano de impedancia y modulo complejo contra la frecuencia de la muestra con contactos de plata.

En la tabla 5.2. se muestran las mediciones de resistencia entre contactos obtenidos para la muestra con contactos de oro, así mismo se presenta en la Fig. 5B.5 la recta obtenida por TLM para la muestra, en la cual se observa que la resistencia de contactos prácticamente tiende a cero.

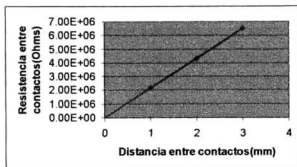


Fig. 5B.5. Gráfica de resistencia entre contactos contra distancia entre contactos, para la muestra con contactos de oro.

Dist. entre cont. (mm)	Resist. entre cont. (MΩ)
1	2.21
2	4.30
3	6.47

Tabla 5.2. Valores de resistencia entre contactos, para la muestra con electrodos de oro.

Debido a este análisis se decidió por fabricarles a las muestras de las tres series contactos de oro, dado que presentan una baja resistencia de contactos.

Es necesario tener en cuenta que hasta este momento no se ha realizado un análisis formal de las curvas de dispersión, sino solo un preanálisis para poder identificar cada uno de los posibles efectos físicos en la película y de esta manera definir el modelo eléctrico equivalente a la muestra. Para poder realizar un análisis mas completo es necesario realizar los ajustes de las curvas de dispersión a través del programa de computadora Zview2 y tomar en cuenta algunos criterios para saber en que curva de dispersión se facilita más el análisis.

V.C. Curvas de dispersión experimentales y ajustes.

Las curvas de dispersión experimentales que se obtienen del sistema de espectroscopia de impedancias no son una función continua sino un conjunto de puntos discretos de pares ordenados (Z'' , Z'), los cuales tienden a formar un semicírculo en el plano complejo de impedancias.

De manera que para poder obtener los valores de los capacitores y resistencias de los circuitos RC que simulen el comportamiento real del conjunto de puntos discretos obtenidos, es necesario realizar un ajuste de estos puntos a través del programa de computadora Zview2.

El programa Zview2 tiene la ventaja de poder construir varios modelos de circuitos eléctricos y poder obtener el que mejor de ellos se ajuste a los puntos discretos, el mismo programa cuenta con varios métodos de aproximación numérica, en cual también se puede elegir la aproximación que genere un menor error en los valores numéricos de los elementos eléctricos del circuito.

Una vez realizado y decidido el mejor ajuste, el programa automáticamente muestra la curva continua del ajuste y los valores de los elementos pasivos, de los cuales de manera analítica se pueden obtener las propiedades de resistividad eléctrica, permitividad eléctrica y porosidad de la muestra.

V.D. Criterios para el análisis de las curvas de dispersión experimentales.

- a) El análisis se realiza en el plano complejo de impedancias Z'' vs Z' solo si muestra semicírculos separados, esto sucede solo cuando los tiempos de relajación (RC) difieren como un resultado de diferencias en capacitancias mas que en resistencias.³⁰
- b) El análisis se realiza plano complejo de módulos M'' vs M' solo si muestra semicírculos separados, esto sucede solo cuando los tiempos de relajación (RC) difieren como un resultado de diferencias en resistencias mas que en capacitancias.³⁰
- c) Si el plano de impedancias y el plano de módulos muestran ambos un solo semicírculo, se comparan los tiempos de relajación, τ_z y τ_m respectivamente si existen diferencias entonces hay fronteras de granos en el material, en caso de que no haber diferencias, el material es un cristal.
- d) Si en el plano complejo de impedancias o de módulos no se observa claro la presencia del semicírculo debido a efectos de contacto o a granos en la región de bajas frecuencias o altas frecuencias respectivamente; es necesario realizar las curvas de dispersión de la impedancia y modulo complejo contra frecuencia para poder evidenciar o descartar de manera definitiva la presencia de fronteras de grano o efectos de contacto en la muestra.

V.E. Análisis de las curvas de dispersión experimentales de la “serie 1”.

En los siguientes resultados experimentales de las curvas de dispersión de la serie 1 solo se presentaran las curvas de dispersión de las muestras con 1.5 y 5 hrs. de deposito, aunque se analizaron las curvas de dispersión de todas las películas de la serie, para las muestras con 2, 3 y 4 hrs. de depósito solo se presentaran los resultados obtenidos a partir de sus correspondientes curvas de dispersión.

En la Fig. 5E.1. se muestra la curva de impedancias de la película con 1.5 hrs. de deposito, en donde se puede observar que la curva experimental (semicírculo rojo con puntos azules) en la región de bajas frecuencias no llega a tocar al eje real, probablemente debido a la falta de respuesta a baja frecuencia del sistema. Por otra parte la curva de ajuste (curva verde) tiende a simular el comportamiento de los puntos experimentales y se puede observar que esta curva corta al eje real de impedancias aproximadamente en $3.5E8\Omega$ el cual corresponde al valor de resistencia total de la muestra. También se puede ver que tal curva de dispersión solo presenta un semicírculo, por lo tanto del análisis de esta curva no se puede confirmar la presencia del efecto de contactos, de fronteras de grano o saber si la única circunferencia observada es causada solo por los granos del material.

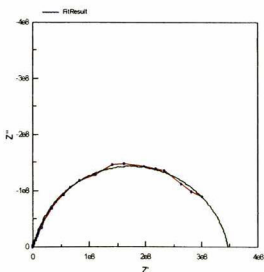


Fig. 5E.1. Curva de Dispersión Z'' vs Z' , de la muestra con 1.5 hrs. de deposito.

Por lo tanto fue necesario analizar el plano complejo de módulos obteniendo la curva presentada en la Fig. 5E.2. en la que se ve la presencia de dos semicírculos, el menor en la región de baja frecuencia esta relacionado con las fronteras de grano del material y el mayor en la región de alta frecuencia esta relacionado con los granos del material, lo anterior se puede confirmar a través de las curvas de dispersión de la Fig. 5E.3. en la que se pueden observar los dos semicírculos presentes a diferentes frecuencias, lo cual indica la gran diferencia que existe entre los valores de resistencia que hay entre los granos y las fronteras de grano, por ello se puede afirmar que esta muestra tiene una cantidad significativa de fronteras de grano, lo cual se puede confirmar con el difractograma de rayos X correspondiente en la Fig. 5A.1 en donde se puede observar la baja cristalinidad de esta muestra.

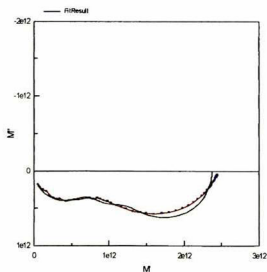


Fig. 5E.2. Curva de Dispersión M'' vs M' , de la muestra con 1.5 hrs. de deposito.

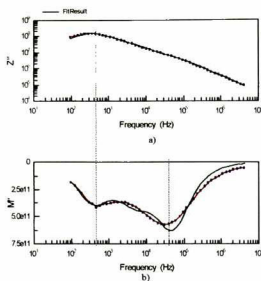


Fig. 5E.3. Curvas de respuesta a la frecuencia de la impedancia compleja a) y modulo complejo b).

En las curvas de dispersión anteriores también se muestran las curvas correspondientes a los ajustes (curvas verdes) de las cuales se obtuvieron los valores de los elementos RC tanto para granos como para fronteras de grano y con estos poder calcular las propiedades eléctricas de la muestra.

Los resultados de la otra muestra que se presenta es la de 5 hrs. de deposito, en la Fig. 5E.4. y Fig. 5E.5. se puede observar que el plano complejo de impedancias y el plano complejo de módulos no muestran semicírculos separados, lo cual hace un poco complicado definir la parte correspondiente al grano y a la frontera de grano. Para poder tener una idea mas clara acerca de los granos y fronteras de grano es necesario realizar el análisis en las curvas de impedancia y modulo complejo contra la frecuencia, de las cuales se pueden obtener los tiempos de relajación τ_z y τ_m correspondientes al punto máximo de cada curva, Fig. 5E.6, se comparan ambos tiempos y el tiempo que resulte menor es el tiempo relacionado con la relajación de carga solamente en los granos del material, el tiempo mayor estará relacionado con la relajación de la carga tanto en granos como en fronteras de grano. De esta manera se puede identificar qué pares de elementos pasivos RC están relacionados con los granos y cuales con las fronteras de grano, debido a que como ya se mencionó anteriormente el tiempo de relajación en los granos esta definido por $\tau_m = R_g C_g$.

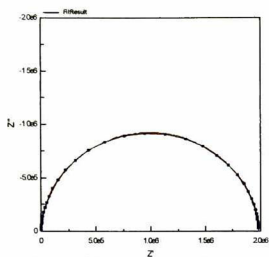


Fig. SE.4. Curva experimental (roja) y ajustada (verde) del plano complejo de impedancias para la muestra con 5 hrs. de deposito.

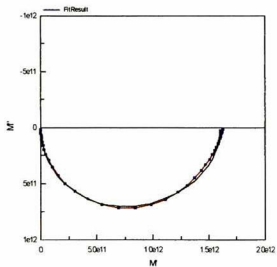


Fig. SE.5. Curva experimental (roja) y ajustada (verde) del plano complejo de impedancias para la muestra con 5 hrs. de deposito.

A partir de las curvas ajustadas para las cinco muestras de la "serie1" se calcularon las propiedades eléctricas y la fracción volumétrica, tales resultados se muestran en la tabla 5.3,

donde se puede observar en la columna correspondiente a la resistividad de grano ρ_g que esta permanece prácticamente constante sin verse afectada por el tiempo de depósito de las muestras.

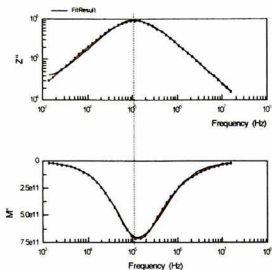


Fig. 5E.6. Curva experimental (roja) y ajustada (verde) del plano complejo de modulo contra frecuencia para la muestra con 5 hrs. de deposito.

Películas "serie 1"	ϵ_{co}	ϵ_g	τ_m (μ S)	τ_z (μ S)	ρ_{gb} (Ω cm)	ρ_g (Ω cm) 10^3	X(%)
1.5	17.01	170.1	19.12	167.46	1.737E5	1.30	36.64
2	17.1	171	3.22	29.83	9.10E4	1.12	25.98
3	17.1	171	3.22	14.03	4.94E4	1.27	20.08
4	17.58	175.8	2.07	2.58	4.35E3	1.21	15.90
5	17.60	176	0.68	1.06	1.7E3	1.30	14.15

Tabla 5.3. Resultados para las películas de la "serie 1" bajo condiciones de oscuridad total y temperatura ambiente.

Además en la misma tabla se observa la variación de la resistividad de la frontera de grano de menor a mayor a medida que el tiempo de depósito tiende a aumentar.

En lo que corresponde a las permitividades relativas estas permanecen aproximadamente constante sin observarse ninguna variación significativa debida al tiempo de depósito.

La compactación de las muestras si tiende a mejorar a medida que estas son mas gruesas, esto es debido a la disminución de las fronteras de grano, lo cual también se puede observar en la columna correspondiente al tiempo de relajación τ_z relacionado con las fronteras de grano en donde claramente se ve que el tiempo disminuye considerablemente para las muestra con mayor espesor.

La Fig. 5E.7 muestra las cinco curvas de dispersión del plano real de la impedancia contra la frecuencia de la "serie 1", en la que se puede observar en la región de baja frecuencia la tendencia a disminuir la resistencia de las películas a medida que el tiempo de deposito aumenta, esto se debe a que la resistividad de las fronteras de grano tiende a disminuir conforme la película adquiere mayor cristalinidad.

Por otra parte se puede observar que en la región de baja frecuencia en la cinco muestras la resistencia tiende a tomar un valor constante, esto es el resultado del valor de reactancia infinita que tiene la muestra debido a su capacitancia. Por el contrario en la región de alta frecuencia la resistencia de las cinco películas tiende a cero como consecuencia de la reactancia baja a altas frecuencias de la capacitancia de la muestra. Otra observación importante es que las diferentes muestras tienden a ese valor de resistencia cero a través de una recta de igual pendiente, de lo cual se puede aseverar que existe una fase igual en las diferentes muestras, ya que esta fase presenta una misma respuesta en alta frecuencia y como se sabe la única fase que responde en la región de alta frecuencia es la de los granos del material, razón por la cual no hay diferencia en las propiedades eléctricas de esta fase en los resultados obtenidos para las diferentes muestras.

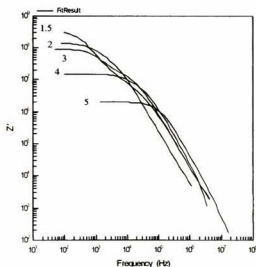


Fig. 5E.7. Curva del plano real de impedancias contra la frecuencia de las películas de la "serie 1", bajo oscuridad.

