



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO
NACIONAL

UNIDAD QUERÉTARO

*Estudio de Películas de PbS Depositadas por Baño Químico Bajo
Diferentes Condiciones de Temperatura, Exposición a un Campo
Magnético, Adición de Buffer y Exposición a la Luz.*

Tesis que presenta

Jeanett Judith Valenzuela Jáuregui



Para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias

En la Especialidad de
Materiales

Director de la Tesis: Dr. Rafael Ramírez Bon ✓

Querétaro, Querétaro.

Noviembre del 2000.

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

| | |
|---------|---------------------|
| CLASIF. | ----- |
| ADQUIS. | Tesis-2001 |
| FECHA: | 19-Sep-01 |
| PROCED: | Serv. Bibliografico |
| | \$----- |

Para mis papás, Judith y Manuel, por el apoyo y la confianza depositados en mí para que continúe mi superación personal.

Los amo.

Gracias Dios mío por permitirme terminar una etapa más en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rafael Ramírez Bon por el apoyo, confianza y asesoría otorgados en mi persona.

Al Dr. Arturo Mendoza Galván por la ayuda prestada en la obtención e interpretación de los resultados de Reflexión y Transmisión.

Al Dr. Gerardo Torres Delgado por la revisión realizada a la presente tesis.

Al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán por el apoyo académico y la revisión de la presente tesis.

A CONACyT por la beca proporcionada durante los dos años de maestría, y por el apoyo financiero proporcionado bajo el proyecto "Crecimiento e impurificación de materiales semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas", con número de referencia 34514-U.

Al Dr. Eugene Prokhorov por la realización de las mediciones de impedancia a baja frecuencia.

Al M. en C. Joaquín Márquez Marín por su ayuda en el manejo del Microscopio de Fuerza Atómica.

A Martín Adelaido Hernández Landaverde por la elaboración de los patrones de DRX de las películas representativas.

Al M. en C. Julián Hernández Torres por la ayuda otorgada en la obtención de los ajustes en los espectros de Reflexión y Transmisión. También por todo el tiempo que me concediste en ayudarme para terminar a tiempo la presente tesis. Mil gracias, eres una gran persona. Te quiero mucho.

A Elvia Araujo Gudiño, nuestra secretaria académica, por la ayuda en la realización de los trámites respectivos para la culminación de la presente tesis.

A todos mis amigos y compañeros de Generación: Mónica A., Mónica B., Martha, Luisa, Alicia, Delia, Hugo, Cristian y Carlos. A todos ustedes un cariño sincero por compartir juntos tantas penas y alegrías durante los dos años que duró la maestría. Los quiero mucho.

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|------------|
| 3.1 Series de películas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Temperatura. | 19 |
| 3.2 Series de películas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Exposición al Campo Magnético. $n =$ normal al campo magnético, $p =$ paralela al campo magnético. | 22 |
| 3.3 Series de películas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción. | 23 |
| 3.4 Series de películas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. | 25 |
| 3.5 Series de películas de PbS sintetizadas para el estudio de Impedancia a Baja Frecuencia. | 26 |
| 5.1 Resultados de promedio de tamaño de agregados de las muestras representativas de PbS. Tiempo de depósito de las películas de 2 horas. | 57 |
| 5.2 Parámetros de Puntos Críticos para las muestras de PbS crecidas mediante el Efecto de la Temperatura, ajustadas con el modelo de Tauc-Lorentz. | 61 |
| 5.3 Valores de Rugosidad proporcionados por el equipo de MFA para las películas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Exposición al Campo Magnético. | 69 |
| 5.4 Parámetros de Puntos Críticos para las muestras de PbS crecidas mediante el Efecto de la Exposición al Campo Magnético en posición <i>normal</i> , ajustadas con el modelo de Tauc-Lorentz. | 76 |
| 5.5 Parámetros de Puntos Críticos para las muestras de PbS crecidas mediante el Efecto de la Exposición al Campo Magnético en posición <i>paralela</i> , ajustadas con el modelo de Tauc-Lorentz. | 77 |
| 5.6 Valores de rugosidad proporcionados por el equipo de MFA para las películas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción. | 85 |
| 5.7 Parámetros de Puntos Críticos para las muestras de PbS, crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción, ajustadas con el modelo de Tauc-Lorentz. | 89 |
| 5.8 Valores de Rugosidad proporcionados por el equipo de MFA para las muestras representativas de PbS crecidas por dos horas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. | 93 |
| 5.9 Parámetros de Puntos Críticos para las muestras de PbS, crecidas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz por dos horas, ajustadas con el modelo de Tauc-Lorentz. | 101 |
| 5.10 Valores de fracción volumétrica de la frontera de grano, resistividades del interior del grano y de la frontera de grano, y de la razón grosor de la frontera de grano sobre el tamaño del interior de grano, para una película de PbS sobre un sustrato con recubrimiento conductor de ITO. | 102 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|-----------|
| 2.1 Bandas de conducción y valencia de un semiconductor (a) al cero absoluto, (b) a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados [12]. | 5 |
| 2.2 Estructura cristalina del PbS, la cual corresponde a la zincblenda. Los puntos negros representan los átomos de Plomo y los blancos a los de Azufre [9]. | 9 |
| 2.3 Estructura de bandas de energía del PbS calculada con un método pseudopotencial empírico. También se presentan algunas de las transiciones interbanda, las cuales juegan un papel muy importante en el análisis de varios espectros ópticos [17]. | 9 |
| 2.4 Primera zona de Brillouin de la estructura de la zincblenda. En ella se muestran las etiquetas para los puntos de mayor simetría [9]. | 10 |
| 2.5 Esquema del Vaso de Reacción, el cual se compone de: 1) la mezcla de reacción y, 2) el substrato de vidrio | 13 |
| 3.1 Esquema del baño con temperatura programable [24]. | 19 |
| 3.2 Diseño de la celda de acrílico que tuvo función de vaso de reacción en la síntesis de las películas de PbS mediante el Efecto de la Exposición al Campo Magnético. | 20 |
| 3.3 Vista desde arriba del electroimán junto con la fuente de corriente. | 20 |
| 3.4 Posición de los substratos en la celda de reacción entre las bobinas del electroimán. 1 y 3 están en posición paralela, y 2 y 4 en posición normal. | 21 |
| 3.5 Dispositivo utilizado para la síntesis de películas delgadas de PbS mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. | 24 |
| 3.6 Esquema que muestra la dirección que presentarán los iones Pb^{++} y S^- en presencia del campo magnético | 29 |
| 4.1 Difracción de Rayos X por un cristal [27]. | 32 |
| 4.2 Representación esquemática de la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica [31]. | 36 |
| 4.3 Diagrama que esquematiza la Microscopía de Fuerza Atómica [32]. | 37 |
| 4.4 Luz interactuando con una interfase plana paralela, entre el aire y un material con índice de refracción complejo \tilde{N}_2 [33]. | 38 |
| 4.5 Reflexiones y Transmisiones para dos interfases. La onda reflejada resultante se compone de la onda reflejada inicialmente y las series infinitas de ondas con las cuales son transmitidas del medio 2 hacia el medio 1 [33]. | 41 |
| 4.6 Componentes básicos para mediciones ópticas de Reflexión y Transmisión | 42 |
| 4.7 Diagrama para un Resistor | 44 |

| | |
|---|-----------|
| 4.8 Diagrama para un Capacitor | 45 |
| 4.9 Diagrama de un circuito RC en paralelo | 47 |
| 4.10 Modelo "brick layer", donde se muestran los granos cúbicos separados por las fronteras de grano [38]. | 49 |
| 4.11 Circuito equivalente que da la mejor respuesta de la frecuencia a las películas policristalinas de PbS. C_{gi}, C_{gb}, R_{gi}, R_{gb} son la capacitancia y la resistencia del grano y de las fronteras de grano, respectivamente. R_s es la resistencia de los contactos [39]. | 49 |
| 5.1 Patrones de Difracción de Rayos X de las películas preparadas durante dos horas variando la temperatura de la mezcla de reacción. | 51 |
| 5.2 Líneas de Difracción de Rayos X del PbS cúbico en polvo [7]. | 52 |
| 5.3 Ajuste con curvas gaussianas al patrón de difracción de la película preparada a 30°C, por dos horas [7]. | 53 |
| 5.4 Variación de la constante de red de las películas de PbS, sintetizadas por dos horas, como función de la temperatura. | 53 |
| 5.5 Variación del tamaño de grano de las películas de PbS, sintetizadas por 2 horas, como función de la temperatura. | 54 |
| 5.6 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica tridimensionales de las películas de PbS preparadas durante 2 horas como función de la temperatura. (a) a 20°C, y (b) a 30°C. | 55 |
| 5.7 Imágenes bidimensionales de Microscopía de Fuerza Atómica de las películas preparadas durante 2 horas a (a) 20°C, y (b) 30°C. | 56 |
| 5.8 Espectros de reflexión experimental para las películas de PbS crecidas durante 2 horas, como función de la temperatura. | 58 |
| 5.9 Espectros de transmisión experimental para las películas crecidas durante 2 horas, como función de la temperatura. | 58 |
| 5.10 Espectros de Reflexión y Transmisión para la película de PbS depositada a 25°C por dos horas. | 59 |
| 5.11 Espesores y rugosidades obtenidos a partir del ajuste a las mediciones de R y T de las películas de PbS depositadas por 2 horas, en función de la temperatura. | 59 |
| 5.12 Espectros de la función dieléctrica ϵ_2 (parte imaginaria) como función de la energía, de las cinco películas de PbS crecidas a 2 horas en las distintas temperaturas. | 60 |
| 5.13 Espectros de la función dieléctrica ϵ_1 (parte real) como función de la energía, de las cinco películas de PbS crecidas a 2 horas en las distintas temperaturas. | 60 |
| 5.14 Patrones de Difracción de Rayos X de las películas crecidas en forma normal al campo magnético. Tiempo de depósito de las películas de 1.5 horas para la muestra IV Bn₂, y de 2 horas para las otras tres. B = intensidad de campo magnético. | 63 |

| | |
|--|-----------|
| 5.15 Patrones de Difracción de Rayos X de las películas crecidas en forma paralela al campo magnético. Tiempo de depósito de las películas de 1.5 horas para la muestra IV Bp ₂ , y de 2 horas para las otras tres. B = intensidad de campo magnético. | 63 |
| 5.16 Variación de la constante de red de las películas de PbS sintetizadas en presencia de un campo magnético en forma normal y paralela. | 64 |
| 5.17 Variación del tamaño de grano de las películas de PbS sintetizadas en presencia de un campo magnético en forma normal y paralela. | 65 |
| 5.18 Imágenes tridimensionales, en un área de 2 X 2 μm, de las películas (a) I Bp ₁ crecida sin exposición al campo magnético, y (b) IV Bn ₁ crecida con exposición a 10.5 Kgauss de intensidad de campo magnético, respectivamente. | 67 |
| 5.19 Imágenes bidimensionales, en un área de 2 X 2 μm, de las películas (a) I Bp ₁ crecida sin exposición al campo magnético, y (b) IV Bn ₁ crecida con exposición a 10.5 Kgauss de intensidad de campo magnético, respectivamente. | 68 |
| 5.20 Imágenes bidimensionales, en un área de 10 X 10 μm, de las películas (a) I Bp ₁ crecida sin exposición al campo magnético, y (b) IV Bn ₁ crecida con exposición a 10.5 Kgauss de intensidad de campo magnético, respectivamente. | 68 |
| 5.21 Espectros de reflexión experimental para las películas de PbS representativas, crecidas tanto en forma normal (a) como en forma paralela (b) al campo magnético. | 70 |
| 5.22 Espectros de transmisión experimental para las películas de PbS representativas, crecidas tanto en forma normal (a) como en forma paralela (b) al campo magnético. | 71 |
| 5.23 Espesores obtenidos a partir del ajuste a las mediciones de R y T de las películas de PbS depositadas en presencia del campo magnético, en posición normal y paralela. | 72 |
| 5.24 Rugosidades obtenidas a partir del ajuste a las mediciones de R y T de las películas de PbS depositadas en presencia del campo magnético, en posición normal y paralela. | 73 |
| 5.25 Espectros de la función dieléctrica (a) ε ₁ y (b) ε ₂ como función de la energía, de las películas de PbS crecidas con presencia y sin presencia de campo magnético en posición <i>normal</i> al campo. | 74 |
| 5.26 Espectros de la función dieléctrica (a) ε ₁ y (b) ε ₂ como función de la energía, de las películas de PbS crecidas con presencia y sin presencia de campo magnético en posición <i>paralela</i> al campo. | 75 |
| 5.27 Patrones de Difracción de Rayos X de las películas de PbS de la serie II C crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción. | 79 |
| 5.28 Patrones de Difracción de Rayos X de las películas de PbS III A ₃ , I C ₄ y II C ₃ crecidas durante tres horas. | 80 |
| 5.29 Variación de la constante de red de las películas de PbS de la serie II C como función del tiempo. | 81 |
| 5.30 Variación del tamaño de grano de las películas de PbS de la serie II C como función del tiempo. | 81 |