En la Fig. 5E 8. se muestran las imágenes de AFM para las películas de 1.5 hrs. y 5 hrs. de crecimiento, en las que se puede ver la diferencia en las fracciones volumétricas de las muestras.

Para la muestra de 1.5 hrs. de deposito se ven los granos mas limitados por las fronteras de grano, mientras que para la de 5hrs. ya la apariencia de granos ya no esta tan definida, esto concuerda con fracciones volumétricas de las muestras.

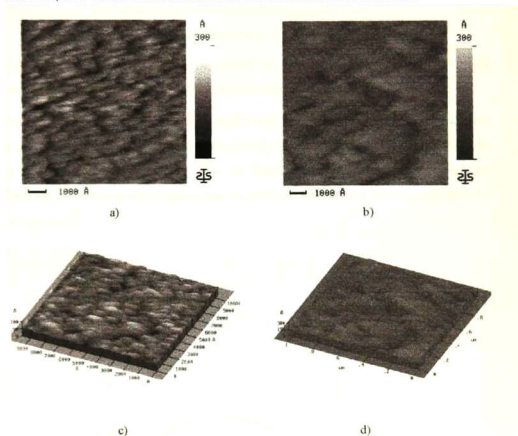


Fig. 5E 8. Imágenes de AFM : a) y c) Muestra con de 1.5 hrs. de deposito, b) y d) Muestra con 5 hrs. de deposito.

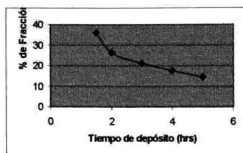


Fig. 5E.9. Gráfica de la porosidad de las muestras en función del tiempo de depósito.

En la gráfica de porosidad anterior se puede ver como a medida que el tiempo de depósito de la muestra es mayor, se obtiene una menor porosidad.

Las muestras de la serie "1" también se analizaron por espectroscopia de impedancias bajo la iluminación de una lámpara de halógeno de $300\text{W}/\text{m}^2$ alimentada con 50 volts de AC, a una distancia de 0.6 mts. con la finalidad de obtener sus propiedades fotoeléctricas; a continuación se presentan los análisis realizados a las muestras de 1.5 y 5 hrs. de depósito.

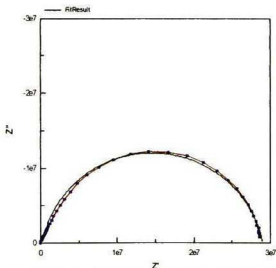


Fig. 5E.10. Plano complejo de impedancias para la muestra con 1.5 hrs. de depósito, bajo iluminación.

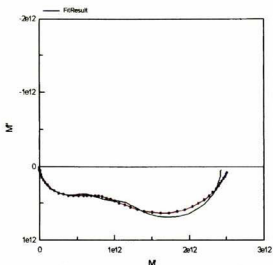


Fig. 5E.11. Plano complejo de módulos de la muestra con 1.5 hrs. de depósito, bajo iluminación.

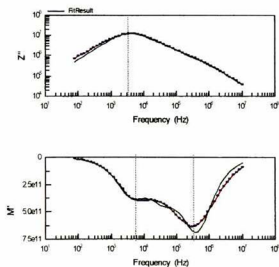


Fig. 5E.12. Curvas de impedancia y modulo complejo contra la frecuencia.

Comparando las figuras (5E.1) y (5E.10) se puede observar que existe una disminución del diámetro del semicírculo de la muestra bajo iluminación respecto a la que no esta iluminada, esto representa una baja en la resistencia total de la muestra debido al incremento de la conductividad ocasionado por la generación de portadores de carga debido a la fotoexcitación. Con respecto a los planos correspondientes de módulos, Figs.(5E.2) y (5E.11) prácticamente no se puede observar ninguna diferencia

significativa, solo una separación mas suave entre los semicírculos correspondientes a la muestra bajo iluminación y una separación un poco mas marcada en los semicírculos correspondientes a la muestra en oscuridad, esto podria deberse a que debido al efecto de la iluminación, la barrera de potencial que hay entre granos y frontera de granos tiende a disminuir su altura, generando como consecuencia una separación energética entre los granos un poco menor, reflejándose esto en los semicírculos de los módulos.

Por otra parte comparando las Figs.(5E.3) y (5E.12) se puede ver que en el plano de módulos contra frecuencia, los dos picos de la muestra en oscuridad tienen tiempos de relajación mayores que los tiempos de relajación en las muestra bajo iluminación es decir las dos respuestas están desfasadas en el tiempo, esto es el resultado del aumento en la movilidad de los portadores, como consecuencia en la disminución de la altura de la barrera de potencial en las fronteras de grano, ayudando con esto a la rápida relajación de la carga fotogenerada en toda la muestra. Este efecto también se puede observar en los desfases de las curvas de la parte imaginaria contra la frecuencia, Fig. 5E.13, en donde la altura de la barrera va disminuyendo a medida que el tiempo de deposito de las muestras va siendo mayor, también como efecto de la iluminación.

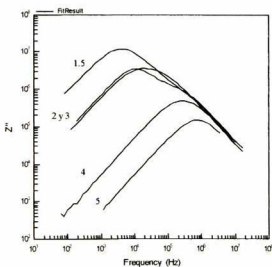


Fig. 5E.13. Curvas de Impedancia Imaginaria contra frecuencia, de las muestras de la "serie 1" bajo iluminación

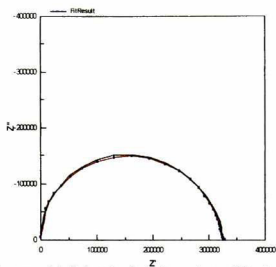


Fig. 5E.14. Plano complejo de impedancias de la muestra con 5 hrs. de deposito, bajo iluminación.

En la Fig. 5E.14 se observa la baja resistencia de la muestra con 5 hrs. de deposito, la cual es de alrededor de $320K\Omega$, lo cual si representa una disminución significativa comparada con los $2000K\Omega$ que tiene sin iluminación. La Fig. 5E.15 muestra el correspondiente plano complejo de módulos, en el que se observa que prácticamente es igual a el de la muestra cuando no es fotoexcitada, para poder obtener alguna información es necesario observar la parte imaginaria del módulo e impedancia en función de la frecuencia, Fig. 5E.16. donde se puede ver que no hay efectos significativos debido a la barrera de potencial generada por la frontera de grano ya que las frecuencias para los puntos máximos son casi iguales, esto se puede ver numéricamente en la tabla 5.4. donde los tiempos de relajación para la muestra cinco son muy parecidos.

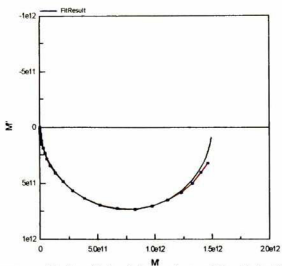


Fig. 5E.15. Plano complejo de módulos de la muestra con 5 hrs. de depósito, bajo iluminación.

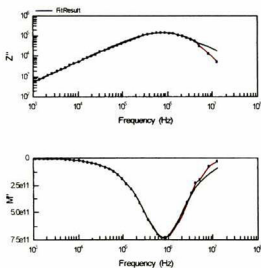


Fig. 5E.16. Curvas de impedancia y módulo complejo contra la frecuencia en la muestra de 5 hrs. de depósito, bajo fotoexcitación.

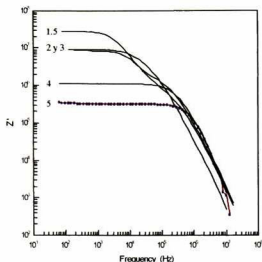


Fig. 5E.17. Curvas de la impedancia real contra la frecuencia, de las muestras de la "serie 1", bajo iluminación.

En la Fig. 5E.17 se observa la tendencia de las curvas a disminuir su resistencia a medida que aumenta el tiempo de deposito de las muestras, además si se compara esta figura con la figura (5E.7), se observa que en las muestra bajo oscuridad la resistencia varia entre $10^6 \Omega$ y $10^8 \Omega$, mientras que en las muestras en iluminación tal variación se presenta en el rango de $10^5 \Omega$ y $10^7 \Omega$. En la tabla 5.4 se muestran los resultados obtenidos para las muestras bajo la iluminación, y como se puede ver las resistividades de los granos y fronteras de grano disminuyen con respecto a las resistividades de las muestras bajo oscuridad. La porosidad y permitividad de las muestras no se ve influenciada por la iluminación. Los tiempos de relajación para las fronteras de grano también se ven disminuidos por la iluminación y además son mayores para las películas de menor espesor.

Películas "serie 1"	ϵ_{∞}	ϵ_r	τ_m (μs)	τ_z (μs)	ρ_{gb} (Ωcm)	ρ_g (Ωcm)	X(%)
1.5	17.4	174	0.84	46.5	1.44E4	147	36.2
2	17.65	176.5	0.45	23.8	8.7E3	151	26.4
3	17.34	173.4	0.45	7.85	5.32E3	144	21.3
4	17.65	176.5	0.28	0.35	598.4	146	17.60
5	17.47	174.7	0.09	0.14	344.5	145	14.53

Tabla 5.4. Resultados de las muestras de la "serie 1", bajo iluminación.

La tabla 5.5 muestra los resultados para la fotosensibilidad (S) y la razón del valor de la resistencia en la oscuridad y en la iluminación (R_d/R_l), de donde se puede aseverar que las muestras con menor tiempo de deposito son las mas fotosensibles, pero las menos conductivas.

Muestra	R_d/R_l	S
1 5	12.7	11.68
2	10.45	9.47
3	9.29	8.27
4	7.45	6.46
5	6.26	5.25

Tabla 5.5. Resultados de las propiedades fotoeléctricas de las muestras de la "serie 1"

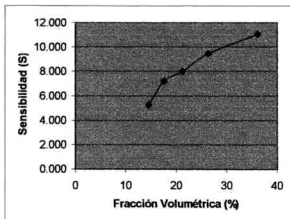


Fig. 5E.18. Gráfica de sensibilidad en función de la fracción volumétrica.

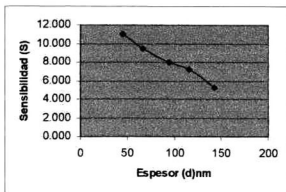


Fig. 5E.19. Gráfica de sensibilidad en función del espesor de la muestra.

En la Fig. 5E.18. se puede observar la tendencia a aumentar la sensibilidad de las muestras a medida que la muestra se va haciendo más porosa o también como se ve en

la Fig. 5E.19, a medida que el espesor de la película se incrementa la sensibilidad disminuye.

Otra manera de poder saber el grado de fotosensibilidad de las muestras es por medio de las curvas de relajación de la fotoconductividad, las cuales se obtienen haciendo circular una corriente constante *DC* a través de la muestra durante un tiempo determinado y graficando el flujo de corriente antes y después de iniciar la iluminación, las curvas obtenidas se muestran en la Fig. 5E.20 en las cuales se indican los incrementos de corriente antes y después de la iluminación correspondiente a cada muestra.

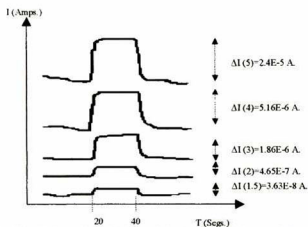


Fig. 5E.20. Curvas de relajación de la fotoconductividad, para las muestras de la "serie 1"

En la figura anterior se puede observar como las muestra con mayor tiempo de depósito, es la muestra con mayor incremento en la corriente, esto es debido a que en las muestras con mayor tiempo de depósito son mas conductivas. Por otra parte si se observan los datos de corrientes directas en las muestras antes y después de la iluminación en la tabla 5.6. se puede ver que la corriente en las muestras con menor tiempo de depósito pueden llegar alcanzar valores del orden de nano-amperes, esto trae como consecuencia una mayor fotosensibilidad en las muestras con menor tiempo de depósito.

Película	I_d (Amps.)	I_l (Amps.)	ΔI (Amps.)	S
1.5	3.2E-9	3.9E-8	3.63E-8	11.18
2	4.9E-8	5.1E-7	4.65E-7	9.40
3	2.5E-7	2.1E-6	1.86E-6	7.4
4	9.4E-7	6.1E-6	5.16E-6	5.49
5	4.5E-6	2.8E-5	2.4E-5	5.31

Tabla 5.6. Resultados de las Fotosensibilidades de las muestras, calculadas a partir de la corriente.

Una de las características importantes de la sensibilidad, es que se puede calcular a partir de los valores en oscuridad e iluminación de la resistencia o resistividad total de la muestra. Si se observan la tablas de resultados (5.3) y (5.4) las cuales contienen los valores de resistividad de granos y fronteras de grano bajo oscuridad e iluminación respectivamente, entonces se puede calcular la fotosensibilidad para los granos y la fotosensibilidad para las fronteras de grano, la tabla 5.7 muestra estos resultados.