| | |
|--|-----------|
| 5.31 Imágenes tridimensionales, en un área de 2X2 μm , de las películas de PbS que fueron crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción. (a) II C ₁ , (b) II C ₃ y (c) II C ₅ | 82 |
| 5.32 Imágenes tridimensionales, en un área de 10X10 μm , de las películas de PbS que fueron crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción. (a) II C ₁ , (b) II C ₃ y (c) II C ₅ | 83 |
| 5.33 Imágenes bidimensionales, en un área de 10X10 μm , de las películas (a) II C ₁ , (b) II C ₃ y (c) II C ₅ , crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción. | 84 |
| 5.34 Espectros de reflexión experimental para las películas de PbS, serie II C, preparadas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción. | 86 |
| 5.35 Espectros de transmisión experimental para las películas de PbS, serie II C, preparadas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción. | 86 |
| 5.36 Espesores de las películas con tiempos de depósito de dos, tres, cuatro y cinco horas de las series II C y III A. | 87 |
| 5.37 Valores de rugosidad de las películas de PbS de la serie II C. | 87 |
| 5.38 Espectros de la función dieléctrica ϵ_2 (parte imaginaria) como función de la energía, de las cinco películas de PbS de la serie II C crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción. | 88 |
| 5.39 Espectros de la función dieléctrica ϵ_1 (parte real) como función de la energía, de las cinco películas de PbS de la serie II C crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción. | 89 |
| 5.40 Espectros de Difracción de Rayos X de las películas de PbS crecidas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. Tiempo de depósito de dos horas para cada una. | 91 |
| 5.41 Variación de la constante de red de las películas representativas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. | 92 |
| 5.42 Variación del tamaño de grano de las películas representativas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. | 92 |
| 5.43 Imágenes de MFA tridimensionales de las películas de PbS, sobre un área de 2X2 μm , preparadas durante dos horas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. (a) expuesta a una intensidad de un sol de luz, (b) expuesta a dos soles, (c) expuesta a tres soles. | 94 |
| 5.44 Imágenes bidimensionales, en un área de 2X2 μm , de las películas de PbS crecidas durante dos horas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. (a) expuesta a una intensidad de un sol de luz, (b) expuesta a dos soles, (c) expuesta a tres soles. | 95 |
| 5.45 Espectros de reflexión experimental para las películas de PbS representativas y de la muestra I D ₁ , crecidas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. | 96 |
| 5.46 Espectros de transmisión experimental para las películas de PbS representativas crecidas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. | 97 |
| 5.47 Espectros de transmisión experimental para las películas de PbS de la serie I D crecidas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. | 97 |

| | |
|--|------------|
| 5.48 Espesores de las películas de las tres series desarrolladas y de las series I A y III A sintetizadas mediante el <i>Efecto de la Temperatura</i> (30°C y 20°C, respectivamente) | 98 |
| 5.49 Rugosidades de todas las películas preparadas en las tres series mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. | 99 |
| 5.50 Espectros de la función dieléctrica ϵ_2 (parte imaginaria), como función de la energía, de las muestras representativas de PbS, crecidas durante dos horas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. | 100 |
| 5.51 Espectros de la función dieléctrica ϵ_1 (parte real), como función de la energía, de las muestras representativas de PbS, crecidas durante dos horas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. | 100 |
| 5.52 Espectro de impedancias de una película policristalina de PbS. La línea punteada representa los datos experimentales mientras que la línea continua el mejor ajuste a la respuesta de la frecuencia del circuito equivalente [39]. | 102 |

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se expone la síntesis de películas delgadas de PbS utilizando una modificación de la técnica de depósito químico propuesta por Nair y cols., además de la variación de condiciones de reacción para llevar a cabo dicha síntesis. Se hizo uso de Acetato de Plomo 0.5 M, Hidróxido de Sodio 2 M, Tiourea 1 M y Trietanolamina 1 M. Únicamente para el caso del efecto de la adición de buffer a la mezcla de reacción también se hizo uso de Buffer pH 10.0 ± 0.02 . Los efectos que se estudiaron fueron de la temperatura, exposición al campo magnético, adición de buffer a la mezcla de reacción, y exposición a la luz. Con respecto al efecto de la temperatura, las películas se sintetizaron a cinco diferentes temperaturas: 10, 15, 20, 25 y 30°C. Por cada temperatura se sintetizaron tres películas a distintos tiempos de depósito. Exceptuando la serie de 10°C, todas presentaron gran adherencia al sustrato de vidrio y homogeneidad. El color obtenido en todas fue gris-negruzco, y presentaron brillantez a la luz. En el efecto de la exposición al campo magnético, se sintetizaron cuatro series de películas de PbS expuestas a intensidades de campo magnético de 0, 5.6, 8.14 y 10.5 Kgauss, respectivamente. Por cada intensidad de campo magnético se sintetizaron dos películas en posición normal al campo y dos en posición paralela al mismo, con dos tiempos de depósito distintos en cada posición. Todas las películas resultaron muy reflejantes a la luz, y, excepto la serie crecida en 10.5 Kgauss de intensidad de campo magnético, resultaron con buena adherencia al sustrato de vidrio. Con respecto al efecto de la adición de buffer a la mezcla de reacción se sintetizaron dos series de películas de PbS agregando diferentes volúmenes de buffer a cada serie. También, cada serie incluyó la síntesis de películas a distintos tiempos de depósito. Se obtuvieron como resultado películas bastante homogéneas y reflejantes a la luz. Para el efecto de la exposición a la luz se sintetizaron tres series de películas, correspondiéndole a cada una de ellas una determinada intensidad de luz, siendo de: 1, 2 y 3 soles, respectivamente. Dentro de cada serie se sintetizaron películas de PbS en tres distintos tiempos de depósito. El color obtenido en todas ellas fue más oscuro que el normal obtenido mediante los otros tres efectos. Las películas de todas las series se caracterizaron por Difracción de Rayos X obteniéndose el patrón de difracción característico del PbS, y se observó un aumento en

el espesor de las películas conforme aumentó la temperatura de depósito en el efecto de la temperatura; en el caso del efecto a la exposición al campo magnético, hubo una inhibición en intensidad del pico con orientación preferencial conforme se aumentó la intensidad del campo magnético, además de que se observó un mayor espesor en la película crecida con exposición al campo magnético con intensidad de 5.6 Kgauss; en el efecto de la adición de buffer a la mezcla de reacción se vio que la intensidad de los picos preferenciales tendió a disminuir, y en el caso del efecto de la exposición a la luz se vio un aumento en su intensidad. A partir de los patrones de Difracción de Rayos X se calcularon el tamaño de grano y la constante de red de todas las películas. Por Microscopía de Fuerza Atómica se observó la presencia de agregados, los cuales están formados por cristalitas, además de que en el efecto de la exposición al campo magnético se vio la superposición de agregados de mayor tamaño sobre la película, y el alineamiento de los mismos sobre la superficie del sustrato de vidrio. Por Espectroscopía de Reflexión y Transmisión se obtuvieron el espesor y la rugosidad de las películas, además de los espectros de la función dieléctrica compleja como función de la energía, a partir de los espectros de las constantes ópticas n y k en función de la longitud de onda. Se sintetizaron películas de PbS muy gruesas sobre sustratos de vidrio con recubrimiento conductor de ITO para mediciones de Impedancia a Baja Frecuencia.

OBJETIVOS GENERALES

- ◆ Sintetizar películas delgadas de PbS homogéneas, reflejantes y de buena adherencia al substrato, mediante el uso del método de depósito químico, variando parámetros de tiempo de depósito, temperatura de la reacción, adición de buffer, y exposición a la luz y a un campo magnético.
- ◆ Caracterizar las películas delgadas sintetizadas con dicho método, mediante el uso de Difracción de Rayos X, Microscopía de Fuerza Atómica, Espectroscopía de Reflexión y Transmisión, y Mediciones de Impedancia a Baja Frecuencia.
- ◆ Determinar los efectos de los parámetros de reacción sobre las propiedades físicas de las películas de PbS.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ◆ Sintetizar películas delgadas de PbS a temperaturas de mezcla de reacción de 10, 15, 20, 25 y 30°C.
- ◆ Por cada temperatura de mezcla de reacción utilizada, sintetizar tres películas delgadas de PbS con distinto tiempo de depósito.
- ◆ Sintetizar películas delgadas de PbS a temperatura ambiental con adición de cierto volumen de buffer a la mezcla de reacción.
- ◆ Sintetizar películas delgadas de PbS a temperatura ambiental con exposición a distintas intensidades de campo magnético, en posición normal y paralela al mismo.
- ◆ Sintetizar películas delgadas de PbS con exposición a distintas intensidades de luz.
- ◆ Con la Difracción de Rayos X identificar el PbS por obtención del patrón de picos de difracción característico de este material. Con el mismo patrón obtenido, calcular el tamaño de grano y la constante de red de las películas más representativas.
- ◆ Con la Microscopía de Fuerza Atómica estudiar la morfología y rugosidad de la superficie topográfica de las películas más representativas, y conocer el efecto que producen a las mismas la temperatura, buffer, campo magnético y la exposición a la luz.
- ◆ Caracterizar las películas delgadas de PbS con mediciones de Reflexión y Transmisión. Con la misma caracterización obtener el espesor y la rugosidad de las películas, además de los valores correspondientes en energía de la función dieléctrica compleja a partir de sus constantes ópticas.

◆ Sintetizar películas delgadas de PbS a temperatura ambiente de buen grosor, sobre sustratos de vidrio con recubrimiento conductor de ITO, para mediciones de Impedancia a Baja Frecuencia.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|----------|
| Dedicatoria | i |
| Agradecimientos | ii |
| Lista de tablas | iv |
| Lista de figuras | v |
| Resumen | x |
| Objetivos generales | xii |
| Objetivos particulares | xiii |
| Índice general | xv |
| | |
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| | |
| 2. ANTECEDENTES | 4 |
| 2.1 Materiales Semiconductores | 4 |
| 2.1.1 Propiedades | 4 |
| 2.1.2 Bandas de Energía. | 5 |
| 2.1.3 Clasificación | 6 |
| 2.1.3.1 Por el Tipo de Conducción Eléctrica | 6 |
| 1) <i>Semiconductores intrínsecos</i> | 6 |
| 2) <i>Semiconductores extrínsecos</i> | 7 |
| i) Semiconductor tipo-n | 7 |
| ii) Semiconductor tipo-p | 7 |
| 2.1.3.2 Por el Número de Elementos que lo Componen | 7 |
| 2.1.3.3 Por el Tipo de Átomos que lo Conforman | 8 |
| 2.1.3.4 Por el Valor de E_g | 8 |
| 2.1.4 Técnicas de Crecimiento en General | 8 |
| 2.2 PbS | 8 |
| 2.2.1 Propiedades | 9 |
| 2.2.1.1 Propiedades Físicas | 10 |
| 2.2.1.2 Propiedades Químicas | 10 |

| | |
|--|-----------|
| 2.2.2 Aplicaciones | 11 |
| 2.2.2.1 Detector de Infrarrojo | 11 |
| 2.3 Método de Depósito Químico | 12 |
| 2.3.1 Etapas del Depósito Químico | 13 |
| 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL | 15 |
| 3.1 Material Utilizado | 15 |
| 3.2 Reactivos | 16 |
| 3.3 Preparación de las Soluciones | 16 |
| 3.4 Limpieza del Material | 17 |
| 3.5 Limpieza de los Substratos de Vidrio | 17 |
| 3.6 Condiciones de Reacción | 17 |
| 3.6.1 Efecto de la Temperatura | 18 |
| 3.6.2 Efecto de la Exposición al Campo Magnético | 19 |
| 3.6.3 Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción | 22 |
| 3.6.4 Efecto de la Exposición a la Luz | 24 |
| 3.6.5 Mediciones Eléctricas | 25 |
| 3.7 Mecanismo de Reacción Propuesto | 26 |
| 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN | 30 |
| 4.1 Difracción de Rayos X (DRX) | 30 |
| 4.1.1 Ley de Bragg | 31 |
| 4.1.2 Determinación de la Constante de Red | 33 |
| 4.1.3 Patrón de Difracción de Películas Policristalinas | 34 |
| 4.1.3.1 Sin Orientación Preferencial | 34 |
| 4.1.3.2 Con Orientación Preferencial | 34 |
| 4.1.4 Determinación del Tamaño de Grano | 34 |
| 4.1.5 Caracterización del PbS | 35 |
| 4.2 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) | 35 |
| 4.2.1 Caracterización del PbS | 36 |
| 4.3 Espectroscopía de Reflexión y Transmisión (R y T) | 37 |

| | |
|---|------------|
| 4.3.1 Caracterización del PbS | 41 |
| 4.3.1.1 Modelo Utilizado Para las Películas Delgadas de PbS | 42 |
| 4.4 Espectroscopía de Impedancia a Baja Frecuencia (EIBF) | 44 |
| 4.4.1 Origen de la Ecuación Para la Impedancia a Baja Frecuencia | 44 |
| 4.4.2 Caracterización del PbS | 48 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 50 |
| 5.1 Efecto de la Temperatura | 50 |
| 5.2 Efecto de la Exposición al Campo Magnético | 62 |
| 5.3 Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción | 78 |
| 5.4 Efecto de la Exposición a la Luz | 90 |
| 5.5 Mediciones Eléctricas | 101 |
| 6. CONCLUSIONES | 104 |
| BIBLIOGRAFÍA | 109 |

1

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las películas delgadas semiconductoras continúan adquiriendo mayor importancia, debido a sus múltiples aplicaciones dentro del campo científico y tecnológico, ya sea como recubrimientos de control solar, celdas solares o como detectores de infrarrojo por citar algunos ejemplos [1, 2, 3].

Por esta razón es que se requieren de métodos de obtención de las mismas de forma más ágil y económica, para de esta forma poder competir dentro de la industria e investigación de los semiconductores. Entre todos los métodos existentes de obtención de películas delgadas, la técnica de depósito químico es uno de los métodos más viables, ya que es una técnica de síntesis de películas delgadas policristalinas bastante sencilla y económica, la cual puede ser comparada en calidad de síntesis con respecto a los otros métodos existentes.

Entre los materiales semiconductores de mayor importancia tecnológica se encuentra el PbS. Los principales estudios sobre este material se han realizado en cristales de PbS, encontrándose en la literatura menor información sobre el material en forma de película. Las películas delgadas de PbS han sido de gran interés durante mucho tiempo, debido principalmente a sus propiedades fotoconductoras. Tienen como principal aplicación ser detectores de infrarrojo debido al gap tan pequeño que poseen de 0.37 eV. También se ha visto que presentan buenas características de conversión fototérmica y de control solar, comparables o superiores a las películas metálicas [1, 2, 4, 5, 6].

El desarrollo de la presente tesis está enfocado a lograr la síntesis de películas delgadas de PbS, por el método de depósito químico, haciendo uso, para tal fin, de una modificación de la técnica de depósito químico de Nair y cols., para síntesis de películas

delgadas de PbS. Además, se hace un estudio del efecto que le producen, a la síntesis mencionada, la temperatura de la mezcla de reacción, la incorporación de buffer, y la exposición a la luz y al campo magnético en el momento de la síntesis. Por lo mismo, se desea que los objetivos planteados sean logrados, para poder presentar nuevas alternativas de síntesis de películas delgadas de PbS de mejor calidad, tanto estructural como óptica y eléctrica.

El efecto de la temperatura de la mezcla de reacción sobre algunas de las propiedades de las películas de PbS ha sido reportado anteriormente [7]. En el presente estudio se hace una extensión a dichos resultados, principalmente en la determinación de la variación de las constantes ópticas de películas de PbS como función de la temperatura de depósito.

Respecto a los otros tres efectos restantes se tiene que, para el caso de la incorporación de buffer a la mezcla de reacción, ya se habían observado cambios estructurales en películas delgadas de CdS, mediante su caracterización por Difracción de Rayos X, sintetizadas también por depósito químico y con incorporación de buffer [8]. Además de que no se encontraron referencias que mencionen trabajos del efecto mencionado sobre PbS. Esto fue lo que motivó el desarrollo del estudio del efecto de la adición de buffer a la mezcla de reacción para síntesis de películas delgadas de PbS.

Aprovechando que las películas de PbS se depositan muy bien a temperatura ambiente y de que contamos en el CINVESTAV Unidad Querétaro con un electroimán que produce campos magnéticos de hasta 1 Tesla, diseñamos una serie de crecimientos para determinar el efecto del campo magnético sobre las propiedades de las películas depositadas.

Con respecto a la exposición a la luz, existen publicaciones que reportan la fotosensibilidad de la mezcla de reacción [4], lo cual demuestran exponiendo el vaso de reacción a la radiación solar. Reportan una mayor razón de depósito respecto a la reacción en oscuro. En esta tesis realizamos un estudio de la influencia de diferentes intensidades de luz sobre la razón de depósito de las películas de PbS.

El trabajo consistió de la elaboración de películas de PbS por el método de depósito por baño químico, sujeto a los diferentes efectos mencionados, es decir, influencia de la temperatura, adición de buffer a la mezcla de reacción, exposición a la

intensidad de un campo magnético y a la luz. Una vez depositadas las películas, se procedió a su caracterización, la cual se realizó utilizando Difracción de Rayos X, Microscopía de Fuerza Atómica y Espectroscopía de Reflexión y Transmisión. También se caracterizaron las propiedades eléctricas del PbS mediante Espectroscopía de Impedancia a Baja Frecuencia. Con todo esto se obtuvieron las principales propiedades de las películas preparadas y se pudo determinar en cada caso la influencia del efecto estudiado sobre éstas.

El contenido de la tesis comprende, aparte del capítulo 1 que es la *Introducción*, al capítulo 2 que son los *Antecedentes* donde se dan referencias tanto de los materiales semiconductores en general como del PbS, y del método de depósito químico; al capítulo 3 llamado *Desarrollo Experimental*, el cual describe detalladamente la síntesis de las películas de PbS y el mecanismo de reacción propuesto. De igual forma al capítulo 4, que son las *Técnicas de Caracterización*, donde se mencionan las técnicas de caracterización utilizadas, tanto los antecedentes como la forma en que se emplearon para las películas de PbS; el capítulo 5 donde se presentan los *Resultados y Discusión* de las películas de cada efecto estudiado; y finalmente, en el capítulo 6 se dan las *Conclusiones* obtenidas del trabajo.

2

ANTECEDENTES

2.1 Materiales Semiconductores

Los materiales semiconductores son aquellos cuyos valores de resistividad eléctrica se encuentran entre los de los aislantes y los conductores. La resistividad eléctrica (ρ) es una propiedad intrínseca de los materiales, cuyos valores, para los materiales semiconductores, a temperatura ambiente, comprenden de $10^{-2} \leq \rho \leq 10^9$, mientras que los aislantes presentan $\rho \geq 10^9$, y los conductores, $\rho \leq 10^{-2}$. Los valores están dados en Ω -cm [9].

2.1.1 Propiedades

Los materiales semiconductores pueden ser líquidos o sólidos. Los átomos que se encuentran constituyendo al material semiconductor tienden a formar enlaces covalentes entre sí, aunque existen materiales semiconductores que están formados sólo por enlaces covalentes. Como ejemplos se tienen el Germanio y el Silicio. Éstos y todos los materiales semiconductores sólidos tienen altos puntos de fusión y no son solubles en líquidos ordinarios [10,11].

Los materiales semiconductores a su vez pueden ser cristalinos o amorfos. Un semiconductor cristalino es aquel que presenta un arreglo estructural de átomos ordenado en el espacio, mientras que un semiconductor amorfo lo presenta desordenado. Los semiconductores amorfos, en comparación con los cristalinos, tienen características eléctricas que se consideran inferiores debido al mismo arreglo disperejo que presentan. De esta forma tenemos que los semiconductores cristalinos tienen mayor importancia con respecto a las propiedades de estos materiales, debido a su estructura

ordenada que permiten que se puedan llevar a cabo procesos tales como la fotoconducción [11].

Para comprender cómo se presenta la propiedad de la fotoconducción en los semiconductores, es necesario explicar antes su estructura de bandas de energía.

2.1.2 Bandas de Energía

El semiconductor tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a la temperatura cero, se separa de otra que está totalmente vacía al cero absoluto, por medio de una región angosta de energías prohibidas o gap (E_g). Esta estructura de bandas se ilustra esquemáticamente en la figura 2.1 (a). En el cero absoluto, el semiconductor es un aislante perfecto, ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas. Sin embargo, a temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica aleatoria para excitarse a través de la banda prohibida con el fin de convertirse en electrones de conducción en la banda de *conducción* que hasta entonces estaba vacía. Los estados vacíos que quedan en la banda inferior o de *valencia* pueden contribuir también a la conductividad comportándose como huecos positivamente cargados. Es evidente que el número de electrones de conducción y el número de huecos debe elevarse al incrementarse la temperatura y, por tanto, la conductividad eléctrica también aumenta al subir la temperatura [12].

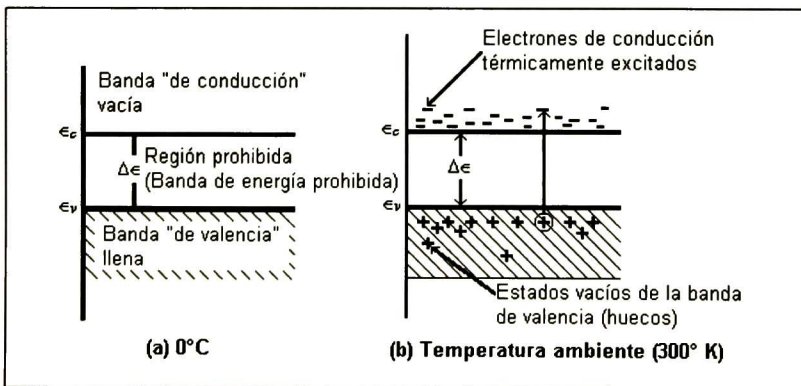


Figura 2.1 Bandas de conducción y valencia de un semiconductor (a) al cero absoluto, (b) a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados [12].

La ocupación de los portadores libres en las bandas de energía está relacionada a la estadística de ocupación de los niveles de energía por los electrones [13].

La propiedad de la fotoconducción se da cuando en un material semiconductor se incide radiación, provocándose un aumento en la energía térmica de la red, igualando o superando la energía de la misma radiación a la energía de E_g , dando por resultado que los electrones se pasen de la banda de valencia a la banda de conducción, originándose huecos y electrones libres (también llamados portadores libres), que por estar tratando de compensar la falta de electrones, estos últimos se van moviendo dentro de la red ocupando los espacios vacíos, y al aplicar un campo eléctrico los portadores libres se van multiplicando, generándose con lo mismo una corriente eléctrica.

2.1.3 Clasificación

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

2.1.3.1 Por el Tipo de Conducción Eléctrica. Dependiendo del tipo de conducción eléctrica existen dos tipos de materiales semiconductores: semiconductores intrínsecos y semiconductores extrínsecos.

1) *Semiconductores intrínsecos.* Los semiconductores intrínsecos se caracterizan por ser materiales puros, en los cuales por algunos efectos externos, como el cambio de temperatura, se liberan electrones de la red de enlaces covalentes del material, propiciándose un movimiento de los mismos y generándose huecos en donde se encontraban. Como resultado final se tienen tantos electrones libres como huecos, los cuales se mueven aleatoriamente por el material semiconductor. Un ejemplo claro de un semiconductor intrínseco es el Germanio, en donde la unidad estructural repetitiva de este cristal es un átomo de Germanio, que tiene 4 electrones de valencia, con los cuales se encuentra formando cuatro enlaces covalentes con otros cuatro átomos de Germanio. A 0 K, esta unidad se encuentra como un aislante, pero a mayor temperatura, los átomos de Germanio vibran y parte de la vibración adquirida alcanza a los electrones de valencia logrando que rompan el enlace covalente, dejando el espacio ocupado por un electrón vacío.

2) **Semiconductores extrínsecos.** Los semiconductores extrínsecos son los semiconductores dopados. Dopaje se le llama al proceso de adición de impurezas a un semiconductor. Estas impurezas se refieren a átomos de materiales diferentes al de la red. Por lo tanto, un semiconductor extrínseco se caracteriza por contener impurezas.

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

i) **Semiconductor tipo-n.** En un semiconductor tipo-n, el átomo dopante en la estructura del cristal presenta un número mayor de electrones de valencia al que presentan los átomos que conforman la estructura de la red cristalina. Este átomo dopante recibe el nombre de *átomo donador*. Como ejemplo tenemos al Silicio dopado con Fósforo. El Silicio presenta 4 electrones de valencia, mientras que el Fósforo, 5. De esta forma, se tiene que por cada átomo de Fósforo hay un electrón libre dentro de la red, el cual a 0 K se encuentra orbitando alrededor de su átomo, pero que al aumentar la temperatura, éste se ioniza y se mueve libremente por el cristal, contribuyendo al aumento de la concentración de portadores libres. Además, al aumentar la temperatura, los electrones que se encuentran formando enlaces covalentes entre átomos de Silicio pueden romper estos enlaces y quedar libres, a la vez que dejan huecos. Entonces se tiene que en un semiconductor de tipo-n el número de electrones libres es mayor al número de huecos.

ii) **Semiconductor tipo-p.** En el semiconductor tipo-p, el átomo dopante presenta un número menor de electrones de valencia en comparación al átomo constituyente de la red. Así, se tiene que por cada átomo dopante existe por lo menos un hueco entre los enlaces covalentes. Un ejemplo es el Silicio dopado con Indio. El Indio presenta 3 electrones de valencia, mientras que el Silicio 4. De esta forma, el Indio llega a formar solamente tres enlaces covalentes, dejando un espacio vacío por el electrón de valencia faltante. Por lo tanto, por cada átomo de Indio existe un hueco adicional dentro de la red [11].

2.1.3.2 Por el Número de Elementos que lo Componen. Otra forma de clasificar a los semiconductores es por el número de elementos que lo componen. Así tenemos semiconductores constituidos de un solo elemento, los cuales se llaman *semiconductores elementales*. Como ejemplos se tienen los semiconductores intrínsecos, como el Silicio, Germanio, etc. Los semiconductores compuestos de dos elementos se denominan *semiconductores binarios*, y dentro de estos se encuentran el PbS, CdS, ZnS, entre

otros. También existen semiconductores compuestos de tres elementos, y se llaman *semiconductores ternarios*. Ejemplos de estos últimos son el CdInTe, CuInSe, etc.

2.1.3.3 Por el Tipo de Átomos que lo Conforman. De acuerdo con la nomenclatura antigua de agrupación de los elementos en la tabla periódica en grupos A y B, se tienen semiconductores III-V, II-VI y IV-VI, siendo todos del grupo B. Como ejemplo de semiconductores III-V tenemos al BP, AlSb, GaAs, y otros más; dentro de los semiconductores II-VI existen el ZnS, ZnSe, CdS, HgTe, etc. El PbS queda dentro del grupo de semiconductores IV-VI junto con el PbSe, PbTe y SnTe. También hay semiconductores de elementos individuales, tales son el caso del Si, Ge y α -Sn del grupo IV, y el Se y Te del grupo VI. De igual manera, existe un semiconductor formado de la asociación de dos elementos del mismo grupo B que es IV-IV, el cual corresponde al SiC.

2.1.3.4 Por el Valor de E_g . Los semiconductores también se clasifican en base a su gap. Este valor puede llegar a ser desde muy pequeño hasta muy grande, por lo cual los semiconductores se clasifican de gap pequeño y de amplio gap. Semiconductores de gap pequeño se consideran los que tengan valor $E_g < 2$ eV, y con $E_g > 2$ eV serán los de amplio gap. Hay que tomar en cuenta que con $E_g > 4$ eV ya son considerados aislantes.

2.1.4 Técnicas de Crecimiento en General

Actualmente existen gran cantidad de métodos que se utilizan para la elaboración de películas delgadas. Dentro de estos métodos se tienen a los *métodos físicos*, los cuales incluyen, entre otros, la evaporación al vacío y la pulverización; y a los *métodos químicos*, dentro de los cuales están la galvanoplastia, el rocío pirolítico, la técnica de sol-gel, el depósito químico, etc. [14].