Película	S_g	S_{fg}
1.5	7.6	11
2	7.2	9.4
3	7.7	8.2
4	7.3	6.2
5	7.7	4

Tabla 5.7. Sensibilidades para los granos y fronteras de grano, de la "serie 1"

En la Fig. 5E.21. se puede observar como la fotosensibilidad de las fronteras de grano es la que va aumentando a medida que el tiempo de depósito en las películas es menor, mientras que la fotosensibilidad de los granos prácticamente permanece constante e independiente del tiempo de depósito.

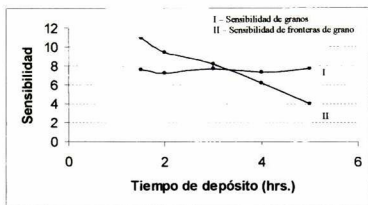


Fig. 5E.21. Curvas de Fotosensibilidades de los granos(I) y fronteras de grano(II) para las muestras de la "serie 1"

Una de las pruebas también realizada a la muestra con 5 hrs. de deposito fue someterla a diferentes temperaturas y observar el cambio en su resistividad por medio de espectroscopia de impedancias, con la finalidad de obtener la curva de resistividad contra temperatura y con esto calcular la energía de gap a partir de la pendiente de ρ vs $1/T$ la cual es la energía de activación.

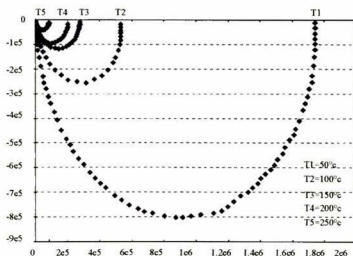


Fig. 5E.22. Curvas de dispersión de la muestra de 5 hrs. de deposito bajo diferentes temperaturas.

Las curvas de dispersión se muestran en la Fig. 5E.22. en donde se puede ver la variación en la resistencia de las muestras a medida que la temperatura se incrementa.

En la tabla 5.8 se muestran los resultados obtenidos. En los cuales se puede ver la variación en la resistividad, lo que produce un cambio en el diámetro de los semicírculos de las curvas de dispersión. También se puede ver un cambio en la permitividad de la muestra a medida que la temperatura cambia. La Fig. 5E.23 muestra la curva de resistividad contra temperatura, tanto de la resistividad de granos como de frontera de granos, las cuales presentan un valor de pendiente de aproximadamente 0.21 y 0.28 respectivamente. Si tomamos el valor de 0.21eV para la energía de activación³¹, y como la energía de gap es aproximadamente el doble de la energía de activación en materiales policristalinos, por lo tanto el valor de energía de gap será de 0.42 eV, lo cual coincide con la energía de gap correspondiente a la del PbS.

Película 5 hrs. depósito	ϵ_{∞}	ϵ_g	$\rho_{gb} (\Omega\text{cm})$	$\rho_g (\Omega\text{cm})$
50°C	10.65	109.7	2.4000E+02	5.9
100°C	10.57	108.9	2.3950E+02	4.3
150°C	10.66	109.8	2.3840E+02	3.7
200°C	9.68	98.84	2.3750E+02	3.3
250°C	9.38	97.5	2.3600E+02	2.9

Tabla 5E.8. resultados para la muestra con 5 hrs. de depósito, bajo diferentes temperaturas.

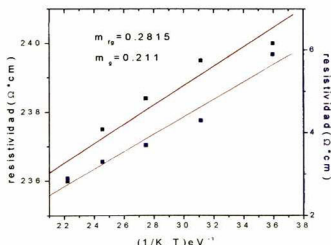


Fig. 5E.23. Curvas de ρ vs $1/T$ de la muestra con 5 hrs. de depósito.

V.F. Análisis de las curvas de dispersión experimentales de la “serie 2”.

En esta parte se presentaran los resultados de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas para las muestras de la “serie 2”, la cual esta constituida por tres grupos de películas, las cuales serán sometidas a un tratamiento térmico de 100° C por 1 hr. en tres atmósferas diferentes. El primer grupo será sometido en atmósfera de aire, el segundo en atmósfera de argón y el tercero en una mezcla de hidrogeno y nitrógeno (80% N₂ y 20% H₂). Con este tratamiento se espera mejorar las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de las muestras. Las cuales están directamente relacionadas con las fronteras de grano, de modo que si se logra alterar la fase de las fronteras de grano a través del tratamiento térmico si alterarán también las propiedades de las muestras.

V.F.1. Muestras con tratamiento térmico en atmósfera de aire.

Las muestras que se analizaron bajo este tratamiento térmico son tres, las cuales únicamente difieren en su tiempo de depósito: de 1.5, 3 y 5hrs.

En la Fig. 5F.1. se muestra el semicírculo en el plano complejo de impedancias de la película con 1.5 hrs. de depósito. Las curvas II y III pertenecen a la muestra sin tratamiento térmico y bajo condiciones de oscuridad total e iluminación respectivamente. En cambio las curvas I y IV pertenecen a la misma muestra pero después del tratamiento térmico, y en condiciones de oscuridad e iluminación respectivamente, si se comparan las curvas II y I las cuales corresponden a la muestra antes y después del tratamiento térmico respectivamente se puede observar que la curva I incrementa significativamente la resistencia en la oscuridad después del tratamiento, por otro lado, al observar las curvas III y IV, donde la curva III corresponde a la muestra sin tratamiento y bajo iluminación, y la curva IV es la obtenida después del tratamiento térmico y también bajo iluminación se ve claramente como después del tratamiento térmico la resistencia en la iluminación disminuye. En la Fig. 5F.2. se puede ver que los correspondientes tiempos de relajación para las muestras después del tratamiento térmico (I y IV, bajo oscuridad e iluminación respectivamente) se ven afectados, esto como consecuencia de la influencia del tratamiento térmico sobre las fronteras de grano.

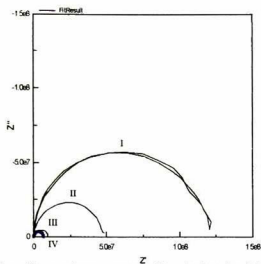


Fig. 5F.1. Curvas de dispersión para la muestra con 1.5 hrs. de depósito: a) I y IV con tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente y b) II y III sin tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente .

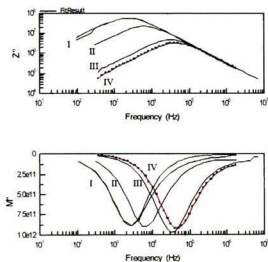


Fig. 5F.2. Curvas de impedancia y modulo complejo contra frecuencia para la muestra con 1.5 hrs. de depósito: a) I y IV con tratamiento térmico y b) II y III sin tratamiento térmico.

En la Fig. 5F.3. se muestra la correspondiente curva de modulo complejo, se puede ver que prácticamente las curvas para las muestras antes y después del tratamiento no presentan cambios significativos, esto se debe a que el tratamiento térmico no afecto los granos del material, solamente las fronteras de grano. Tal comportamiento también se

observa en las muestras con 3 y 5 hrs. de deposito, tal como se puede ver en las figuras (5F.4) y (5F.5) respectivamente.

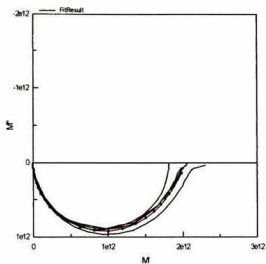


Fig. 5F.3. Curvas de modulo complejo para la muestra con 1.5 hrs. de deposito.

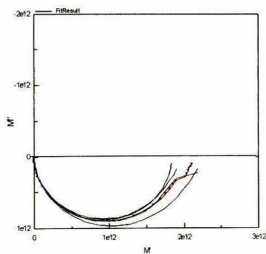


Fig. 5F.4. Curvas de modulo complejo para la muestra con 3 hrs. de deposito.

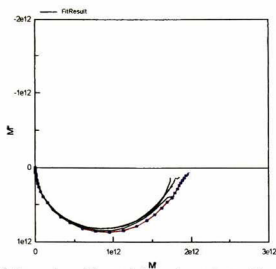


Fig. 5F.5. Curvas de modulo complejo para la muestra con 5 hrs. de deposito.

El comportamiento en general de las tres muestras es muy parecido, tanto en los planos complejos de modulo como en los planos complejos de impedancias, en estos últimos se puede observar algo importante, Fig. 5E.6 y Fig. 5E.7, para las muestras con 3 y 5 hrs. de deposito el incremento de la resistencia en la oscuridad tiende a ser cada vez menos a medida que la muestra es mas gruesa, esto es debido a que las fronteras de grano van siendo cada vez menores y como consecuencia la muestra es en un menor grado afectada por el tratamiento térmico, de modo que la muestra mas influenciada por el tratamiento térmico es la muestra con 1.5 hrs. de deposito.

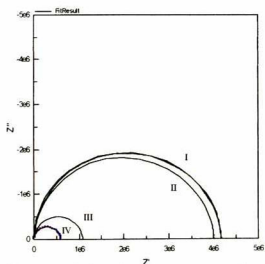


Fig. 5F.6. Curvas de dispersion para la muestra con 3 hrs. de deposito.

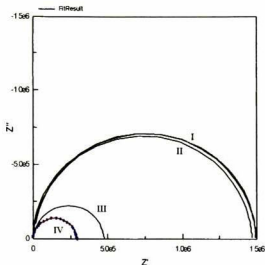


Fig. 5F.7. Curvas de dispersión para la muestra con 5 hrs. de depósito.

En la tabla 5.9 se muestra los resultados para las tres muestras analizadas. Donde se pueden observar los valores de resistividades para granos y fronteras de grano de las muestras antes y después del tratamiento térmico bajo oscuridad. Se puede ver que la resistividad de las fronteras de grano no cambia antes y después del tratamiento, no así la resistividad de las fronteras de grano, en las cuales si hay variaciones considerables principalmente en las muestras con menor tiempo de depósito. Por lo que corresponde a las permitividades, estas quedan igual, sin ser influenciadas por el tratamiento.

Película	ϵ_{rst}	ϵ_{rti}	$\rho_{gst}(\Omega \cdot cm)$	$\rho_{gbs}(\Omega \cdot cm)$	$\rho_{gti}(\Omega \cdot cm)$	$\rho_{gti}(\Omega \cdot cm)$
5	17.20	172	1.22E3	1.3E2	1.32E3	6.1E2
3	16.87	169	1.28E3	5.65E2	1.29E3	6.39E3
1.5	17.00	170	1.25E3	1.25E4	1.27E3	2.87E4

Tabla 5.9. Resultados de las muestras con tratamiento térmico en aire y bajo oscuridad.

Película	ϵ_{rst}	ϵ_{rti}	$\rho_{gst}(\Omega \cdot cm)$	$\rho_{gbs}(\Omega \cdot cm)$	$\rho_{gti}(\Omega \cdot cm)$	$\rho_{gti}(\Omega \cdot cm)$
5	16.92	169	4.11E2	8.62	4.2E2	83
3	17.43	174	4.32E2	84.24	4.15E2	7.15E2
1.5	17.28	173	4.21E2	2.189E3	4.28E2	1.5E3

Tabla 5.10. Resultados de las muestras con tratamiento térmico en aire y bajo iluminación.

En la tabla 5.10, se presentan los resultados obtenidos para las muestras bajo un cierto nivel de iluminación, y se puede observar que en el caso de la resistividad esta tiende a ser mayor en las fronteras de grano de las muestras antes del tratamiento que después. Las resistividades de los granos antes y después del tratamiento térmico permanecen sin cambio alguno al igual que las permitividades.

La tendencia a aumentar la resistencia en la oscuridad y a disminuirla en la iluminación después del tratamiento térmico en aire por parte de las muestras trae como resultado un incremento en la fotosensibilidad de las muestras tal como se observa en la tabla 5.11.

Película	S(sin T.T.)	S(con T.T.)
5	2.1	4.08
3	2.73	5.93
1.5	4.03	19.01

Tabla 5.11. Fotosensibilidades de las muestras antes y después del tratamiento térmico.

En la Fig. 5F.8, se muestra el comportamiento de fotosensibilidad de los granos y fronteras de grano de las muestras antes y después del tratamiento térmico. Se puede ver que la fotosensibilidad de los granos no presenta variaciones con el tratamiento, pero la fotosensibilidad de las fronteras de grano se incrementa con el tratamiento térmico y varía de manera inversa con el tiempo de deposito. Estos mismos resultados se presenta en la tabla 5.12, en donde se puede apreciar esta mismo comportamiento.

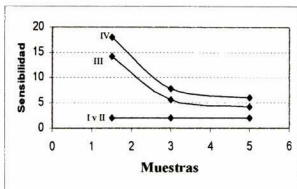


Fig. 5F.8. Curvas de sensibilidad: I y II son las sensibilidades de los granos antes y después del tratamiento respectivamente, III y IV son las sensibilidades de las fronteras de grano antes y después del tratamiento térmico respectivamente.

Película	S_{gt}	S_{gnt}	S_{gt}	S_{gnt}
1.5	1.96	14.21	1.98	18.1
3	1.96	5.7	2.07	7.9
5	1.96	4.2	2.1	6

Tabla 5.12. Fotosensibilidades de los granos y fronteras de granos antes y después del tratamiento térmico.

El comportamiento de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de las muestras sometidas a tratamiento térmico en atmósfera de aire, se debe a que el sulfuro de plomo es un semiconductor tipo P, esto sugiere que las vacancias en los granos de PbS pueden ser ocupadas por átomos de oxígeno provenientes del aire realizando este tipo de conductividad.³²

Para que un material fotoconductor policristalino sea altamente fotosensible es necesario que existan niveles aceptores entre la banda de valencia y la banda de conducción, tales niveles aceptores, como ya se sabe, pueden ser formados por imperfecciones en la estructura del material o por vacancias de oxígeno en las regiones de la frontera de grano. Por lo tanto si el oxígeno contenido en la atmósfera de aire es adsorbido por las fronteras de grano en la superficie de la muestra, este podría de formar óxidos, cambiando con esto las propiedades de la frontera de grano y formando con esto niveles aceptores en la región de la frontera de grano.³¹

De manera que cuando los pares electrón-hueco son formados por la fotoexcitación, los electrones son excitados de la banda de valencia llena del grano (cristalito) a estos niveles aceptores, creando en la región del cristal un exceso de huecos. Por lo tanto el atrapamiento de los electrones en los niveles aceptores permite el incremento de la concentración de huecos, lo cual puede traer como resultado un aumento en la fotoconductividad.

V.F.2. Muestras con tratamiento térmico en atmósfera de Argón.

Las Figuras: 5F.9, 5F.10 y 5F.11, muestran la impedancia en el plano complejo para las muestras con 1.5, 3 y 5 hrs. de depósito con tratamiento térmico en atmósfera de argón por un periodo de 1 hr. Respectivamente. En las tres graficas se puede observar un comportamiento parecido, donde la resistencia en la oscuridad de las muestras con tratamiento, curvas I, disminuye respecto a la resistencia de las muestras sin tratamiento, curvas II. Por otra parte la resistencia en iluminación de las muestras con tratamiento, curvas IV, aumenta con respecto a la resistencia en iluminación de las muestras sin tratamiento, curvas III, dando como resultado una disminución en la fotosensibilidad de las muestras con tratamiento respecto a la fotosensibilidad de las muestra sin tratamiento.

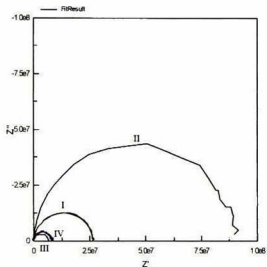


Fig. 5F.9. Curvas de dispersión para la muestra con 1.5 hrs. de depósito: a) I y IV con tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente y b) II y III sin tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente .

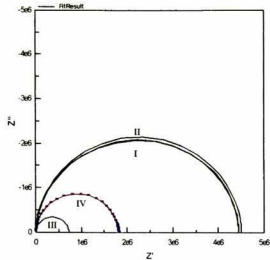


Fig. 5F.10. Curvas de dispersión para la muestra con 3 hrs. de depósito: a) I y IV con tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente y b) II y III sin tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente .

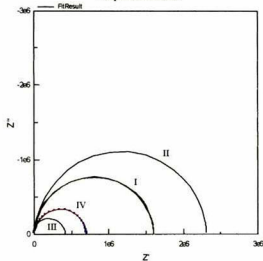


Fig. 5F.11. Curvas de dispersión para la muestra con 5 hrs. de depósito: a) I y IV con tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente y b) II y III sin tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente .

Las Figuras: 5F.12, 5F.13 y 5F.14, muestran los planos complejos de módulos para las muestras con 1.5, 3 y 5 hrs. de depósito con tratamiento térmico en atmósfera de Argón por un periodo de 1 hr. respectivamente, en las tres gráficas se observa un comportamiento parecido, se puede ver que prácticamente las cuatro curvas correspondientes a las muestras bajo la iluminación y en la oscuridad antes y después de

tratamiento térmico están casi sobre puestas y esto es debido a que el tratamiento térmico no afecta los granos del material, solo las fronteras de grano.

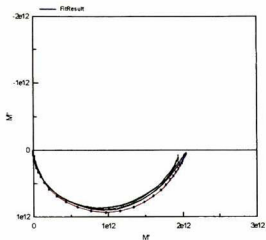


Fig. 5F.12. Curvas de modulo complejo para la muestra con 1.5 hrs. de depósito.

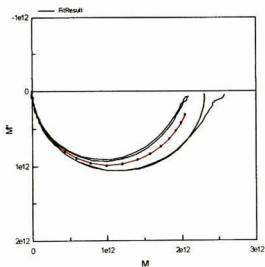


Fig. 5F.13. Curvas de modulo complejo para la muestra con 3 hrs. de depósito.

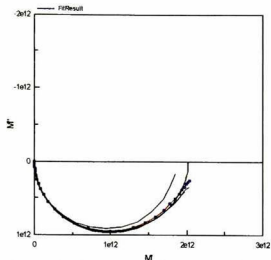


Fig. 5F.14. Curvas de modulo complejo para la muestra con 5 hrs. de depósito.

En la tabla 5.13 se muestran los resultados obtenidos de resistividades tanto de grano como de frontera de grano para las muestras con y sin tratamiento en condiciones de oscuridad total para las tres muestras.

Además la tabla 5.14 muestra los correspondientes valores para las muestras bajo la iluminación.

Película	ϵ_{rst}	ϵ_{rtt}	$\rho_{gst}(\Omega \cdot cm)$	$\rho_{fgst}(\Omega \cdot cm)$	$\rho_{gnt}(\Omega \cdot cm)$	$\rho_{fgnt}(\Omega \cdot cm)$
5	172	166	1.26E+03	1.20E+02	8.40E+02	97
3	167	171	1.30E+03	5.40E+02	1.26E+03	3.20E+02
1.5	169	168	1.28E+03	1.23E+04	1.40E+03	1.30E+02

Tabla 5.13. Resultados de las muestras bajo la oscuridad para antes y después del tratamiento.

Película	ϵ_{rst}	ϵ_{rtt}	$\rho_{gst}(\Omega \cdot cm)$	$\rho_{fgst}(\Omega \cdot cm)$	$\rho_{gnt}(\Omega \cdot cm)$	$\rho_{fgnt}(\Omega \cdot cm)$
5	170	168	2.52E+02	2.30E+01	3.28E+02	6.50E+01
3	169	169	2.16E+02	8.00E+01	3.64E+02	2.80E+02
1.5	169	168	2.28E+02	7.56E+02	3.50E+02	1.18E+02

Tabla 5.14. Resultados de las muestras bajo iluminación para antes y después del tratamiento.

A partir de los resultados de las tablas anteriores se calcularon los valores de la fotosensibilidad total de las muestras, la fotosensibilidad de los granos y fronteras de granos tal y como se observa en las tablas 5.15, 5.16 y 5.17, respectivamente.

T. de depósito	Sst	Sct
5	4.18	1.27
3	5.17	1.44
1.5	12.79	3

Tabla 5.15. Sensibilidad total de las muestras antes y después del tratamiento térmico.

T. de depósito	Sgst	Sgct
5	4.7	1.5
3	4.8	2.5
1.5	4.7	2.9

Tabla 5.16. Sensibilidad de los granos antes y después del tratamiento térmico.

T. de depósito	Sfgst	Sfgct
5	4.21	0.5
3	5.75	0.15
1.5	15.26	0.1

Tabla 5.17. Sensibilidad total de las fronteras de grano antes y después del tratamiento térmico.

Con respecto a la fotosensibilidad total de las muestras se puede apreciar que el tratamiento térmico la disminuye considerablemente. Un comportamiento parecido se observa en las fotosensibilidades de los granos y las fronteras de grano, en donde la fotosensibilidad de estas ultimas se ve casi anulada.

Tales comportamientos se pueden observar de una manera más clara en las figuras 5F.15, 5F.16 y 5F.17, donde se grafica la fotosensibilidad en función del tiempo de depósito.

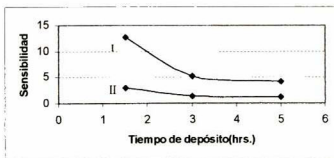


Fig. 5F.15. Variación de la fotosensibilidad total de las muestras antes (I) y después (II) del tratamiento.

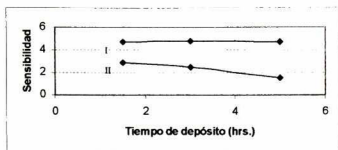


Fig. 5F.16. Variación de la sensibilidad de los granos antes (I) y después (II) del tratamiento.

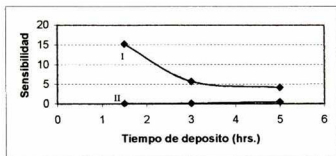


Fig. 5F.17. Variación de la sensibilidad de las fronteras de grano antes (I) y después (II) del tratamiento.

Se observa que las fronteras de grano son las que influyen más en la fotosensibilidad de las muestras, especialmente con las de menor tiempo de depósito.

V.F.3. *Muestras con tratamiento térmico en atmósfera de $N_2 + H_2$*

Un tratamiento térmico a una temperatura de 100°C , con periodo de duración de 1 hr. bajo una atmósfera formada por una mezcla de hidrógeno y nitrógeno en proporciones de 80% y 20% respectivamente, fue aplicado a las muestras con 1.5, 3 y 5 hrs. de tiempo de deposito.

En las Figuras: 5F.18, 5F.19 y 5F.20, muestran la impedancia en el plano complejo para las tres muestras con 1.5, 3 y 5 hrs. respectivamente, en las tres graficas se puede observar un comportamiento semejante, donde la resistencia en la oscuridad de las muestras con tratamiento, curvas I, aumenta respecto a la resistencia de las muestras sin tratamiento, curvas II. Por otra parte la resistencia en iluminación de las muestras con tratamiento, curvas IV, también aumenta con respecto a la resistencia en iluminación de las muestras sin tratamiento, curvas III, dando como resultado una disminución en la fotosensibilidad de las muestras con tratamiento respecto a la fotosensibilidad de las muestra sin tratamiento.

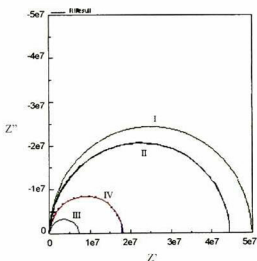


Fig. 5F.18. Curvas de dispersión para la muestra con 1.5 hrs. de deposito: I y IV con tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente, II y III sin tratamiento y bajo oscuridad e iluminación respectivamente .

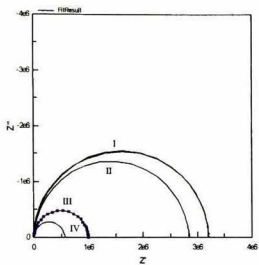


Fig. 5F.19. Curvas de dispersión para la muestra con 3 hrs. de deposito.

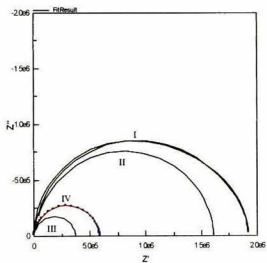


Fig. 5F.20 Curvas de dispersión para la muestra con 5 hrs. de deposito.

Las tablas 5.18 y 5.19 muestra los correspondientes valores de resistividad obtenidos para las fronteras de grano y granos antes y después del tratamiento térmico, bajo la oscuridad e iluminación respectivamente.

Película	ϵ_{rst}	ϵ_{rtt}	$\rho_{gst}(\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_{fgst}(\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_{gnt}(\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_{fgnt}(\Omega \cdot \text{cm})$
1.5	171	166	1.29E+03	1.40E+04	1.30E+03	1.80E+04
3	168	167	1.25E+03	1.30E+02	1.30E+03	5.60E+02
5	169	167	1.26E+03	1.20E+02	1.15E+03	3.10E+02

Tabla 5.18. Resultados de las muestras bajo la oscuridad para antes y después del tratamiento.

Película	ϵ_{rst}	ϵ_{rtt}	$\rho_{gst}(\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_{fgst}(\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_{gnt}(\Omega \cdot \text{cm})$	$\rho_{fgnt}(\Omega \cdot \text{cm})$
1.5	170	170	2.15E+02	9.63E+03	9.50E+02	7.50E+03
3	170	169	2.11E+02	6.50E+01	3.38E+02	3.10E+02
5	169	170	2.21E+02	1.00E+02	7.96E+02	1.30E+02

Tabla 5.19. Resultados de las muestras bajo iluminación para antes y después del tratamiento.