2.2 PbS

A raíz de que W. D. Lawson lograra la síntesis de cristales de PbS en 1951, fue más fácil el estudio de este compuesto, debido al alto grado de pureza y perfección que se obtuvo en los cristales [15].

Las principales propiedades del PbS, tales como el valor de gap, conductividad, entre otros, fueron medidas por L. Eisenmann y H. Hintenberger [15].

2.2.1 Propiedades

Las películas delgadas de PbS son policristalinas y de color gris-negruzco, y se ha visto que tienden a formar agregados [2]. La estructura cristalina que presentan es cúbica centrada en las caras, con una base de dos átomos (ver figura 2.2). Su estructura de bandas, que es presentada en la figura 2.3, tiene un gap directo; los extremos absolutos de las bandas están localizados en la frontera de la zona de Brillouin en la dirección [111] (ver figura 2.4) [16].

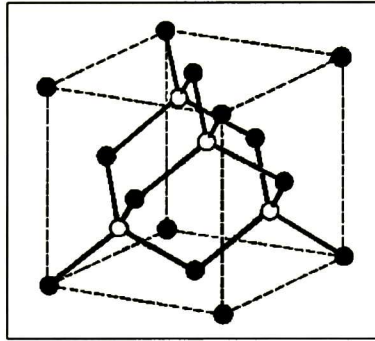


Figura 2.2 Estructura cristalina del PbS, la cual corresponde a la zincblenda. Los puntos negros representan los átomos de Plomo y los blancos a los de Azufre [9].

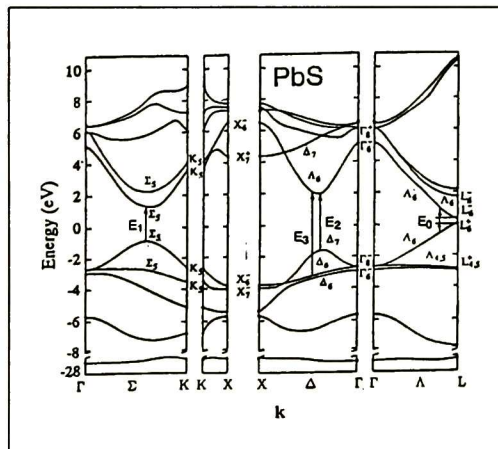


Figura 2.3 Estructura de bandas de energía del PbS calculada con un método pseudopotencial empírico. También se presentan algunas de las transiciones interbanda, las cuales juegan un papel muy importante en el análisis de varios espectros ópticos [17].

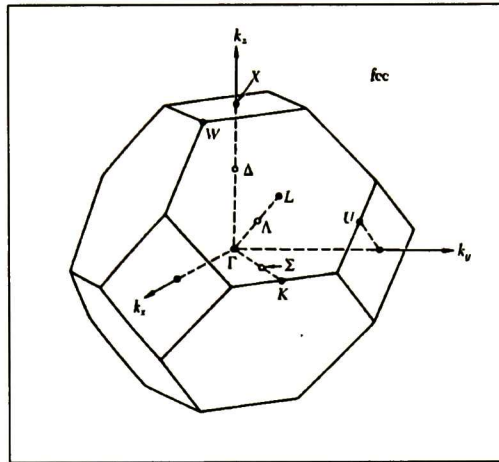


Figura 2.4 Primera zona de Brillouin de la estructura de la zincblenda. En ella se muestran las etiquetas para los puntos de mayor simetría [9].

2.2.1.1 Propiedades Físicas. Las películas delgadas semiconductoras de PbS presentan un gap de 0.37 eV, aproximadamente, a 300 K, y de 0.286 eV a 4.2 K. Su constante dieléctrica es de 170, además tiene movilidad, a temperatura ambiente, de 550 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ de electrones y de 600 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ de huecos, y un coeficiente de temperatura positivo del gap fundamental E_0 . Asimismo, su constante de red es de 5.936 Å [9, 17].

En la figura 2.3 se presenta la estructura de bandas de energía del PbS calculada con un método pseudopotencial empírico. En esta figura se presentan las transiciones interbanda etiquetadas de acuerdo a la primer zona de Brillouin de la estructura cristalina del PbS (ver figura 2.4). Estas transiciones son las que juegan un papel importante en el análisis de varios espectros ópticos. En el PbS, el máximo en la banda de valencia y el mínimo en la banda de conducción se encuentran en el punto L (ver figura 2.3), cuya diferencia es su gap directo E_0 . En la figura también se presenta una segunda banda de valencia máxima en la línea Σ de la primer zona de Brillouin. En ella, la transición interbanda E_1 se da entre Σ_5 y Σ_5 , y en la línea Δ se dan las transiciones interbanda E_2 entre Δ_6 y Δ_7 , y E_3 entre Δ_6 y Δ_6 [17].

2.2.1.2 Propiedades Químicas. El PbS presenta una masa molecular de 239.26 u.m.a. La densidad de este compuesto es de 7.61 g/cm^3 y su punto de fusión es igual a 1390 K. La conductividad térmica equivale a 23 $\text{mW}/\text{cm}\cdot\text{K}$ (300 K). Es insoluble en el

agua y ácidos diluidos, pero soluble en el HCl concentrado. Este compuesto también se encuentra por sí solo en la naturaleza, dentro de la cual se llama *galena* [18, 19].

2.2.2 Aplicaciones

Las películas delgadas de PbS tienen múltiples aplicaciones dentro del campo de la ciencia y la tecnología, siendo algunos ejemplos como detectores de infrarrojo (su mayor aplicación), además de fotoresistencias, sensores de humedad y temperatura, etc., aplicaciones que requieren de una alta fotosensibilidad por parte del material semiconductor. Anteriormente ya ha sido mencionado que el PbS es importante como material optoelectrónico [20, 21]. Por otro lado, se ha demostrado que las películas delgadas de PbS sobre sustratos de vidrio poseen excelentes características de control solar, superiores o comparables a las de películas metálicas [5].

Nair P. y Nair M. [22] reportaron que las películas delgadas de PbS son útiles como recubrimientos de control solar con eficiencia media y bajo costo, y que por lo tanto ofrecen la posibilidad de ser aplicadas sobre ventanas panorámicas o sobre el vidrio comercial para nuevas instalaciones. Los *recubrimientos de control solar* son filtros de radiación solar selectivos utilizados para aplicaciones sobre vidrios en lugares con climas cálidos [3]. Estos recubrimientos abarcan sólo una fracción del costo del vidrio, no poseyendo riesgos de toxicidad durante el proceso de depósito o después de la instalación en los edificios [22].

Otra aplicación que se les da a las películas delgadas de PbS es como recubrimientos decorativos. Los colores pueden ser producidos a partir del PbS sobre el vidrio ofreciendo muchas variedades en la cristalería decorativa (floreros, candeleros, etc.). Aquí es útil el depósito fotoacelerado del PbS para obtener variación de tonos sobre las mismas películas, tales como plata y oro, oro y púrpura, etc., por disponer el sustrato a una iluminación no uniforme. Por otra parte, también se les ha dado una aplicación como medios de grabado de imagen, que consiste en la formación de imágenes de PbS sobre sustratos con exposición a la luz, por medio de plantillas con contornos que no dejan pasar parte de la luz sobre la reacción, y ocasionan que la película se deposite con la figura del contorno de esta misma plantilla. La utilidad que tienen estas imágenes es de decoración [2, 4].

2.2.2.1 Detector de Infrarrojo. El PbS ha sido usado en detectores de infrarrojo desde mediados de los 40's, a raíz de la Segunda Guerra Mundial [2, 4]. La forma en que operan estos dispositivos es por un cambio en la conductividad del material semiconductor por la radiación infrarroja incidente sobre el mismo. Este cambio en la conductividad es debido a la intensidad de la radiación que está siendo incidida sobre el material. Un incremento en la conductividad se obtiene al excitar un electrón de un nivel donador hacia la banda de conducción (o de la banda de valencia hacia un nivel aceptor) [23].

2.3 Método de Depósito Químico

Aún cuando la técnica de depósito químico para películas delgadas de PbS es conocida desde 1910, ésta se comenzó a utilizar formalmente a partir de la Segunda Guerra Mundial en Alemania [2, 11, 15]. En 1930, Brückman logró sintetizar películas delgadas de PbS sobre sustratos de vidrio, mediante la inmersión de estos últimos en una mezcla compuesta de Acetato de Plomo, Tiourea e Hidróxido de Sodio. No utilizó agente complejante [14].

La técnica de depósito químico es un método químico, y se diferencia de los demás métodos existentes, para síntesis de películas delgadas, por ser un método más sencillo y de bajo costo, el cual no requiere de equipo sofisticado, y que debido a su simplicidad puede implementarse en cualquier laboratorio. Se diferencia de los demás métodos, tanto físicos como químicos, en que la síntesis de las películas se lleva a cabo en una solución acuosa. Sin embargo, presenta la desventaja de que el grado de pureza de las películas sintetizadas puede ser más bajo en comparación de los otros métodos, cuyos índices de pureza son bastante elevados.

El método de depósito químico consiste básicamente en una reacción química ion por ion, la cual es controlada mediante la adición de un agente complejante. Únicamente se hace uso de un vaso de precipitado, el cual se llama "vaso de reacción" (ver figura 2.5), dentro del cual se agregan los reactivos necesarios para que se deposite la película sobre un sustrato de vidrio.

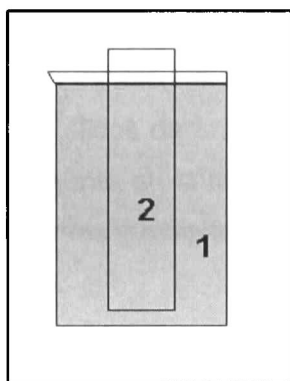


Figura 2.5 Esquema del Vaso de Reacción, el cual se compone de: 1) la mezcla de reacción y, 2) el sustrato de vidrio.

Los reactivos utilizados incluyen la fuente de iones metálicos (Pb^{++} , Cd^{++} , etc.), la fuente de iones no metálicos (S^{-} , Se^{-} , etc.), la fuente de iones hidroxilo, y el agente complejante, el cual dependerá del tipo de ion metálico.

Para el caso del depósito de las películas de PbS en la presente tesis, la fuente de iones metálicos corresponde al Acetato de Plomo, la fuente de iones no metálicos a la Tiourea, la fuente de iones hidroxilo al Hidróxido de Sodio, y el agente complejante a la Trietanolamina.

2.3.1 Etapas del Depósito Químico

Dicho método consiste de cuatro etapas, que son: incubación, nucleación, crecimiento y etapa final. Toda película sintetizada por el presente método debe cursar por estas etapas [14].

En la etapa de *incubación* todos los reactivos participantes en la solución llegan a un equilibrio químico; la etapa de *nucleación* consiste en el recubrimiento de la superficie del sustrato de núcleos de hidróxido del metal estudiado, dichos hidróxidos luego son removidos por una capa de iones no metálicos. La etapa de *crecimiento* da pie al aumento en el grosor de la película con la depositación gradual de los iones metálicos y no metálicos, sobre la capa primaria formada en la etapa anterior. Por último, la *etapa final* indica la detención del crecimiento de la película por agotamiento de los iones en la solución y formación de un polvo fino que se deposita sobre la película recién creada, que impide que continúe la precipitación de los iones metálicos y no metálicos en la solución.

Hay que resaltar la importancia del papel que juega el agente complejante en la síntesis de cualquier película delgada semiconductor. El agente complejante tiene como función ir depositando los iones metálicos de una manera controlada y constante. Si no se hiciera uso de un agente complejante en la síntesis de la película, la precipitación de los iones metálicos sería de una forma precipitada y descontrolada, originando que no haya una depositación de la película.

3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se mencionará todo el material utilizado, así como los reactivos necesarios para llevar a cabo la síntesis de las películas de PbS, y la preparación de las soluciones respectivas, para los cuatro efectos estudiados. De igual forma, se detallarán las condiciones de reacción necesarias en cada efecto mencionado, así como para las mediciones eléctricas, y las series de películas elaboradas para cada uno de los mismos.

Por otra parte, también se describirá el mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de las películas de PbS.

3.1 Material Utilizado

Para la preparación de las soluciones se utilizaron matraces volumétricos de 100 y 200 ml, así como recipientes de plástico para guardarlas en ellos.

Para la síntesis de las películas de PbS, como vaso de reacción se utilizó un vaso de precipitado de vidrio de 50 ó 100 ml. Para contener los volúmenes de los reactivos utilizados se usaron vasos de precipitado de vidrio de 10 ml. Además, se hizo uso de pipetas serológicas de 5 y 10 ml y un pipeteador *cienceware* (productos bel-art) para tomar dichos volúmenes.

Se requirió de una probeta de vidrio de 50 ó 100 ml para medir el agua deionizada.

Como substratos de vidrio se utilizaron portaobjetos marca *Corning* (tamaño: 25 X 75 mm, espesor: 0.8-1.1 mm). También se requirió de un agitador de vidrio.