Película	Sst	Sct
5	3.26	2.26
3	4.02	2.21
1.5	8.1	2.24

Tabla 5.20. Sensibilidad total de las muestras antes y después del tratamiento térmico.

Película	Sfgst	Sfgct
5	0.1	1.4
3	1	0.8
1.5	10.8	0.3

Tabla 5.21. Sensibilidad de las fronteras de grano muestras antes y después del tratamiento térmico.

Película	Sgst	Sgct
5	4.8	0.44
3	4.9	2.8
1.5	4.7	8.4

Tabla 5.22. Sensibilidad de los granos muestras antes y después del tratamiento térmico.

Por otro lado, las sensibilidades que se calcularon a partir de los correspondientes valores de resistividades de las tablas 5.18 y 5.19. para la muestra, las fronteras de grano y los granos se muestran en las tablas 5.20, 5.21 y 5.22. respectivamente.

Con respecto a la sensibilidad total de la muestra se puede ver que después del tratamiento térmico la sensibilidad prácticamente se mantiene constante, debido al bajo cambio en la resistividad de las muestras antes y después del tratamiento.

También se puede observar que la sensibilidad de las fronteras de grano después de tratamiento térmico, solo sufren un cambio apreciable en las muestras con mayor tiempo de deposito, aunque esta variación esta por abajo del valor de la sensibilidad antes del tratamiento. En cambio para las sensibilidades de los granos después del tratamiento, tienden a aumentar su valor conforme el tiempo de deposito disminuye y manteniéndose prácticamente constante antes del tratamiento.

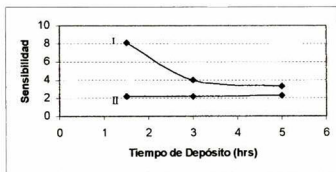


Fig. 5F.21. Variación de la fotosensibilidad total de las muestras antes (I) y después (II) del tratamiento.

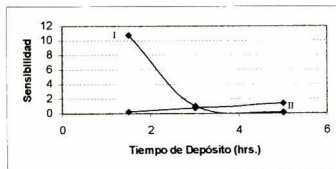


Fig. 5F.22. Variación de la sensibilidad de las fronteras de grano antes (I) y después (II) del tratamiento.

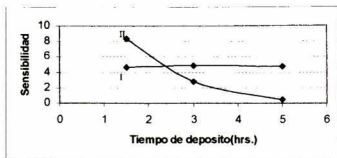


Fig. 5F.23. Variación de la sensibilidad de los granos antes (I) y después (II) del tratamiento.

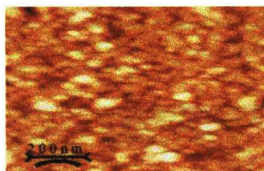
En las Figuras 5F.22 y 5F.23 se aprecian los comportamientos de las sensibilidades correspondientes tanto a los granos como a las fronteras de granos después del tratamiento y en la Fig. 5F.21 se puede ver la sensibilidad total de la muestra en un comportamiento casi constante, resultado del comportamiento descendente de la sensibilidad en los granos y de la tendencia a aumentar de la sensibilidad de las fronteras de grano.

Este comportamiento de disminución de la fotoconductividad, tal vez se deba al posible incremento en la cristalinidad de las muestras reportado en otros estudios, donde las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico en atmósfera de Nitrógeno y al analizarlas se observó una anulación de la fotoconductividad asociado a un incremento en la cristalinidad.¹²

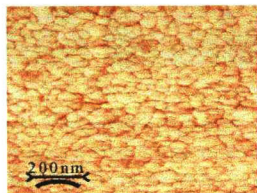
V.F.4. Imágenes de AFM de las películas utilizadas en los tratamientos térmicos.

A continuación se muestran las imágenes de AFM para las muestras de 1.5 y 5 hrs. de depósito sin tratamiento térmico, en las cuales se puede observar que de acuerdo a los estudios anteriores, la muestra con menor tiempo de depósito (1.5 hrs.), es la que tiene una mayor densidad de fronteras de grano, Fig. 5F.24.(a), (b) y (c), logrando con esto que se incremente o disminuya la fotosensibilidad en cada uno de los tratamientos térmicos aplicados a las muestras. Por otra parte la Fig. 5F.25(a) y (b) muestra las imágenes para la película con 5 hrs. de depósito, en la cual se puede ver que ya no se presentan los granos tan definidos como en el caso de la muestra con 1.5 hrs. de depósito, mas bien se observa una película con una superficie muy compacta.

Por lo tanto se puede aseverar que la porosidad de las películas es un factor determinante en la fotosensibilidad de películas delgadas de PbS químicamente depositadas.



a)



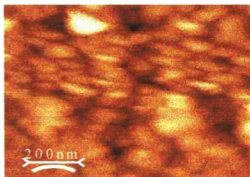
b)



c)

Fig. 5F.24 Imágenes de AFM para la muestra con 1.5 hrs. de depósito.

La Fig. 5F.24(a) muestra la imagen obtenida de AFM, en la cual solo se pueden observar de manera un poco borrosa los granos y fronteras de grano de la película, para visualizar mas esto fue necesario obtener la imagen de la fase de la señal, Fig. 5F.24(b), donde se pude ver de una manera mas clara el sistema de granos-frontera de granos que forman la película. En la Fig. 5F.24(c), se presenta una imagen tridimensional de la misma muestra.



a)



b)

Fig. 5F.25 Imágenes de AFM para la muestra con 5 hrs. de depósito.

En la Fig. 5F.25(a) se muestra la imagen de AFM para la muestra con 5 hrs. de depósito, donde se puede apreciar la formación de granos mas grandes, y en las regiones correspondientes a las fronteras de grano se ve la formación de granos mas pequeños.

La imagen tridimensional correspondiente se muestra en la Fig. 5F.25(b), y se puede ver de una manera mas clara la poca definición de las fronteras de grano, razón por la cual hay una pérdida de fotosensibilidad en las muestras con mayor tiempo de depósito.

Por otro lado, posiblemente la variación en las propiedades de las fronteras de grano de las muestras sometidas a los tratamientos térmicos en las atmósferas de argón y de N_2+H_2 sea debido a un desplazamiento por parte de estas atmósferas sobre las moléculas de O_2 atrapadas en las fronteras de grano, razón por la cual se ve disminuida la fotosensibilidad de estas muestras.

VI. Conclusiones y Perspectivas

VI.A. Conclusiones

Un punto importante en los resultados obtenidos del análisis de las muestras sin tratamiento térmico es que se observó la cinética del crecimiento de las películas en función del tiempo, y se observó que a medida que se incrementa el tiempo de depósito estas se vuelven más compactas, de modo que se puede concluir que no solo los granos de las películas van aumentando de tamaño, sino también en las fronteras de grano se van formando centros de nucleación para la formación de nuevos granos, los cuales van disminuyendo la cantidad de las fronteras de grano del material. De aquí que las películas no van aumentando su espesor a través de la formación de capas cada vez más compactas.

Al analizar las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de películas delgadas de PbS químicamente depositadas, bajo los efectos de tratamientos térmicos posdepósito en tres diferentes atmósferas, así como en ausencia de ellos y comparando los resultados obtenidos con los reportados por otros autores se puede llegar a concluir de manera general que efectivamente, las fronteras de grano son un factor crucial en la fotoconductividad y resistividad de las películas delgadas policristalinas de PbS y que además cuantitativamente aportan más sobre las propiedades eléctricas y fotoeléctricas resultantes en el material que su contraparte los granos.

Además se puede también concluir que la conductividad y la fotosensibilidad de las muestras dependen de manera inversa, es decir las muestras con mejores propiedades fotoeléctricas son las menos conductivas y viceversa.

Por otra parte se ha utilizado por primera vez el uso de la espectroscopia de impedancia en el análisis y cálculo de las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de las fronteras de grano demostrando con esto la gran versatilidad de esta técnica.

A continuación se presenta una tabla de conclusiones comparando los resultados obtenidos para cada tratamiento en particular.

Atmósfera de Aire	Atmósfera de Argon	Atmósfera de N ₂ + H ₂
<ul style="list-style-type: none"> Se incrementa la resistencia en la oscuridad, respecto a la muestra sin T.T. Disminuye la resistencia bajo iluminación, respecto a la muestra sin T.T. Aumenta la fotosensibilidad respecto a la muestra sin T.T. Disminuye la porosidad. <p>(Aprox. Igual que en N₂ + H₂)</p> <ul style="list-style-type: none"> Se incrementa un poco la resistividad de f. De g., bajo oscuridad. <p>(Un poco menos que en N₂ + H₂)</p> <ul style="list-style-type: none"> La resistividad de las f. de g. bajo iluminación, es menor que en Argon y N₂ + H₂. 	<ul style="list-style-type: none"> Disminuye la resistencia en la oscuridad, respecto a la muestra sin T.T. Se incrementa la resistencia bajo iluminación, respecto a la muestra sin T.T. disminuye la fotosensibilidad respecto a la muestra sin T.T. Disminuye la porosidad. <p>(Un poco menos que en Aire)</p> <ul style="list-style-type: none"> Disminuye la resistividad de f. de g., respecto a la muestra sin T.T. La resistividad de las f. de g. bajo iluminación, es un poco mayor que en N₂ + H₂. 	<ul style="list-style-type: none"> Se incrementa la resistencia en la oscuridad, mas que en la atmósfera de aire, respecto a la muestra sin T.T. Se incrementa la resistencia bajo iluminación, respecto a la muestra sin T.T. mantiene la fotosensibilidad sin cambios significativos. Disminuye la porosidad. <p>(Aprox. Igual que en Aire)</p> <ul style="list-style-type: none"> Se incrementa un poco la resistividad de f. de g., bajo oscuridad. <p>(Un poco mas que en Aire)</p> <ul style="list-style-type: none"> La resistividad de las f. de g. bajo iluminación, es menor que en Argon.

Por lo tanto si se desea optar por películas delgadas de PbS para la realización de dispositivos optoelectronicos sensibles en la región del infrarrojo medio se puede aseverar que muestras con una buena densidad de fronteras de grano y defectos estructurales serán mas apropiadas y menos costosas que las que presenten excelentes propiedades estructurales y morfológicas.

VI.B. Perspectivas

Aunque se han encontrado resultados favorables en el aspecto de los factores que influyen directamente en las propiedades eléctricas y fotoeléctricas de las películas delgadas de PbS, aun falta por realizar estudios y análisis experimentales acerca de hasta que punto la fotosensibilidad se ve favorecida directamente por el bajo espesor de las muestras, lo cual lleva a una mayor cantidad de fronteras de grano, ya que se ha observado que a menor temperatura de depósito se obtienen películas con una fracción volumétrica mayor²⁶, y una vez alcanzado este punto se abriría otra posibilidad para estudiar la baja conductividad de las muestras posiblemente afectadas por el bajo transporte eléctrico.

Y por otra parte sería conveniente realizar estudios de las propiedades fotoelectrónicas y transporte eléctrico tanto en fronteras de grano como en los granos del material a través de efecto Hall.

Entre otros posibles estudios sería someter a las muestras a tratamientos térmicos con otros agentes oxidantes (diferentes al oxígeno) y poder comparar entre ellos cual es el que mejor equilibra la relación entre fotosensibilidad y conductividad, ya que lo ideal sería poder obtener películas delgadas de PbS altamente fotosensibles y conductivas para la fabricación de mejores dispositivos optoelectrónicos.

Apéndices

A. Depósito en Baño Químico (DBQ)

Introducción

El depósito en baño químico de calcogenuros de metales es técnica muy simple y por tanto de bajo costo; permite la obtención de depósitos de buena calidad sobre áreas grandes y de formas irregulares, ver Fig. A.1. Los elementos indispensables para esta técnica son: los reactivos químicos para preparar las distintas soluciones, de cationes, de aniones, del agente complejante, reguladores de pH; los sustratos sometidos a previamente un proceso de limpieza; la mezcla de las soluciones químicas que dan lugar al baño químico y controladores de temperatura.

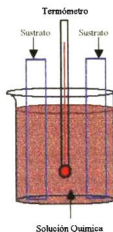


Fig. A.1. Sistema Básico para la Obtención de Películas por DBQ.

Fundamentos generales del DBQ³³

El proceso de obtención de películas delgadas semiconductoras de calcogenuros metálicos mediante la técnica DBQ se fundamenta en el conocido principio del producto de solubilidad, el cual establece que en una solución saturada de un compuesto poco soluble, el producto de las concentraciones molares de sus iones (cada término de concentración debe estar elevado a la potencia igual al número de iones de esa clase que

aparece en la fórmula del compuesto), llamado producto iónico y es una constante a una temperatura dada. Consideremos el compuesto hipotético A_xB_y , el cual se hidroliza en agua de acuerdo con la reacción $A_xB_y \leftrightarrow xA^{y+} + yB^{x-}$

El producto iónico PI , está dado por la expresión: $[A]^x[B]^y = \text{constante}$ (producto de solubilidad, PS). No hay equilibrio químico si esta expresión no se satisface. Si el producto iónico excede el producto de solubilidad $PI > PS$, entonces la precipitación del compuesto A_xB_y ocurre. Si $PI < PS$, entonces la fase sólida se disolverá hasta que se alcance el equilibrio, es decir, hasta que sea satisfecha la expresión del producto de solubilidad.