3.2 Reactivos

Los reactivos utilizados fueron los siguientes:

Acetato de Plomo, trihidrato, granular. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Reactivo *Baker* 100.5% (por titulación con EDTA), PM = 379.33

Hidróxido de Sodio, perlas. NaOH

Reactivo *Baker* 98.7%, PM = 40.00

Tiourea, cristales. $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

Reactivo *Baker* 99.0%, PM = 76.125

Trietanolamina. $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ Densidad: 1.120 g/ml a 25°C

Reactivo *Baker* 99.9%, PM = 149.19

Solución de Ácido Bórico Cloruro de Potasio-NaOH

Buffer pH 10.0 ± 0.02 a 25°C, *Hycel de México*

3.3 Preparación de las Soluciones

Para la síntesis de las películas de PbS se requirieron las siguientes soluciones:

Acetato de Plomo 0.5 M

Hidróxido de Sodio (NaOH) 2 M

Tiourea 1 M

Trietanolamina (TEA) 1 M

Para preparar la solución de Acetato de Plomo se pesaron 37.93 g del reactivo y se aforaron a 200 ml con agua deionizada en un matraz volumétrico del mismo volumen. El NaOH y la Tiourea también fueron aforados cada uno a 200 ml con agua deionizada en un matraz volumétrico, y se pesaron 16 g y 15.23 g respectivamente. Para la TEA se

tomó un volumen de 13.3 ml con una pipeta serológica de 10 ml, y se aforó con agua deionizada a 100 ml.

Los pesos de los reactivos fueron llevados a cabo en una balanza analítica plus marca *Ohaus*.

3.4 Limpieza del Material

Todo el material requerido se lavó con agua corriente y jabón, y se enjuagó con agua deionizada, para quitar cualquier posible contaminación no eliminada en la limpieza inicial.

3.5 Limpieza de los Substratos de Vidrio

Para limpiar los portaobjetos hubo que ponerse guantes de látex para evitar marcar los substratos con la grasa de la yema de los dedos. Se lavaron con agua corriente y jabón haciendo uso de una esponja suave para evitar rayarlos, y se enjuagaron con agua deionizada. Se dejaron secar en posición vertical, cubiertos con una caja de cartón, para protegerlos del polvo ambiental.

3.6 Condiciones de Reacción

Para comenzar la reacción, se hizo lo siguiente: teniendo listo todo el material y reactivos, se procedió a agregar los reactivos al vaso de reacción. Los volúmenes de reactivos utilizados, los cuales se agregaron al vaso de reacción en el orden presentado y casi simultáneamente, fueron los siguientes:

5 ml de Acetato de Plomo 0.5 M

5 ml de NaOH 2 M

6 ml de Tiourea 1 M

2 ml de TEA 1 M

c.b.p. 100 ml de agua deionizada.

Inmediatamente después de que se agregó el agua deionizada se agitaron vigorosamente los reactivos. Lo siguiente fue colocar los substratos en el vaso de reacción, en forma vertical, recargados en las paredes del vaso, de tal manera que no se tocaran entre sí. Se comenzó a contar el tiempo de depósito, y se cubrió el vaso de reacción para evitar la luz (excepto en el caso del efecto de la exposición a la luz) y el polvo.

Todos estos pasos fueron necesarios en los cuatro efectos estudiados para la síntesis del PbS: efecto de la temperatura, efecto de la exposición al campo magnético, efecto de la adición de buffer a la mezcla de reacción, efecto de la exposición a la luz, y para las películas de PbS preparadas para las mediciones eléctricas. A continuación se explicarán más ampliamente las condiciones de reacción para cada uno de los efectos mencionados.

3.6.1 Efecto de la Temperatura

Para el estudio del presente efecto, además del procedimiento general mencionado anteriormente, se necesitó de un baño con temperatura programable, para los casos de síntesis de películas de PbS distinta de la temperatura ambiental (25°C). Las temperaturas que se usaron fueron de 10, 15, 20, 25 y 30°C, respectivamente. En total se sintetizaron cinco series de películas, una serie por temperatura, con tres películas a distintos tiempos en cada temperatura utilizada (ver tabla 3.1).

Para llevar a cabo la síntesis de las películas a temperatura ambiental (25°C), se buscó en el laboratorio un lugar limpio, tranquilo y aislado, libre de corrientes de aire, en el cual se colocó el vaso de reacción, cubierto con una caja. En el caso de las películas crecidas a temperatura distinta de 25°C, se tuvo que colocar el vaso de reacción en el baño con temperatura programable, y este fue el caso del resto de las temperaturas (ver figura 3.1). Una vez que el vaso de precipitado fue puesto en el baño, se procedió a agregar los reactivos uno tras otro, seguido de la agitación y protección con la caja.

Tabla 3.1 Series de películas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Temperatura.

| SERIE | TEMPERATURA (°C) | MUESTRA | TIEMPO (Horas) |
|-------|------------------|--------------------|----------------|
| I A | 30 | I A ₁ | 1 |
| | | I A ₂ | 2 |
| | | I A ₃ | 3 |
| II A | 25 | II A ₁ | 1 |
| | | II A ₂ | 2 |
| | | II A ₃ | 3 |
| III A | 20 | III A ₁ | 1 |
| | | III A ₂ | 2 |
| | | III A ₃ | 3 |
| IV A | 15 | IV A ₁ | 2 |
| | | IV A ₂ | 3 |
| | | IV A ₃ | 4 |
| V A | 10 | V A ₁ | 1.5 |
| | | V A ₂ | 2 |

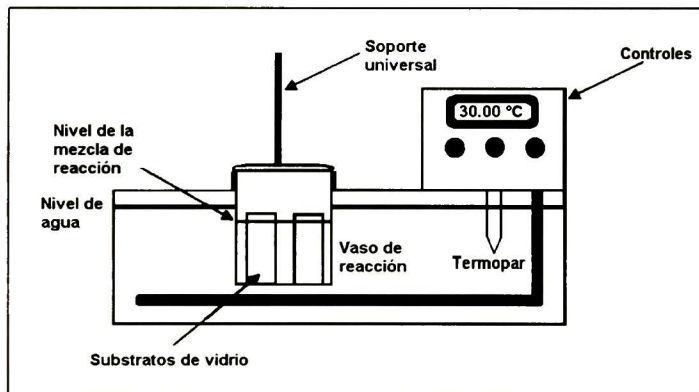


Figura 3.1 Esquema del baño con temperatura programable [24].

3.6.2 Efecto de la Exposición al Campo Magnético

Para el presente estudio fue necesario el diseño de una celda especial de acrílico, la cual tuvo la función de vaso de reacción (ver figura 3.2). Sus dimensiones fueron de: 9 cm X 7 cm X 1.2 cm, con las cuales quedó fija entre las bobinas del electroimán (ver figura 3.3). Dicho electroimán fue el que se utilizó como generador de las distintas intensidades de campo magnético, y se obtuvieron a partir de una fuente de corriente

marca *Xantrex XFR 150-18*, en el cual se escogió la intensidad de la corriente eléctrica. La intensidad del campo magnético en el electroimán fue calibrada con un gaussímetro.

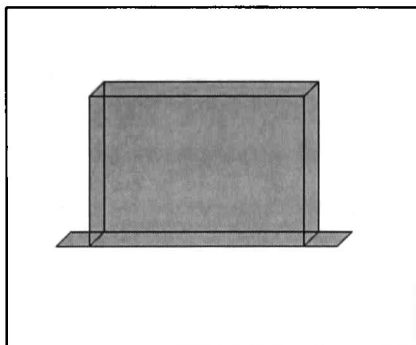


Figura 3.2 Diseño de la celda de acrílico que tuvo función de vaso de reacción en la síntesis de las películas de PbS mediante el Efecto de la Exposición al Campo Magnético.

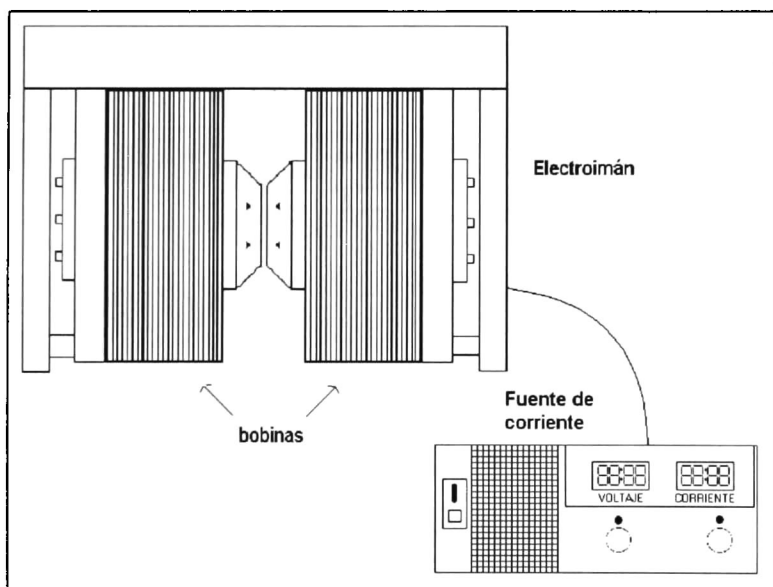


Figura 3.3 Vista desde arriba del electroimán junto con la fuente de corriente.

La celda diseñada se lavó primero con agua corriente y jabón, seguido de un enjuague con agua deionizada y con etanol. Se procedió a iniciar la reacción siguiendo los pasos indicados en las condiciones de reacción, pero dividiendo a la mitad los volúmenes mencionados, ya que la celda de acrílico tuvo una capacidad máxima contenedora de 60 ml. Por lo tanto, los volúmenes de reactivos utilizados, los cuales se agregaron a un vaso de precipitado de 100 ml, fueron los siguientes:

2.5 ml de Acetato de Plomo 0.5 M

2.5 ml de NaOH 2 M

3 ml de Tiourea 1 M

1 ml de TEA 1 M

c.b.p. 50 ml de agua deionizada.

Después del agua deionizada se agitaron los reactivos y se pasó la mezcla de reacción a la celda de acrílico, colocando los substratos de vidrio de acuerdo a la figura 3.4. Para el depósito en posición paralela al campo se cortaron algunos portaobjetos por la mitad a lo largo, mientras que para el depósito en posición normal al campo se utilizaron los portaobjetos completos. Una vez que se colocaron los substratos de vidrio, se acomodó la celda de reacción entre las bobinas del electroimán, y se cubrió la celda con un pedazo de parafilm.

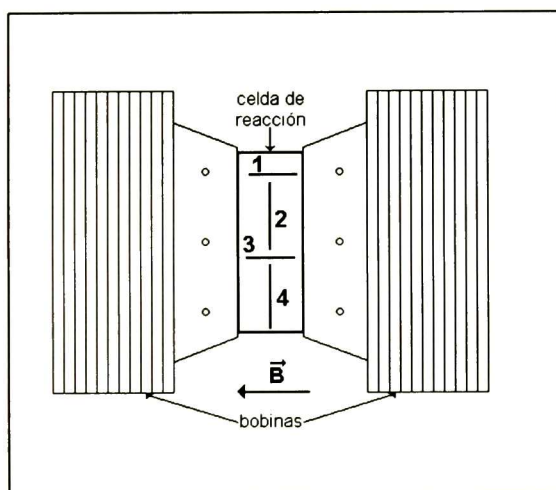


Figura 3.4 Posición de los substratos en la celda de reacción entre las bobinas del electroimán. 1 y 3 están en posición paralela al campo, y 2 y 4 en posición normal.

En el presente efecto se sintetizaron cuatro series de películas; tres de ellas representando a una intensidad dada de campo magnético, y una más sintetizada sin presencia de campo magnético como referencia, todas con las mismas condiciones de reacción. Además, dentro de una misma serie se sintetizaron cuatro películas: dos en posición normal al campo magnético, y dos en posición paralela (ver figura 3.4). En la tabla 3.2 se especifican las muestras sintetizadas con sus respectivos tiempos de depósito, posición e intensidad de campo magnético.

Con respecto a la serie IV B, no se sintetizaron películas con tiempos de depósito de dos horas, debido a la alta intensidad de corriente eléctrica, que hizo que el electroimán trabajara más y generara con lo mismo más calor.

Tabla 3.2 Series de películas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Exposición al Campo Magnético. n = normal al campo magnético, p = paralela al campo magnético.

| SERIE | MUESTRA | Tiempo (Horas) | Corriente (Amperes) | Voltaje (Volts) | Campo Magnético (Kgauss) |
|-------|---------------------|----------------|---------------------|-----------------|--------------------------|
| I B | I Bn ₁ | 1.5 | 0 | 0 | 0 |
| | I Bp ₁ | 1.5 | | | |
| | I Bn ₂ | 2 | | | |
| | I Bp ₂ | 2 | | | |
| II B | II Bn ₁ | 1.5 | 5 | 23.2 | 5.6 |
| | II Bp ₁ | 1.5 | | | |
| | II Bn ₂ | 2 | | | |
| | II Bp ₂ | 2 | | | |
| III B | III Bn ₁ | 1.5 | 7.5 | 35.2 | 8.14 |
| | III Bp ₁ | 1.5 | | | |
| | III Bn ₂ | 2 | | | |
| | III Bp ₂ | 2 | | | |
| IV B | IV Bn ₁ | 1.25 | 10 | 47.3 | 10.5 |
| | IV Bp ₁ | 1 | | | |
| | IV Bn ₂ | 1.5 | | | |
| | IV Bp ₂ | 1.5 | | | |

3.6.3 Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción

Para el presente efecto se prepararon dos series de películas, las cuales fueron etiquetadas como I C y II C, respectivamente. La diferencia fue que a la fórmula original se le restó un cierto volumen de agua deionizada de c.b.p. y se compensó con buffer (mencionado en los reactivos anteriormente). Las fórmulas finalmente fueron:

| I C | II C |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 5 ml de Acetato de Plomo 0.5 M | 5 ml de Acetato de Plomo 0.5 M |
| 5 ml de NaOH 2 M | 5 ml de NaOH 2 M |
| 6 ml de Tiourea 1 M | 6 ml de Tiourea 1 M |
| 2 ml de TEA 1 M | 2 ml de TEA 1 M |
| 10 ml de Buffer pH 10.0 ± 0.02 | 20 ml de Buffer pH 10.0 ± 0.02 |
| c.b.p. 100 ml de agua deionizada. | c.b.p. 100 ml de agua deionizada. |

Una vez que los reactivos fueron añadidos al vaso de reacción y agitados, se procedió a medir el pH de las mezclas de reacción, seguido de la colocación de los substratos de vidrio recargados en las paredes del vaso en forma vertical, para finalmente cubrir dicho vaso de reacción con una caja de cartón para librarlo del polvo y la luz. En la tabla 3.3 se señalan las series preparadas con sus respectivas muestras.