Un elemento indispensable para lograr la formación de películas delgadas mediante una reacción controlada ión por ión, es que deben evitarse los fenómenos de precipitación espontánea. Lo anterior es posible si se induce la formación de un compuesto complejo, suficientemente estable, de los iones de metales. Este complejo estable suministrará de manera controlada un determinado número de iones de metales, de acuerdo con la reacción de equilibrio $M(C)^{z+} \leftrightarrow M^{z+} + C$, donde M representa un átomo del elemento que será usado como catión, Z es la valencia del catión y C representa al agente complejante.

La concentración de los iones metálicos libres en el interior del baño químico, a temperatura constante estará dado por la expresión: $K_i = [M^{z+}][C] / [M(A)^{z+}]$, donde K_i es la constante de inestabilidad del ión complejo. Eligiendo el agente complejante apropiado, la concentración de los iones de metales es controlada por la concentración del agente complejante y por la temperatura del baño químico.

Por supuesto que también debe ser controlada la concentración del ión calcógeno, para evitar el fenómeno de precipitación espontánea, debido a que el PS pudiese haber sido excedido.

De esta manera cuando el producto iónico de los iones metálico y calcógeno exceden el producto de solubilidad del calcogenuro metálico correspondiente, el calcogenuro correspondiente se forma sobre la superficie de los sustratos y del reactor, mediante procesos de precipitación ión por ión, dando lugar a la formación de los centros de nucleación necesarios para el crecimiento posterior de la película.

Proceso de crecimiento de la película por DBQ

El proceso de formación de películas delgadas químicamente depositadas de calcogenuros metálicos, inicia con un periodo de incubación en el que establecen los diferentes equilibrios químicos dentro de la mezcla recién preparada. En seguida se presenta la etapa de nucleación, periodo durante el cual el sustrato es cubierto con una capa de núcleos de precipitado, consistentes generalmente de hidróxidos del metal correspondiente; los iones OH^- son removidos mediante procesos de intercambio por los iones calcogenuro correspondiente, iniciando de esta manera la fase de crecimiento de la película, durante la cual el espesor de la película crece continuamente hasta que el $\text{PI} < \text{PS}$. Finalmente se alcanza la fase terminal, en la que el espesor de la película ya no crece más, debido a que alguno o algunos de los reactivos se han agotado; el espesor alcanzado hasta esta etapa es llamado espesor terminal. En la Fig. A.2. se presenta una descripción del proceso ión por ión, mediante el cual se obtienen películas delgadas de calcogenuros de metales por DBQ.

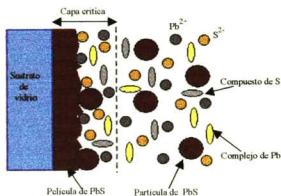


Fig. A.2. Proceso de Crecimiento de una Película por DBQ.

Se considera que solamente cierta región del líquido cercana a la superficie del sustrato contribuye con aproximadamente el 90% del espesor terminal de la película; el resto de la solución química produce el calcogenuro metálico en forma de polvo.

Si un sustrato ha sido previamente sensibilizado el periodo de incubación y/o nucleación no es necesario, y el proceso de crecimiento de la película inicia prematuramente, quizá desde que los sustratos son sumergidos en el baño químico. La sensibilización de

sustratos se inicia mediante el predeposición de una capa muy delgada de hidróxido de algún catión o incluso de algún calcogenuro, sumergiendo el sustrato en la solución química apropiada y lavándolo posteriormente con agua destilada (una vez depositado el material sensibilizador).

Posteriormente este sustrato sensibilizado se sumerge en el baño químico que dará origen a la película delgada del calcogenuro metálico deseado. Tanto la velocidad de depósito como el espesor terminal de la película dependen del número de centros de nucleación creados en la fase incubación y del grado de supersaturación de la solución PI/PS.

Se espera que una agitación suave de la solución homogenice la solución y que el espesor de la película sea también más homogéneo. Entre mayor sea el área de depósito mayor será la cantidad de calcogenuro metálico colectado en forma de película delgada sobre el sustrato.

Factores que afectan el crecimiento de una película por DBQ

La cinética de crecimiento de las películas delgadas es influenciada de alguna manera por las sales y compuestos que suministrarán los iones que formaran el calcogenuro metálico correspondiente. Se espere que la velocidad de depósito disminuya y el espesor terminal aumente si se utilizan sulfatos o cloruros como sales fuente de los cationes. En general, tanto las velocidades de depósito como los espesores terminales son mayores en los procesos de depósito de sulfuros metálicos, bajo las mismas condiciones de depósito.

Tanto la velocidad de depósito como el espesor terminal aumentan con el incremento de la concentración inicial de los iones calcógeno, pero solo hasta cierta concentración, después de la cual el espesor terminal empieza a disminuir, debido a que se hace más significativo el proceso de precipitación en forma de polvo.

La concentración de los cationes en solución se reduce conforme aumenta la concentración del agente complejante, por lo que se reduce de manera significativa tanto la velocidad de depósito como el proceso de precipitación del calcogenuro en forma de polvo, obteniendo mayores espesores de película.

El pH, grado de acidez o basicidad, del baño químico es fundamental para la obtención de películas delgadas semiconductoras de buena calidad. Como se sabe, la adición de compuestos que liberen iones OH^- , por ejemplo, incrementa el pH del baño, constituyendo así un baño generalmente básico, haciendo que los complejos de los cationes sean más estables, en el caso de que los iones OH^- tomen parte en la formación de tales complejos, de manera que la concentración de cationes libres se reduce considerablemente, dando lugar a la disminución de la velocidad de depósito y al aumento del espesor terminal con el incremento del pH. En la mayoría de los casos los hidróxidos son los responsables de la formación de los centros de nucleación. En el caso de los iones OH^- no participen en la formación de los complejos, la adición de OH^- en exceso, precipitará el hidróxido del catión metálico, lo cual conducirá a menores espesores terminales de película.

El tipo de sustrato utilizado para depositar las películas delgadas de calcogenuros metálicos, es muy importante. Se han observado, mayores velocidades de depósito y mayores espesores terminales en sustratos cristalinos o policristalinos respecto de aquellos de estructura amorfa (como es el caso de los sustratos de vidrio). Dentro de los sustratos policristalinos, se observan mayores velocidades de depósito y mayores espesores terminales en aquellos cuyas estructura y parámetros de red coinciden más con los del calcogenuro metálico a depositar.

El efecto de la temperatura del baño (sustrato) es muy importante. El incremento en la temperatura de la solución incrementa la disociación de los complejos formados por el catión y la del compuesto que suministra los iones calcógeno, aumentando las concentraciones de iones libres y la energía cinética de estos, dando lugar a un incremento en la velocidad de depósito de la película delgada. Experimentalmente se observa que el espesor terminal crece con el aumento de la temperatura, debido a un aumento del grado de supersaturación. Si la temperatura y/o el grado de supersaturación rebasan cierto límite, el proceso de precipitación de calcogenuro metálico en forma de polvo, será dominante, en cuyo caso el espesor no solo ya no aumentará, sino que tenderá a disminuir. El grado de supersaturación a una temperatura determinada puede ser controlado mediante la modificación de la concentración de agente complejante, y poder de esta manera obtener un espesor determinado a temperaturas elevadas.

Las impurezas presentes en los reactivos químicos empleados para la preparación de los baños químicos, pueden ser incorporadas o no a las películas del calcogenuro correspondiente, dependiendo de si su producto iónico es mayor o menor a su producto de solubilidad. Muy pocas impurezas satisfacen la condición anterior, por lo que el grado de impureza de los reactivos químicos de partida, es en general poco importante, siempre y cuando su PI sea menor a su respectivo PS. Las concentraciones de impurezas pueden aumentarse deliberadamente hasta satisfacer la condición de que su $PI > PS$, en cuyo caso es posible la obtención de películas multicomponentes (ternarios, cuaternarios, etc.), a través de los conocidos como procesos de codepósito.

Las películas delgadas de calcogenuros metálicos obtenidas mediante la técnica DBQ son de naturaleza estructural policristalinas, con tamaños de grano en el intervalo de apenas unos cuantos nanómetros hasta algunas decenas de nanómetros. En ocasiones, el tamaño de grano es tan pequeño que no es posible observar picos de difracción cuando las muestras se analizan por XRD. El tamaño de grano depende la composición del baño químico, de la temperatura de depósito y de la naturaleza del sustrato, entre otros. El tamaño de grano es mayor a bajas velocidades de depósito (las cuales se pueden lograr manteniendo bajos valores de supersaturación), altas temperaturas y perfecto acoplamiento entre las redes de calcogenuro metálico y del sustrato empleado.

El tamaño de grano de las películas delgadas de calcogenuros metálicos químicamente depositadas puede ser incrementado mediante procesos de posdepósito, consistente en el horneado de las muestras a temperaturas de 300°C o superiores, durante tiempos suficientemente grandes. Es posible lograr el crecimiento de los cristales por recristalización, depositando una capa delgada de algún metal (Cu, Ag, In, etc., los cuales pueden actuar como fundentes) sobre la película de calcogenuro metálico, seguido del adecuado proceso de horneado.

Características generales de los procesos de crecimiento de películas delgadas por DBQ

- a) Bajo las condiciones específicas del baño químico, las películas deben alcanzar un espesor terminal determinado por la disponibilidad de los iones calcogeno y metálico, es decir, el espesor de la película dejara de crecer hasta que el $PI \leq PS$.
- b) Tanto la velocidad de depósito de la película como su espesor, dependen de la naturaleza química y de la concentración de las soluciones empleadas, del agente complejante, de la temperatura del baño y del sustrato sobre la cual se pretende depositar esta.
- c) Aunque la estructura cristalográfica y la microestructura de las películas dependen generalmente de los procesos de depósito, la estequiometría de las películas es relativamente insensible a las condiciones de depósito.
- d) Si el PI de cualquier impureza presente en la solución no excede el PS bajo las condiciones de depósito, se espera que tales impurezas no se incorporen a las películas delgadas del compuesto deseado.
- e) Mediante la adición de otros cationes, son posibles, los llamados procesos de codepósito de compuestos diferentes, obteniendo una mezcla de varios compuestos. Por supuesto, se requiere de un control fino de los productos iónicos de los compuestos involucrados en el depósito.
- f) Siempre es posible la obtención de películas multicapa del mismo compuesto e incluso de compuestos distintos, mediante el procedimiento de depósitos sucesivos, empleando soluciones recién preparadas en cada proceso de depósito.

B. Circuito RC en paralelo y tiempo de relajación dieléctrica.

Circuito RC en paralelo³⁴

La Fig. B.1 muestra una combinación simple de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico alterno de frecuencia ω .

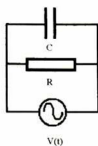


Fig. B.1 Circuito RC en Paralelo.

Utilizando la notación compleja para tal señal:

$$V(t) = V_m \exp(i\omega t) \quad (VII.1)$$

Y de la corriente a través del condensador:

$$I(t) = C \frac{dV(t)}{dt} \quad (VII.2)$$

Sustituyendo la ecuación (VII.1) en la ecuación (VII.2) y derivando:

$$I(t) = i\omega CV(t) \quad (VII.3)$$

Lo cual permite la relación voltaje/corriente:

$$\frac{V(t)}{I(t)} = \frac{1}{i\omega C} \quad (VII.4)$$

De esta manera generalizando la Ley de Ohm para análisis en AC:

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} = R + ix \quad (VII.5)$$

Donde Z es la impedancia del circuito y es una cantidad compleja, así la resistencia del condensador es puramente imaginaria $(i\omega C)^{-1}$ y la de una resistencia es número real R.

Así la impedancia total Z para un capacitor y una resistencia en paralelo es:

$$\frac{1}{Z_T} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C}$$

$$Z_T = \frac{Z_R Z_C}{Z_R + Z_C}$$

$$Z_T = \frac{R}{1 + i\omega C} \quad (VII.6)$$

Multiplicando la ecuación (VII.6) por su binomio conjugado y luego completando trinomio cuadrado perfecto se obtiene:

$$Z_T = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} + \frac{i\omega RC^2}{1 + (\omega RC)^2} \quad (VII.7)$$

Donde:

$$Z_1 = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2}$$

$$Z_2 = i \frac{\omega RC^2}{1 + (\omega RC)^2}$$

$$Z_T = Z_1 + iZ_2$$

Despejando ωRC de Z_1 y sustituyendo en Z_2 para eliminar la dependencia en ω , se obtiene la expresión:

$$\left[Z_1 + \frac{R}{2} \right]^2 + Z_2^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \quad (VII.8)$$

La cual corresponde al semicírculo en el plano complejo de impedancias Z_1 vs. Z_2 .

Tiempo de relajación dieléctrica³⁵

Ahora suponga que una carga es colocada sobre un material eléctricamente neutro. El tiempo que le toma a esta carga para relajarse a una densidad de carga uniforme sobre todo el material, o a cero, es llamado el tiempo de relajación dieléctrica y es una cantidad fundamental describir muchos fenómenos eléctricos en sólidos.

Este tiempo puede ser derivado considerando la identidad matemática $\nabla \cdot \nabla \times \mathbf{A} = 0$, donde \mathbf{A} es un vector y aplicándola a la cuarta ecuación de Maxwell, $\nabla \cdot \nabla \times \mathbf{H} = 0$, y sabiendo que $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$:

$$\epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial(\nabla \cdot \mathbf{E})}{\partial t} + \sigma \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (VII.9)$$

Y sustituyendo la primera ecuación de Maxwell se obtiene:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\sigma \rho}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (VII.10)$$

La cual tiene como solución:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{dr}}\right)$$

Con el tiempo de relajación dieléctrica τ_{dr} dado por:

$$\tau_{dr} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\sigma}$$

Algunos materiales aislantes tienen valores de τ_{dr} alrededor de 1000segs, por otra parte los metales tienen valores de τ_{dr} aproximadamente 10^{-17} segs, este pequeño valor de τ_{dr} es la razón por la cual la carga no puede ser localizada en un metal.

El tiempo de relajación dieléctrica τ_{dr} , también puede ser identificado como la constante de tiempo RC . Considerando un material de espesor d con área A , su resistencia estará dada por $R = \rho d/A$ y su capacitancia $C = \epsilon_r \epsilon_0 A/d$; el producto $RC = \rho \epsilon_r \epsilon_0 = \epsilon_r \epsilon_0 / \sigma = \tau_{dr}$.

C. El modelo "Brick Layer"

Este modelo sugerido para describir las propiedades de dos fases, es uno de los más realistas, considerando la microestructura como un arreglo de granos de forma cúbica, separados por una delgada frontera de grano, tal como se observa en la Fig. C.1.¹⁷

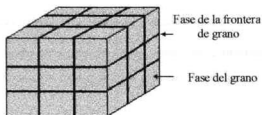


Fig. C.1. Modelo Brick-Layer de una Microestructura.

En la Fig. C.3. Se muestra una representación de un grano separado por una frontera de grano equivalente al circuito de la Fig. C.2.

Los granos miden de lado D y las fronteras de grano un grosor d , donde $d \ll D$, y así que la fracción de volumen de la fase de la frontera de grano es $3d/D$.

El flujo de corriente, se asume que es unidimensional y la curvatura del flujo de corriente en las esquinas de los granos se desprecia.

Considerando que la conductividad de los granos σ_g es mayor que la conductividad en las fronteras de grano σ_{gb} , el modelo Brick Layer es equivalente al circuito de la Fig. C.2. con parámetros:

$$g_1 = \sigma_1/x_1, g_2 = \sigma_2/x_2$$

$$C_1 = \epsilon_1/x_1, C_2 = \epsilon_2/x_2$$

donde g_1, g_2, C_1 y C_2 son los elementos conductivos y capacitivos y x_1, x_2 las fracciones de volumen correspondientes. Por lo tanto, para los granos y las fronteras de grano se tiene que:

$$g_g = \sigma_g, C_g = \epsilon_g g_{gb} = 3\sigma_{gb}/x_{gb}, C_{gb} = 3\epsilon_{gb}/x_{gb}$$

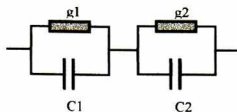


Fig. C.2. Circuito Eléctrico Equivalente en el Modelo Brick-Layer.

Una expresión importante puede ser derivada de las ecuaciones anteriores, en términos de las capacitancias y permitividades de los granos y fronteras de grano:

$$\frac{d}{D} = \frac{C_g \epsilon_{gb}}{C_{gb} \epsilon_g} \quad (VII.11)$$

O expresada en términos del tamaño de grano D y del grosor de las fronteras de grano d

:

$$\chi = 3 \frac{C_g \epsilon_{gb}}{C_{gb} \epsilon_g} \quad (VII.12)$$

Las relaciones (VII.11) y (VII.12) establecen una conexión entre la micro estructura y las propiedades eléctricas.

La fracción de volumen χ o porosidad de la muestra es difícil de medir por microscopia electrónica, y es generalmente muy fácil de estimar un valor aproximado asumiendo que $\epsilon_{gb} = \epsilon_g$ en la ecuación (VII.11).

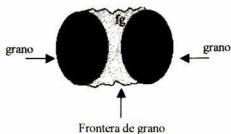


Fig. C.3. Representación Esquemática de un Grano separado por una Frontera de Grano.

D. Determinación de la resistencia del semiconductor debajo de un contacto planar

Caso 1: Resistencia del Metal de Contacto Cero ($R_{sm}=0$)³⁶

Cuando la resistencia de hoja del material semiconductor debajo de un contacto planar R_{shc} , es diferente de la resistencia de hoja R_{sh} del material semiconductor fuera del contacto Fig. D.1, una adicional medición de resistencia de “terminal” R_{end} (“end resistance”) es necesaria para deducir el valor de R_{shc} y de la resistencia de contactos R_c . tal medición puede ser realizada experimentalmente, haciendo circular una corriente entre los contactos adyacentes 1 y 2 y midiendo el voltaje entre el contacto 2 y un tercer contacto adyacente a éste, por lo tanto $R_{end} = V_{23}/I_{12}$ tal como se muestra en la Fig. D.2.

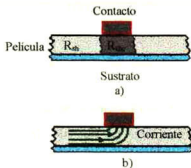


Fig. D.1. a)Difusión del Metal de Contacto hacia la película, b)Corriente en las vecindades del Electrodo.

Una vez obtenido el valor de R_{end} solo se necesita obtener una ecuación que relacione R_{end} con R_{sh} ó R_c .

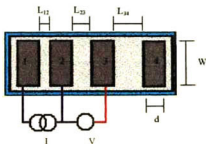


Fig. D.2. Configuración Básica para la medición de R_{sh} y R_c por TLM.

La distribución de corriente de un contacto planar Fig. D.1a. es descrita por la siguiente ecuación:

$$\frac{dI}{dx} = -J(x)W \quad (VII.13)$$

Donde I es la corriente, W es el ancho del contacto, x es la coordenada en la dirección paralela al flujo de corriente sobre el material semiconductor, y J es la densidad de

$$J(x) = \frac{V(x)}{\rho_c} \quad (VII.14)$$

corriente, por lo tanto:

Aquí ρ_c es la resistencia específica de contacto ó resistividad de contacto y $V(x)$ es el canal de potencial con respecto al potencial del metal de contacto:

$$\frac{dV}{dx} = -\frac{IR_{shc}}{W} \quad (VII.15)$$

Las ecuaciones (VII.13), (VII.14) y (VII.15) pueden ser reducidas a una ecuación similar a la que sirve para describir el comportamiento de una línea de transmisión:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{V}{(L_T)^2} \quad (VII.16)$$

Donde $L_T = (\rho_c/R_{shc})^{1/2}$ es llamada longitud de transferencia.

La ecuación (VII.16) es válida solamente cuando el grosor de la capa activa es mucho más delgado que L_T .

Las condiciones de frontera para la ecuación (VII.16) son:

$$\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=0} = \frac{R_{shc}}{W} I_0 \quad (VII.17)$$

$$\left. \frac{dV}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad (VII.18)$$

Aquí I_0 es la corriente total del canal. La solución de la ecuación (VII.16) con las condiciones (VII.17) y (VII.18) esta dada por:

$$V = A \exp\left(\frac{x}{L_T}\right) + B \exp\left(\frac{-x}{L_T}\right) \quad (VII.19)$$

Donde

$$A = \frac{I_0 R_{shc} L_T \exp\left(\frac{d}{L_T}\right)}{W \left[\exp\left(\frac{d}{L_T}\right) - \exp\left(\frac{-d}{L_T}\right) \right]} \quad (VII.20)$$

$$B = \frac{I_0 R_{shc} L_T \exp\left(\frac{-d}{L_T}\right)}{W \left[\exp\left(\frac{d}{L_T}\right) - \exp\left(\frac{-d}{L_T}\right) \right]} \quad (VII.21)$$

Aquí d es la longitud del contacto. De la ecuación (VII.19), se encuentra que:

$$V(0) = I_0 R_c \quad (VII.22)$$

Donde :

$$R_c = R_{shc} \left(\frac{d}{W} \right) F_{tim} \quad (VII.23)$$

Es la resistencia de contacto. Aquí:

$$F_{ilm} = \left(\frac{L_T}{d} \right) \operatorname{cogh} \left(\frac{d}{L_T} \right) \quad (VII.24)$$

Para $d/L_T \ll 1$, $F_{ilm} \approx (d/L_T)^2$ y para $d/L_T \gg 1$, $F_{ilm} \approx L_T/d$.

El valor del canal de potencial en la parte final del contacto $V(d)$ también se calcula con las ecuaciones (VII.19), (VII.20) y (VII.21):

$$V(d) = \frac{I_0 R_{shc} L_T}{\left[W \operatorname{senh} \left(\frac{d}{L_T} \right) \right]} \quad (VII.25)$$

Aquí la resistencia de terminal R_{end} , definida como:

$$R_{end} = \frac{V(d)}{I_0}$$

Esta dada por:

$$R_{end} = \frac{R_{shc} L_T}{\left[\operatorname{senh} \left(\frac{d}{L_T} \right) W \right]} \quad (VII.26)$$

Sustituyendo la ecuación (VII.24) en la ecuación (VII.23):

$$R_c = R_{shc} \left(\frac{L_T}{W} \right) \operatorname{Coth} \left(\frac{d}{L_T} \right)$$

Y despejando R_{shc} :

$$R_{shc} = \frac{R_c}{\left(\frac{L_T}{W} \right) \operatorname{Coth} \left(\frac{d}{L_T} \right)} \quad (VII.27)$$

Ahora sustituyendo la ecuación (VII.27) en la ecuación (VII.26):

$$R_{end} = \frac{R_c}{\text{Cosh}\left(\frac{d}{L_T}\right)} \quad (\text{VII.28})$$

Los parámetros de la ecuación (VII.28) han sido definidos anteriormente; de esta manera se puede conocer el valor de la resistencia de contactos, cuando existe difusión del metal de contacto, hacia la capa activa del material midiendo experimentalmente R_{end} .

Caso 2: Resistencia del Metal de Contacto diferente de Cero ($R_{sm} \neq 0$)³⁶

El caso de la resistencia al contacto para cuando es $R_{sm} \neq 0$ se puede tratar por el método de Marlow y Das, donde se utiliza el circuito equivalente a una doble línea de transmisión.

La expresión para la resistencia de contactos R_c en este método para contactos con longitud $d \geq 4a$ esta dada por:

$$R_c = \frac{R_{shc} R_{sm} d + (R_{shc}^2 + R_{sm}^2) a}{(R_{shc} + R_{sm}) W} \quad (\text{VII.29})$$

Donde:

$$a = \left(\frac{\rho_c}{R_{shc} + R_{sm}} \right)^{1/2} \quad (\text{VII.30})$$

a es la longitud de transferencia modificada y se reduce a L_T para $R_{sm} = 0$. La correspondiente resistencia "terminal" (end resistance) esta dada por:

$$R_{end} = \frac{d R_{shc}}{W \text{senh}\left(\frac{d}{a}\right)} + \frac{a R_{sm}}{W} \text{Coth}\left(\frac{d}{a}\right) \quad (\text{VII.31})$$

Ahora se puede tener una idea del efecto de la resistencia de hoja del metal R_{sm} sobre los valores de R_{end} :

- i. De acuerdo a la ecuación (VII.28) la resistencia de terminal es extremadamente pequeña para grandes valores de d , es decir tiende a cero exponencialmente con el incremento de d Fig. D.3a.
- ii. De acuerdo a la ecuación (VII.29) se observa que una diferencia significativa ocurre. Un valor finito de resistencia de terminal, mayor por ordenes de magnitud, es observado incluso en el caso de pequeñas longitudes de transferencia, pequeños valores de R_{sm} y grandes longitudes de contacto Fig. D.3b.
- iii. De acuerdo a la ecuación (VII.29) la resistencia terminal decrece exponencialmente con el incremento de d , pero alcanza un valor finito asintótico de $R_{sm}\alpha/W$ para grandes d .