Tabla 3.3 Series de películas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción.

| SERIE | MUESTRA | TIEMPO (Horas) |
|-------|-------------------|----------------|
| I C | I C ₁ | 1 |
| | I C ₂ | 1.5 |
| | I C ₃ | 2 |
| | I C ₄ | 3 |
| II C | II C ₁ | 1.5 |
| | II C ₂ | 2 |
| | II C ₃ | 3 |
| | II C ₄ | 4 |
| | II C ₅ | 5 |

Todas las películas preparadas en las dos series fueron sintetizadas a temperatura ambiente (21 °C).

3.6.4 Efecto de la Exposición a la Luz

Para la síntesis de las películas de PbS mediante el efecto mencionado, se colocó el vaso de reacción, con la mezcla preparada como fue mencionada en las condiciones de reacción, y los substratos de vidrio, frente a un foco de luz blanca en un dispositivo especial, como es mostrado en la figura 3.5.

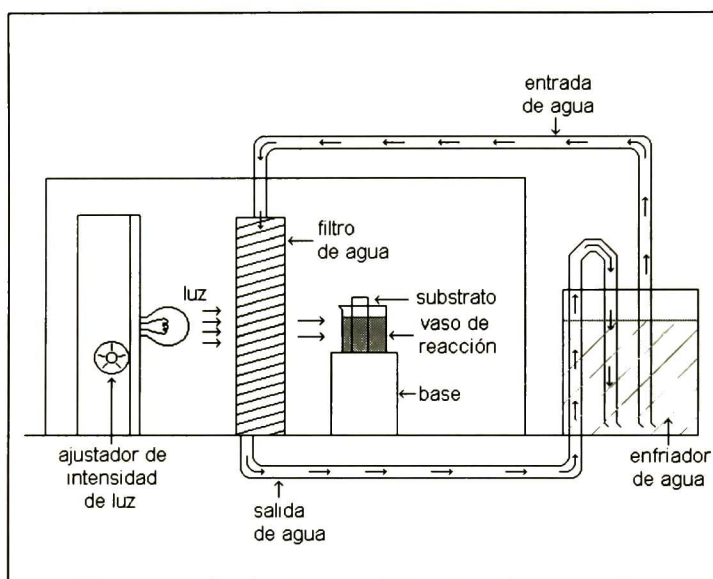


Figura 3.5 Dispositivo utilizado para la síntesis de películas delgadas de PbS mediante el Efecto de la Exposición a la Luz.

Para el presente efecto, se sintetizaron tres series de películas, exponiéndose cada una a una intensidad de luz de 1, 2 y 3 soles, respectivamente. Para ello, la intensidad de la luz del foco fue calibrada con un potenciómetro, de acuerdo con la intensidad de la luz del sol al mediodía.

En total se sintetizaron tres películas por cada serie, como puede verse en la siguiente tabla:

Tabla 3.4 Series de películas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz.

| SERIE | INTENSIDAD DE LUZ (soles) | MUESTRA | TIEMPO (Horas) |
|-------|---------------------------|--------------------|----------------|
| I D | 1 | I D ₁ | 1 |
| | | I D ₂ | 2 |
| | | I D ₃ | 3 |
| II D | 2 | II D ₁ | 1 |
| | | II D ₂ | 2 |
| | | II D ₃ | 3 |
| III D | 3 | III D ₁ | 1 |
| | | III D ₂ | 2 |
| | | III D ₃ | 3 |

3.6.5 Mediciones Eléctricas

Para el estudio de las mediciones eléctricas se hizo uso de substratos de vidrio con un recubrimiento conductor de ITO (Óxido de Indio y Estaño; por siglas en inglés: Indium-Tin Oxide) con dimensiones de 1" X 1". Sobre estos substratos se llevó a cabo el depósito de las películas de PbS, cubriendo un lado del mismo con cinta "tape" para que la película se depositara sobre un lado únicamente. Por consiguiente, se preparó una mezcla de reacción mediante la adición subsecuente a un vaso de precipitado de 100 ml de los siguientes reactivos:

2.5 ml de Acetato de Plomo 0.5 M

2.5 ml de NaOH 2 M

3 ml de Tiourea 1 M

1 ml de TEA 1 M

c.b.p. 50 ml de agua deionizada.

Igualmente, después del agua deionizada se agitaron los reactivos y se colocaron los substratos con recubrimiento conductor de ITO, en total tres, en posición vertical, recargados sobre las paredes del vaso, para finalmente cubrir el vaso de reacción con una caja. En la tabla 3.5 se especifican las muestras preparadas con sus tiempos de depósito respectivos.

Tabla 3.5 Series de películas de PbS sintetizadas para el estudio de Impedancia a Baja Frecuencia.

| SERIE | MUESTRA | Tiempo de 1 ^{er} depósito (Horas) | Tiempo de 2 ^{do} depósito (Horas) | Tiempo total de depósito (Horas) |
|-------|----------------|--|--|----------------------------------|
| E | E ₁ | 2 | 5.5 | 7.5 |
| | E ₂ | 3 | 5.5 | 8.5 |
| | E ₃ | 5 | 0 | 5 |

Las muestras E₁ y E₂ fueron inmersas en dos mezclas de reacción subsecuentes, con mismos volúmenes de reactivos, para obtener películas de mayor grosor. La temperatura del depósito de las películas fue ambiental (23°C).

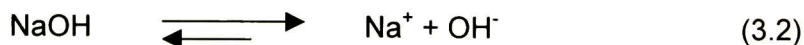
3.7 Mecanismo de Reacción Propuesto

Con la presencia del Acetato de Plomo [Pb(OOCCH₃)₂] en el medio acuoso se logra la disociación del mismo, de la siguiente manera:



Siendo el Acetato de Plomo nuestra fuente de ion metálico, en este caso el ion Plomo (Pb⁺⁺), es necesario dejar libre a este mismo ion, y esto se logra con la disociación antes expuesta.

Los iones hidroxilo (OH⁻) se obtienen a partir de la disociación del Hidróxido de Sodio (NaOH) en el medio acuoso, como sigue:



Estos iones hidroxilo, junto con los provenientes de las moléculas de agua, atrapan al Pb⁺⁺ formando un complejo:

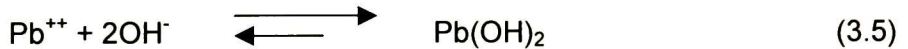


Aparte, la Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$) también actúa como ligando para los iones Pb^{++} , para asegurar una pequeña cantidad de Pb^{++} libre en la solución que se asocia a los iones S^- .

La fuente complejante, en tal caso, es la Trietanolamina, pero los iones OH^- también funcionan de igual manera. La fuente complejante es necesaria, ya que ésta se encarga de ir liberando gradualmente los iones Pb^{++} , y que a su vez, estos últimos se vayan asociando con los iones S^- , de forma uniforme:



Los iones libres en la solución forman enlace iónico con iones OH^- que se encuentran adheridos por afinidad a la superficie del sustrato, para formar Hidróxido de Plomo necesario en la etapa de nucleación de la película:



La fuente de iones Azufre, o fuente calcogénida, corresponde a la Tiourea [$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$], de la cual se obtienen estos iones por medio de su hidrólisis alcalina:



Como ya se mencionó, los iones Pb^{++} se encuentran en la solución formando complejos, y estos complejos van liberando gradualmente a estos iones. Esto se logra gracias a la energía térmica que se produce dentro de las reacciones químicas llevadas a cabo en el baño, que llevan a los iones Pb^{++} del estado complejado a un estado libre.

Finalmente, se logra la formación de la película de PbS mediante la asociación:



La capa primaria de Hidróxido de Plomo formada en la etapa de nucleación es la que le da la apariencia humosa a la mezcla de reacción, y a medida que se va formando el PbS va progresando el color gris hasta hacerse cada vez más oscuro, parecido a un espejo [25]. Para el caso de las películas sintetizadas mediante el *Efecto de la Temperatura* el proceso dependerá de la temperatura del baño, además del tiempo de depósito, ya que como se verá en el capítulo de Resultados, a temperaturas más bajas de depósito disminuye la energía que se produce entre las reacciones químicas, ocasionando que la liberación de los iones Pb^{++} sea más lenta por parte de la Trietanolamina, y que la hidrólisis alcalina de la Tiourea también sea más lenta [7].

Con respecto al *Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción*, de manera similar que en el efecto antes mencionado, el proceso dependerá de la cantidad de buffer presente en la mezcla de reacción, ya que por un lado, el pH en toda la mezcla de reacción es uniformizado propiciando menor formación de agregados sobre la película y una regularización en las reacciones ion por ion hacia el sustrato de vidrio, y por otro lado, disminuye el medio acuoso propiciándose un aceleramiento del mecanismo de reacción por aumento de concentración de iones en la mezcla de reacción, que ocupan espacio en la misma.

Cuando las películas delgadas de PbS son sintetizadas en presencia del campo magnético, éste interactúa con ambos iones, Pb^{++} y S^- , que están sobre el sustrato y disueltos en la solución. Lo que se supone en este caso es que, como los iones S^- tienen una masa molecular más pequeña que la de los iones Pb^{++} , y por lo tanto una velocidad relativa de los mismos más grande, la fuerza de Lorentz será más pequeña para los iones S^- que para los iones Pb^{++} , propiciando un número más grande de iones S^- sobre la superficie del sustrato, como un efecto de una movilidad relativa más grande de los iones Pb^{++} en la solución. Si la intensidad del campo magnético se aumenta gradualmente, habrá una mayor población de iones S^- sobre la superficie del sustrato que de iones Pb^{++} [26]. Por otro lado también tenemos que el campo magnético va a influir durante el depósito de las películas tanto en la posición normal como paralela al campo. Para ambos casos, la dirección que presenten los iones será en forma perpendicular al campo y no en su trayectoria, además los iones Pb^{++} se moverán hacia una dirección mientras que los iones S^- en sentido opuesto (ver figura 3.6).

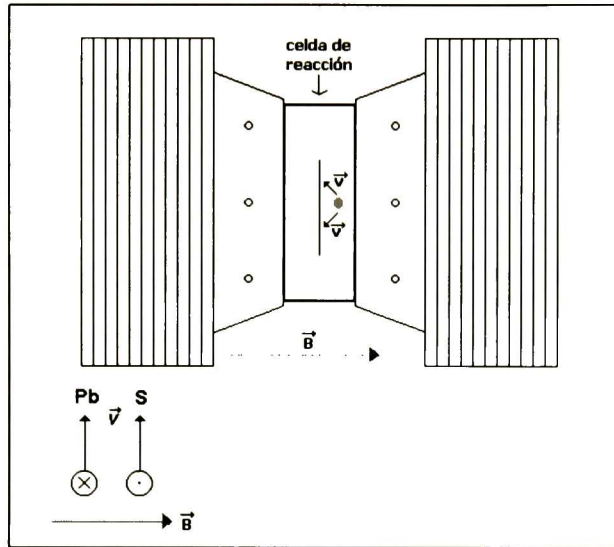


Figura 3.6 Esquema que muestra la dirección que presentarán los iones Pb^{++} y S^- en presencia del campo magnético.

En las películas que son depositadas mediante el *Efecto de la Exposición a la Luz*, lo que se observa es un aumento en la velocidad de depósito de las mismas, fenómeno que es visto bajo la luz del sol o de otras fuentes de iluminación, y se ha mencionado que es un efecto acumulativo del aumento de la temperatura del baño debida a la conversión fototérmica, y a la depositación fotoactivada sobre la película de PbS [4].

4

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización son una herramienta muy valiosa para el estudio de las propiedades físicas y químicas de un determinado material, ya que por medio de la obtención de mediciones, nos conducen al reconocimiento de nuestro material desconocido y establecen relaciones entre las condiciones de preparación con las propiedades del material.

Las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio del PbS fueron Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), Espectroscopía de Reflexión y Transmisión (R y T), y Espectroscopía de Impedancia a Baja Frecuencia (EIBF), por lo que se hará referencia a las mismas en el presente capítulo.

4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X es, en nuestros tiempos, una herramienta muy valiosa, ya que es de gran utilidad en la identificación cualitativa de los compuestos cristalinos, debido a que cada uno de ellos tiene su propio patrón de difracción. Además, la mayor parte de la información que se conoce acerca de la estructura interna de los cristales ha sido proporcionada por esta técnica. De igual forma, el ordenamiento y el espaciado de los átomos en los compuestos cristalinos ya no es ningún misterio, gracias a la difracción. En suma, la difracción de los rayos X, desde siempre, ha proporcionado abundante información tanto a la ciencia como a la industria, con respecto a la composición de un material cristalino [27].

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza de la luz visible, pero de mucho más corta longitud de onda. Los rayos X que son usados en la

difracción tienen longitudes de onda que caen aproximadamente en el intervalo de 0.5-2.5 Å. La región que ocupan en el espectro electromagnético completo se encuentra entre los rayos gamma y los ultravioleta [28].

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Wilhelm Roentgen. Fueron llamados así por su naturaleza desconocida en ese tiempo y fue hasta 1912 que se logró establecer a la misma. Es en dicho año cuando se descubrió el fenómeno de la difracción de rayos X [28]. Max Von Laue, en la Universidad de Munich en Alemania, sugirió que la estructura periódica del cristal podría ser usada para difractar rayos X tal y como los enrejados se usan para producir patrones de difracción con luz visible [29]. Esto lo propuso mediante tres suposiciones: (1) los cristales son periódicos, (2) los rayos X son ondas, (3) la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud de la distancia repetida de las celdas unitarias en los cristales. Friedrich y Knipping hicieron una prueba experimental para probar la sugerencia de Von Laue, que consistió en la irradiación de un cristal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con rayos X y su sugerencia fue probada, iniciándose de este modo la ciencia de la cristalografía de rayos X.

En 1913, los científicos ingleses William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg fueron los que dedujeron una ecuación que debe cumplirse en cada cristal en particular para que se lleve a cabo el fenómeno de la difracción de los rayos X. Tal ecuación fue denominada *Ley de Bragg* [27, 30].

4.1.1 Ley de Bragg

Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre un cristal, estos interactúan con los planos paralelos de dicho cristal con determinados ángulos θ (ver figura 4.1). Esta interacción se logra en el momento en que un rayo X en particular es dispersado en la superficie (primer plano) por los átomos constituyentes del mismo. Los rayos X que no son dispersados en este primer plano, pueden hacerlo en el segundo, tras atravesar el primer plano, mediante la interacción de los mismos con los átomos de este plano, y los rayos X que tampoco son dispersados en el segundo plano, pueden hacerlo en el tercer plano, y así sucesivamente. De esta manera, tendremos finalmente la difracción de los rayos X [27, 30].

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

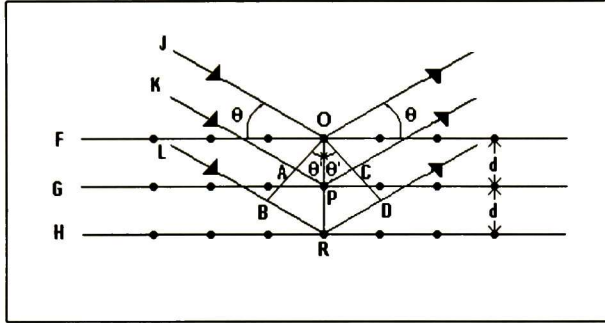


Figura 4.1 Difracción de Rayos X por un cristal [27].

Los rayos *J* y *K* viajan la misma distancia hasta el momento de la difracción, excepto por la distancia $AP+PC$, es decir, el rayo *K* recorre una distancia mayor que el rayo *J*. El mismo caso será para el rayo *L* con respecto al *K*, cuya diferencia de distancia es $BR+RD$. Para que los rayos *J*, *K* y *L* estén en fase en *OCD* se necesita que las diferencias de distancia, $AP+PC$ y $BR+RD$, sean igual a un número entero de la longitud de onda de los rayos X:

$$AP + PC = n\lambda \tag{4.1}$$

y

$$BR + RD = n\lambda \tag{4.2}$$

donde *n* es un número entero. Observando que el ángulo *JOB* es un ángulo recto, y de igual manera lo es el ángulo *FOR*, podemos decir que:

$$\theta = \theta'. \tag{4.3}$$

De la figura 4.1 se tiene

$$AP = d\text{sen}\theta \quad (4.4)$$

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

$$AP = PC = d\text{sen}\theta \quad (4.5)$$

Como ya se dijo que la diferencia en recorrido entre los rayos J y K es $AP + PC$, se deduce:

$$AP + PC = 2d\text{sen}\theta \quad (4.6)$$

y como $AP + PC = n\lambda$ (mencionado arriba), entonces:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (4.7)$$

Esta última expresión es la *Ley de Bragg*, y se cumplirá cada vez que se observe en el detector una señal grande, la cual se deberá a que las longitudes de onda de los rayos X se encuentran en fase.

4.1.2 Determinación de la Constante de Red

Como ya se mencionó anteriormente, una vez que se cumple la Ley de Bragg en un determinado material cristalino, al incidir el haz de rayos X sobre el mismo, se obtiene una señal en el detector, la cual, en el caso de existir un solo tipo de cristal en el material se registrará como un único pico con determinada intensidad relativa.

El ángulo θ (a máxima intensidad I) se refiere al ángulo con el cual los rayos X logran difractar con el mismo ángulo θ , al interactuar con los planos cristalinos del material. Este mismo ángulo θ , llamado *ángulo de Bragg*, puede determinarse mediante dicho patrón, y con la Ley de Bragg se puede obtener la distancia existente entre los planos paralelos a la superficie del cristal (de la ecuación 4.7):

$$d = \frac{n\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (4.8)$$

Si la muestra se cambia de orientación con respecto a la incidencia de los rayos X se obtiene un patrón similar con diferente ángulo θ . Por lo tanto, la distancia interplanar d también será distinta.

Con el valor de d puede ser obtenida la *Constante de Red* para estructuras cúbicas como el PbS, mediante la ecuación:

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.9)$$

donde a es la constante de red, d la distancia interplanar, mientras que h , k y l son los índices de Miller de la estructura cristalina.

La *Constante de Red* se refiere a qué tan cerca o lejos se encuentran los átomos entre sí constituyendo la red cristalina.

4.1.3 Patrón de Difracción de Películas Policristalinas

4.1.3.1 Sin Orientación Preferencial. En un patrón de una película policristalina de este tipo se observan varios picos de difracción a distintos ángulos θ .

4.1.3.2 Con Orientación Preferencial. En este tipo de patrón se observa un pico de difracción principalmente, a un determinado ángulo θ .

4.1.4 Determinación del Tamaño de Grano

Las películas policristalinas se componen de agregados, los cuales a su vez están formados de varios cristalitos. El tamaño de estos cristalitos (*Tamaño de Grano*) puede ser obtenido mediante la *Fórmula de Debye-Scherer*:

$$t_g = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.10)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de rayos X que se necesita para satisfacer la Ley de Bragg, θ es el ángulo de igual manera requerido y B es el ancho medio del pico en radianes. El ancho medio del pico se obtiene al dividir por la mitad la altura del pico de difracción, y después medir el ancho del mismo pico a la altura de esta misma mitad.

4.1.5 Caracterización del PbS

Para llevar a cabo la presente caracterización, se escogieron las películas más representativas de cada serie, dentro de los cuatro efectos estudiados. Estas mediciones se llevaron a cabo en el CINVESTAV Unidad Querétaro, y para las mediciones se utilizó un difractómetro *Rigaku D/max-2100*.

A las películas se le cortó un pedacito de 1 cm X 1 cm aproximadamente, y fue la muestra que se utilizó para la medición.

A partir de los patrones de difracción obtenidos se hizo un ajuste de los mismos con mínimos cuadrados por medio del uso de un programa de computadora llamado *Peak Fit*. Con este mismo programa y el patrón ajustado se obtuvieron las constantes de red y tamaño de grano de cada muestra.

4.2 Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)

La Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) es una copia de la Microscopía de Tunelamiento, sólo que posee una mayor extensión experimental. Fue desarrollada en 1986 por Binnig, Quate y Gerber para utilizar fuerzas de atracción y repulsión creadas por interacción entre una punta muy aguda perteneciente al microscopio y una superficie topológica de una muestra para formar una imagen microscópica de dicha muestra; y, de igual manera, para estudiar nuevos fenómenos físicos en dimensiones microscópicas [31].

En la MFA, quien transduce las fuerzas antes mencionadas es un cantilever, el cual es un dispositivo que tiene montada a la misma punta aguda.

Fundamentalmente, la punta ensamblada en el cantilever se pone en contacto con la superficie de una muestra, a la cual hace una exploración (ver figura 4.2).

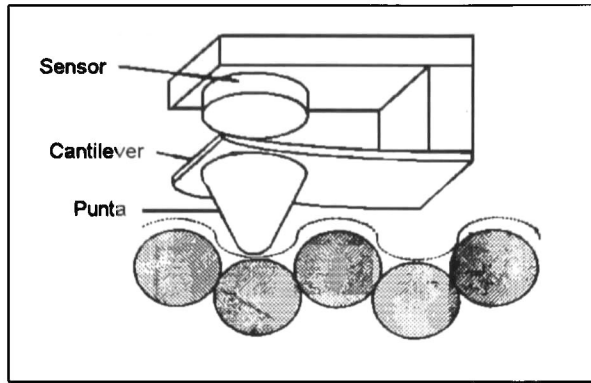


Figura 4.2 Representación esquemática de la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica [31].

La muestra con respecto a la punta produce una fuerza repulsiva, y ésta, si es constante, no ocasionará cambio alguno en la posición de la punta. Por el contrario, si al ir explorando la muestra encuentra algo sobresaliente en ella, o inmerso en la misma (ondulaciones), la punta se moverá hacia arriba o hacia abajo, respectivamente, para que se siga manteniendo la misma fuerza repulsiva.

Se obtiene una resolución atómica de la muestra por reducción de la fuerza de contacto de una punta comercial estilo perfilímetro (de alrededor de 10^{-4} N) hasta fuerzas inferiores a 10^{-9} N y profundidad de resolución de 0.02 nm. Entre más pequeña sea la fuerza entre la punta y la muestra, la resolución atómica será mayor, debido a la gran sensibilidad que presentará la punta sobre la superficie.

El microscopio se encuentra conectado a un sistema de registro, donde la imagen obtenida representa un diseño del total de densidad de carga, en la cual la ondulación de la muestra puede ser mostrada como agregados compactos, todos en contacto (ver figura 4.3) [31].

4.2.1 Caracterización del PbS

En el caso particular de una película delgada, con la MFA podemos obtener, de la imagen registrada por el detector, su estructura y orden atómico, de acuerdo con las condiciones de crecimiento.

Para la caracterización de las películas de PbS, con las imágenes obtenidas de las distintas películas, primero que nada se observará el grado de rugosidad de las

superficies, y se comparará la topología de la superficie de las mismas, de acuerdo a cada efecto estudiado.

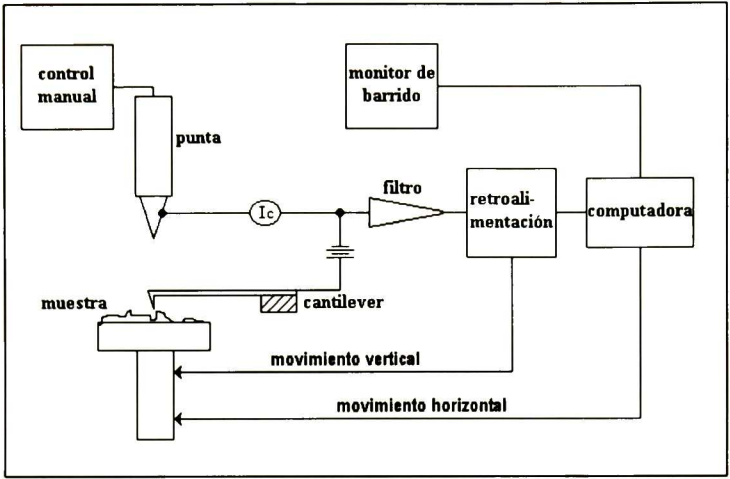


Figura 4.3 Diagrama que esquematiza la Microscopía de Fuerza Atómica [32].

Para las mediciones se utilizó un microscopio de fuerza atómica marca *Park Scientific Instruments* (Unidad de Control SPC-400 y Unidad de Escaneo SFM-BD2-210) para obtener imágenes bidimensionales y tridimensionales de las muestras.

A partir de las imágenes tridimensionales se obtuvieron promedios de tamaño de agregados por medición, con regla medida en cm, de 10 de los mismos en cada imagen presentada en el subtema del *Efecto de la Temperatura* del Capítulo 5.

Por otra parte, también se obtuvieron las rugosidades de las muestras presentadas en los resultados del *Efecto de la Exposición al Campo Magnético*, *Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción* y *Efecto de la Exposición a la luz*, a partir de las imágenes respectivas, utilizando el programa incluido en el equipo del microscopio.

4.3 Espectroscopía de Reflexión y Transmisión (R y T)

Cuando una onda plana alcanza la superficie plana AB, que separa al medio 1 del medio 2, se transmite una onda al segundo medio y otra regresa al medio 1. Estas son las ondas refractadas y reflejadas, respectivamente (ver figura 4.4). En esta figura, los ángulos ϕ_1 , ϕ_1' y ϕ_2 son los ángulos de incidencia, reflexión y de refracción. El segundo

medio está caracterizado por su índice de refracción complejo, \tilde{N}_2 , y su grosor. En el índice de refracción complejo \tilde{N} (ecuación 4.11), la parte real n es el índice de refracción y la parte imaginaria k , el coeficiente de extinción:

$$\tilde{N} = n - jk \quad (4.11)$$

En los materiales dieléctricos n es una medida inversa de la velocidad de fase v en el material, relacionada a la velocidad de la luz en el espacio vacío c como:

$$n = \frac{c}{v} \quad (4.12)$$

El coeficiente de extinción k es una medición de qué tan rápido disminuye la intensidad de la luz a medida que ésta pasa a través del material.

Tanto el *índice de refracción* como el *coeficiente de extinción* dependen de la longitud de onda (y por lo tanto de la frecuencia), y tal dependencia se denomina relación de dispersión. En conjunto son llamados *constantes ópticas* [33, 34].

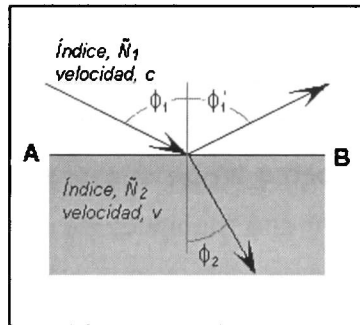


Figura 4.4 Luz interactuando con una interfase plana paralela, entre el aire y un material con índice de refracción complejo \tilde{N}_2 [33].