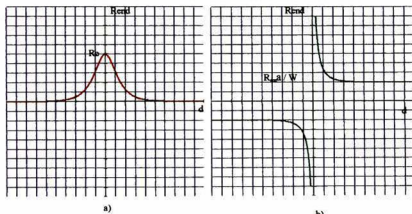


Fig. D.3. a) Comportamiento de R_{end} para cuando $R_{sm}=0$, b) Comportamiento de R_{end} para cuando $R_{sm}\neq 0$.

De la razón de las ecuaciones (VII.29) y (VII.31), para pequeños valores de R_{sm} y grandes valores de d :

$$\frac{R_{end}}{R_c} = \frac{R_{sm}}{R_{shc}} \quad (VII.32)$$

E. Relajación de la fotoconductividad

Análisis del estado transitorio.

El análisis de las leyes de crecimiento y decrecimiento de la fotoconductividad se caracterizan por el nivel de intensidad de iluminación.

Análisis en nivel bajo de iluminación²²

El cambio de la concentración de portadores de carga en desequilibrio por unidad de

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \beta\alpha I - r \quad (VII.33)$$

tiempo ($d\Delta n/dt$) es la diferencia entre las velocidades de generación y recombinación de los portadores de carga.

El segundo término del segundo miembro de la ecuación (VII.33) considera la reducción de la concentración de los portadores de carga minoritarios debido al proceso de recombinación, de aquí que:

$$r = \left(\frac{dn}{dt}\right)_r = \gamma(np - n_0p_0) = \gamma(n_0 + p_0 + \Delta n)\Delta n \quad (VII.34)$$

La intensidad de recombinación se puede considerar proporcional a la concentración de portadores de desequilibrio y sólo cuando el tiempo de vida de los portadores desequilibrio τ no depende de su concentración.

La condición sólo se cumple cuando la concentración de portadores en desequilibrio Δn , Δp es baja en comparación con la concentración de portadores de carga mayoritarios en equilibrio $\Delta p = \Delta n \ll p_0$ o n_0 .

Por consiguiente, para un bajo nivel de iluminación, cuando $n_0 + p_0 \gg \Delta n$, en la ecuación (VII.34) se puede despreciar la magnitud Δn , que está entre los paréntesis. Si designamos $1/\tau = \gamma(n_0 + p_0)$, entonces $r = \Delta n/\tau$ y la ecuación (VII.33) se transforma en:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \beta\alpha I - \frac{\Delta n}{\tau} \quad (VII.35)$$

Si calculamos la solución de la ecuación (VII.35) considerando un semiconductor tipo p $p_0 \gg n_0$, y que el semiconductor comience a iluminarse en el instante $t = 0$ con una intensidad de luz constante se obtiene:

$$\Delta n = \tau \beta \alpha I \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (VII.36)$$

El valor estable de la concentración de desequilibrio de portadores Δn_{est} se determina de la ecuación (VII.36) para $t \rightarrow \infty$.

$$\Delta n_{est} = \tau \beta \alpha I \quad (VII.37)$$

Si por el contrario en la muestra se crea una concentración de portadores de desequilibrio Δn_{est} y en el instante $t=0$ se interrumpe la luz, Fig. E.1, la concentración de portadores de carga en desequilibrio decrece hasta el valor cero por la ecuación:

$$\Delta n = \Delta n_{est} e^{-\frac{t}{\tau}} = \tau \beta \alpha I e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (VII.38)$$

Por lo tanto para un nivel bajo de iluminación la relajación de la concentración de desequilibrio de portadores de carga al conectar e interrumpir instantáneamente la luz ocurre por una función exponencial con constante de tiempo, el cual corresponde al tiempo de vida de los portadores de carga en desequilibrio.

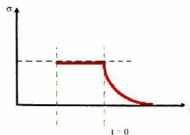


Fig. E.1. Tendencia a Cero de la Concentración de los portadores de carga cuando se interrumpe la iluminación en el instante $t=0$.

Análisis en un alto nivel de iluminación ²²

Para un nivel de iluminación alto, cuando $\Delta n \gg n_0 + p_0$ para la ecuación (VII.34) se tiene:

$$r = -\gamma(\Delta n)^2 \quad (VII.39)$$

En este caso la ecuación (VII.33) toma la forma:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \beta\alpha I - \gamma(\Delta n)^2 \quad (VII.40)$$

Para solución de esta ecuación al iluminar con pulso luminoso las curvas de relajación de crecimiento y decrecimiento de la concentración de portadores de desequilibrio se determina por las siguientes relaciones:

Para el crecimiento

$$\Delta n = \sqrt{\frac{\beta\alpha I}{\gamma}} \operatorname{th} t \sqrt{\gamma\beta\alpha I} \quad (VII.41)$$

Para el decrecimiento

$$\Delta n = \sqrt{\frac{\beta\alpha I}{\gamma}} \frac{1}{t \sqrt{\gamma\beta\alpha I} + 1} \quad (VII.42)$$

Se puede observar que la curva de crecimiento se describe por una tangente hiperbólica y la de decrecimiento, por una hipérbola.

En este caso el tiempo medio de vida de los portadores de acuerdo a la ecuación (VII.34) se determina por la concentración de huecos de desequilibrio en la banda de valencia, es decir:

$$\tau = \frac{1}{\gamma\Delta p} \quad (VII.43)$$

Puesto que la magnitud Δp depende de la intensidad de luz y del tiempo (en el caso transitorio), entonces τ es una cantidad variable. En este caso se utiliza el valor instantáneo del tiempo de vida τ_{ins} . De acuerdo a las ecuaciones (VII.37) y (VII.41) para la curva de crecimiento, el tiempo de vida se determina por una relación del tipo:

$$\tau_{ms} = \frac{1}{\gamma \Delta p} = \frac{1}{\gamma \Delta n} = \frac{1}{\sqrt{\gamma \beta \alpha l}} \operatorname{cth}(t \sqrt{\gamma \beta \alpha l}) \quad (\text{VII.44})$$

Para la región descendiente de la curva de relajación, el tiempo de vida instantáneo en el proceso de relajación para altos niveles de iluminación se determina por:

$$\tau_{ms} = \frac{1}{\gamma \Delta p} = \frac{1}{\gamma \Delta n} = \frac{1}{\sqrt{\gamma \beta \alpha l}} (t \sqrt{\gamma \beta \alpha l} + 1) \quad (\text{VII.45})$$

F. Simbología

R	Resistencia.
R_{sh}	Resistencia de hoja.
R_c	Resistencia de contacto.
C	Capacitancia.
Z	Impedancia Compleja.
Z''	Impedancia Imaginaria.
Z'	Impedancia Real.
M	Modulo Complejo.
M''	Modulo Imaginario.
M'	Modulo Real.
τ_z	Tiempo de Relajación Dieléctrica de la Impedancia.
τ_m	Tiempo de Relajación Dieléctrica del Modulo.
ρ	Resistividad
ρ_g	Resistividad de los granos.
ρ_{gb}	Resistividad de las fronteras de grano.
ρ_{gst}	Resistividad de los granos sin tratamiento térmico.
ρ_{gtt}	Resistividad de los granos con tratamiento térmico.
ρ_{gbst}	Resistividad de las fronteras de grano sin tratamiento térmico.
ρ_{gbtt}	Resistividad de las fronteras de grano con tratamiento térmico.
ϵ_r	Permitividad Relativa.
ϵ_0	Permitividad del vacio.
ϵ_{rst}	Permitividad Relativa de las muestras sin tratamiento térmico.

ϵ_{rtt}	Permitividad Relativa de las muestras con tratamiento térmico.
ϵ_{∞}	Permitividad en altas frecuencias.
ϵ_g	Energía de Gap.
σ	Conductividad.
σ_f	Fotoconductividad.
S	Fotosensibilidad.
S_g	Fotosensibilidad de los granos.
S_{gb}	Fotosensibilidad de las fronteras de grano.
S_{gst}	Fotosensibilidad de los granos sin tratamiento térmico.
S_{gtt}	Fotosensibilidad de los granos con tratamiento térmico.
S_{gbst}	Fotosensibilidad de las fronteras de grano sin tratamiento térmico.
S_{gbtt}	Fotosensibilidad de las fronteras de grano con tratamiento térmico.
χ	Porosidad.

Bibliografía

- [1].- Antoni Rogalski, *Infrared Physics and Technology*, 43 (2002) 187-210.
- [2].- Hideyuki Kanasawa and Sodao Adachi, *Journal of Applied Physics*, 83 (1998) 5997-6001
- [3].- M. Schulz and H. Weiss, *Numerical Data and Functional Science in Technology*, 17 (1993) Parte F.
- [4].- E. Indrea and Adriana Barbu, *Applied Surface Science*, 106 (1996) 498-5001.
- [5].- M.S.Said and J.H. Zemel, *Journal of Applied Physics*, 47 (1997) 871.
- [6].- R.H. Haroda and H.T. Minden, *Physics Review*, 102 (1986) 108.
- [7].- G.P. Kothiyal, B.Ghosh and R.Y. Deshpande, *Journal of Applied Physics*, 13 (1990) 869-873.
- [8].- H.N. Acharia, N.K. Mishra. *Journal of Applied Physics*, 4 (1981) 1968.
- [9].- S.Espevik, C.Wu and R.H.Bube, *Journal Physics*, 42(1971) 3513.
- [10].- I.Pop, V. Ionescu, C. Nascu, R.Greiu and E. Indrea. *Thin Solid Films*, 283 (1996) 119-123.
- [11].- I.Pop, V. Ionescu, V.Vomir and C.Nascu, *Studia Univ. Babes Bolilla Chemia*. 39 (1994) 207.
- [12].- R.S.Parra, P.J. George, G.G. Sánchez, A.E. Jiménez Gonzalez, L.Baños and P.K. Nair, *Journal Physics and Chemistry of Solids*, 61 (2000) 659-668.
- [13].- E.Perea Bedolla, E. Amano Toyomoto and A.Huanosta Terea, *Ciencia*, 46 (2000) 183-196.
- [14].- Hsiu-Fung Cheng, *Journal of Applied Physics*, 56 (1984) 2657.
- [15].- A.Huanosta Terea, *Revista Mexicana de Fisica*, 34 (1988) 279.
- [16].- Dyre, Jeppe C, *Journal Physics and Chemistry of Solids*, 65 (1988) 2456.

- [17].- Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems. J.Ross Macdonald. Ed. John Wiley and Sons. 1987.
- [18].- Thin Films Resistive Sensors. P.Ciureanu and S. Middelhoek Sensors Series 1992.
- [19].- Lectures on Semiconductor Device Physics, Characterization and Simulation.
- [20].- Physics of Semiconductors and Devices. Michael Shur. Ed. McGraw-Hill. 1992.
- [21].- M.Ahmad, T.Ganguli, S.Partil and S. Major, Solid State Electronics. 38 (1995) 1437-1440.
- [22].- Fisica de los Semiconductores, K. V. Shalimova, Ed. Mir Moscú, 1975.
- [23].- Physics of Semiconductors and Devices, M. Zse. Ed. McGraw-Hill, 1990.
- [24].- Photoelectronic Properties of Semiconductors. Richard Bubbe. Cambridge University Press 1992.
- [25].- R.H.Bubbe and L.A. Borton, RCA Review, 20 (1982) 564.
- [26].- Jeannette Judith Valenzuela Jáuregui, Tesis de Maestría, Cinvestav Unidad, Querétaro. 2000
- [27].- S.Lopez, A. Ortiz, Semiconductor Science and Technolgy, 9 (1994) 2130.
- [28].- R.M.Candea, D. Danderlat, P.Fitori and E.Indrea, Thin Solid Films. 38 (1996) 410.
- [29].- Berger HH. Solid State Electronics, 15 (1977) 145-158.
- [30].- Huanosta, Maria A. Catellanos and A.R. West, Revista Mexicana de Fisica, 36 (1990) 258.
- [31].- R.H.Bubbe, Solar Cells and Semiconductors, Ed. Nort Holland. 1981.
- [32].- W.W. Scalon, Physics Review, 109 (1988) 291.
- [33].- V. Manuel Garcia, La Revista Solar, 44 (2001) 7-14.
- [34].- Basic Electricity, Milton Gursow, Ed. McGraw-Hill. 1976.

- [35].- Basic Electricity, Van Valkenburgh, Ed. Howard W. Sams and Company.
1992.
- [36].- M.Ahmad, A.P. Shad, D.K. Sharma and B. Arora. Solid State Electronics, 46
(2002) 505-512.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. JAIME ALVAREZ QUINTANA TITULADA: " Análisis de las propiedades fotoeléctricas de películas delgadas de PbS sometidas a tratamientos térmicos en diferentes atmósferas" FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTIDOS DÍAS DEL MES DE ENERO DE DOS MIL TRES.



DR. YURI VOROBIEV
SINODAL



DR. ARTURO MENDOZA GALVAN
SINODAL



DR. RAFAEL RAMÍREZ BON
DIRECTOR DE TESIS



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000003801