Volviendo a la figura 4.4, las direcciones de las tres ondas están relacionadas por las tres leyes básicas siguientes:

- (1) Las direcciones de incidencia, refracción y reflexión están en un mismo plano, que es normal a la superficie de separación, y por lo tanto, dicha superficie contiene a la normal N.
- (2) El ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, es decir,

$$\phi_1 = \phi_1' \quad (4.13)$$

- (3) El cociente entre el seno del ángulo de incidencia y el seno del ángulo de refracción es constante. Esto se llama *Ley de Snell*, y se expresa

$$\frac{\text{sen } \phi_1}{\text{sen } \phi_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (4.14)$$

Esto tratándose de un material dieléctrico, pero la *Ley de Snell* puede escribirse de una forma más general como:

$$\tilde{N}_1 \text{sen } \phi_1 = \tilde{N}_2 \text{sen } \phi_2 \quad (4.15)$$

La reflectancia, denotada como R, es el cociente entre las intensidades de la luz reflejada e incidente. Esta es la cantidad que es medida en todos los instrumentos de reflexión. Hay que recordar que la intensidad es proporcional al módulo cuadrado de la amplitud de la onda. Cuando sólo se considera una interfase, este cociente es llamado *coeficiente de reflexión de Fresnel*, y será distinto para las ondas "s" (perpendiculares al plano de incidencia) y para las ondas "p" (paralelas al plano de incidencia) del campo eléctrico (de las palabras en alemán "senkrecht" y "parallel"). Para la figura 4.4, los coeficientes de reflexión de Fresnel serán

$$r_{12}^p = \frac{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 - \tilde{N}_1 \cos \phi_2}{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 + \tilde{N}_1 \cos \phi_2} \quad r_{12}^s = \frac{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 - \tilde{N}_2 \cos \phi_2}{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 + \tilde{N}_2 \cos \phi_2} \quad (4.16)$$

$$R_p = |r_{12}^p|^2 \qquad R_s = |r_{12}^s|^2 \qquad (4.17)$$

donde los superíndices se refieren a las ondas "p" y "s" y los subíndices a los medios que separa la interfase. De forma análoga, las ecuaciones para la transmitancia, denotada como T, serán

$$t_{12}^p = \frac{2\tilde{N}_1 \cos \phi_1}{\tilde{N}_2 \cos \phi_1 + \tilde{N}_1 \cos \phi_2} \qquad t_{12}^s = \frac{2\tilde{N}_1 \cos \phi_1}{\tilde{N}_1 \cos \phi_1 + \tilde{N}_2 \cos \phi_2} \qquad (4.18)$$

$$T_p = \frac{\tilde{N}_2 \cos \phi_2}{\tilde{N}_1 \cos \phi_1} |t_{12}^p|^2 \qquad T_s = \frac{\tilde{N}_2 \cos \phi_2}{\tilde{N}_1 \cos \phi_1} |t_{12}^s|^2 \qquad (4.19)$$

Cuando existe más de una interfase, como sucede en una película delgada sobre un substrato de vidrio, la luz incidente sobre la película (interfase 1) es reflejada al medio 1 (aire) y una parte es transmitida al medio 2; después, la luz que fue transmitida anteriormente es de nuevo reflejada por la interfase 2 y otra parte es transmitida al substrato (medio 3), y la luz que fue reflejada en la interfase 2 es transmitida al medio 1. Este evento se repite para cada luz transmitida al medio 2 y que es reflejada hacia la interfase 1 y luego transmitida al medio 1, como se puede ver en la figura 4.5. Cada transmisión sucesiva hacia el medio 1 es más pequeña que la anterior, y las series infinitas de ondas parciales resultan en la onda reflejada [33].

Para una película delgada (dos interfases) tenemos los coeficientes complejos de reflexión

$$R^P = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^p r_{23}^p \exp(-j2\beta)} \qquad R^S = \frac{r_{12}^s + r_{23}^s \exp(-j2\beta)}{1 + r_{12}^s r_{23}^s \exp(-j2\beta)} \qquad (4.20)$$

y los coeficientes complejos de transmisión

$$T^P = \frac{t_{12}^P + t_{23}^P \exp(-j\beta/2)}{1 + t_{12}^P t_{23}^P \exp(-j2\beta)} \quad T^S = \frac{t_{12}^S + t_{23}^S \exp(-j\beta/2)}{1 + t_{12}^S t_{23}^S \exp(-j2\beta)} \quad (4.21)$$

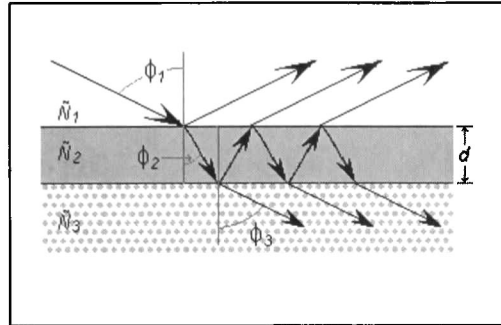


Figura 4.5 Reflexiones y Transmisiones para dos interfaces. La onda reflejada resultante se compone de la onda reflejada inicialmente y las series infinitas de ondas con las cuales son transmitidas del medio 2 hacia el medio 1 [33].

donde

$$\beta = 2\pi \left(\frac{d}{\lambda} \right) \tilde{N}_2 \cos \phi_2$$

es el cambio de fase en la onda a medida que se mueve desde arriba de la película hasta el fondo de la misma. Por lo tanto, 2β es la diferencia de fase entre la parte de la onda reflejada desde la superficie y entre la parte de la onda que ha atravesado la película dos veces [33].

4.3.1 Caracterización del PbS

Las mediciones de R y T de las películas de PbS fueron hechas en un equipo *FilmTek*TM 3000 (SCI, Inc.) que comprende la región UV-visible del espectro, desde 240 a 840 nm aproximadamente, bajo incidencia normal. Tales mediciones fueron llevadas a cabo en el CINVESTAV Unidad Querétaro.

Básicamente, las mediciones ópticas se realizan haciendo incidir un haz de luz sobre la muestra para obtener un haz reflejado y otro transmitido. Tanto el haz reflejado como el transmitido son distinguidos por sus detectores respectivos (ver figura 4.6). Las

mediciones de R y T se realizan una vez que los haces de luz, tanto reflejado como transmitido, son detectados y mediante una calibración se obtienen las razones de la luz reflejada entre la incidente y la luz transmitida entre la incidente, y entonces se elabora un modelo físico que queda grabado en el programa del equipo mencionado y que es el que describirá a la muestra. Por medio de este modelo se lleva a cabo el ajuste de los datos experimentales obtenidos en la medición, para disminuir la diferencia de los mismos con respecto al modelo [35].

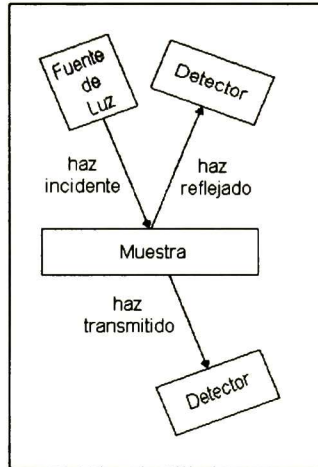


Figura 4.6 Componentes básicos para mediciones ópticas de Reflexión y Transmisión.

4.3.1.1 Modelo Utilizado Para las Películas Delgadas de PbS. La relación de dispersión utilizada para describir las constantes ópticas de PbS fue el *Modelo de Tauc-Lorentz*, el cual es una generalización del modelo del oscilador de Lorentz. En este modelo tenemos que

$$\varepsilon_2(E) = \sum_{j=1}^m \frac{A_j^2 (E_{centro})_j \nu (E - E_g)^2}{[E^2 - (E_{centro})_j]^2 + \nu^2 E^2} \cdot \frac{1}{E} \quad E > E_g \quad (4.22)$$

$$\varepsilon_2(E) = 0 \quad E \leq E_g \quad (4.23)$$

La parte real de la función dieléctrica ε_1 se obtiene por la integración de Kramer-Kronig dada por

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} P \int_{E_k}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d\xi \quad (4.24)$$

Con dicho modelo se obtienen los parámetros de la amplitud (C), el ancho medio (γ) y energía del gap correspondiente (E) de los puntos críticos [36, 37].

Junto con las mediciones de R y T realizadas sobre las muestras, también se obtienen las constantes ópticas n y k para cada longitud de onda. A partir de estas constantes se obtiene el espectro de la función dieléctrica compleja $\varepsilon(E) = \varepsilon_1(E) + i\varepsilon_2(E)$ para el PbS. La parte real de la función dieléctrica se obtuvo mediante

$$\varepsilon_1 = 2nk \quad (4.25)$$

y la parte imaginaria por

$$\varepsilon_2 = n^2 - k^2 \quad (4.26)$$

Tanto la parte real como la imaginaria son función de la energía, por lo cual, la longitud de onda, que es dada en nm, es convertida a energía en electrón-volts (eV) por:

$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad (4.27)$$

De esta manera se obtiene finalmente la función dieléctrica compleja ε del PbS en función de la energía.

De igual forma, el equipo de R y T proporciona, mediante el ajuste del modelo a los datos experimentales, los valores de espesor y rugosidad, ambos en nanómetros.

La rugosidad se calcula de la expresión

$$R_{rug} = R_0 e^{-\left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2} \quad (4.28)$$

donde R_0 es la reflectividad del sistema sin rugosidad y σ es el valor RMS (Root Mean Square) de rugosidad [35].

4.4 Espectroscopía de Impedancia a Baja Frecuencia (EIBF)

El concepto de impedancia eléctrica fue primero introducido por Oliver Heaviside alrededor de 1880, y fue desarrollado más tarde en términos de diagramas vectoriales y representación compleja por A. E. Kennelly y especialmente por C. P. Steinmetz [38]. La impedancia es un concepto más general que la resistencia, y la espectroscopía de impedancias es sólo una rama específica del árbol de las mediciones eléctricas.

Aún cuando los valores de impedancia son derivados por transformadas de Fourier, la impedancia es todavía definida por un grupo de frecuencias individuales y es así una impedancia de corriente alterna en carácter [38].

4.4.1 Origen de la Ecuación Para la Impedancia a Baja Frecuencia

Entre los componentes lineales de un circuito se encuentran el Resistor y el Capacitor. Cuando ambos presentan un comportamiento en AC, el voltaje (V) para el resistor, en función del tiempo es:

$$V(t) = V_0 \cos \omega t + jV_0 \sin \omega t \quad (4.29)$$

Sabemos que el voltaje es el producto de la corriente (i) por la resistencia (R):

$$V = iR \quad (4.30)$$

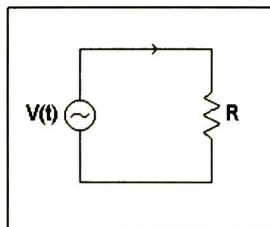


Figura 4.7 Diagrama para un Resistor.

entonces:

$$i(t) = \frac{V(t)}{R} = \frac{V_0}{R} e^{j\omega t} = \frac{V_0}{R} \cos \omega t + j \frac{V_0}{R} \text{sen } \omega t \quad (4.31)$$

por lo cual, i y V están en fase al ser graficadas con respecto a ωt .

Por otro lado, el voltaje para el capacitor es:

$$V(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad (4.32)$$

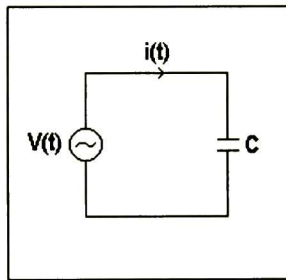


Figura 4.8 Diagrama para un Capacitor.

la carga es igual al producto del voltaje por la capacitancia (C):

$$q = VC \quad (4.33)$$

$$\frac{dq}{dt} = i = C \frac{dV}{dt} = Cj \omega V_0 e^{j\omega t} \quad (4.34)$$

$$i(t) = j\omega C (V_0 e^{j\omega t}) = j\omega C V(t) \quad (4.35)$$

entonces:

$$V(t) = \frac{1}{j\omega C} i(t) = R^i i(t) = Z_i i(t) \quad (4.36)$$

y finalmente:

$$V(t) = Zi(t) \quad (4.37)$$

donde Z es la impedancia compleja.

Ahora, como

$$j = e^{j\pi/2} = \cos\pi/2 + j\text{sen}\pi/2 \quad (4.38)$$

entonces

$$i(t) = \omega CV_0 e^{j\pi/2} e^{j\omega t} = \omega CV_0 e^{j(\omega t + \pi/2)} \quad (4.39)$$

Por lo tanto, $i(t)$ y $V(t)$ están desfasados 90° .

La ecuación $V = iR$ se puede generalizar como

$$V = iZ \quad (4.40)$$

en donde Z es la impedancia compleja de la forma

$$Z = Z' + jZ'' \quad (4.41)$$

en la cual Z' es la parte real y Z'' la parte imaginaria.

Para un

| | | |
|-----------|-------------------|------------|
| Resistor | $Z = R$ | Real |
| Capacitor | $Z = -j/\omega C$ | Imaginario |
| Inductor | $Z = j\omega L$ | Imaginario |

Considerando los valores Z del resistor y del capacitor podemos calcular los valores de Z' y Z'' para un circuito RC en paralelo por medio de la relación

$$Z_T = \frac{1}{\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots} \quad (4.42)$$

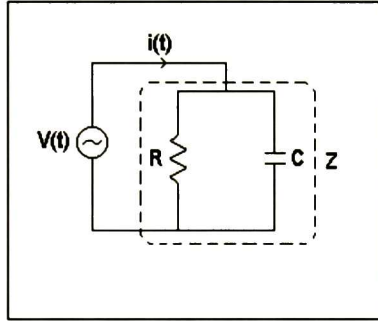


Figura 4.9 Diagrama de un circuito RC en paralelo.

siendo los mismos

$$Z'(\omega) = \frac{R}{1 + R^2 \omega^2 C^2} \quad Z''(\omega) = -\frac{R^2 \omega C}{1 + R^2 \omega^2 C^2} \quad (4.43)$$

De aquí obtenemos

$$\omega^2 = \left(\frac{R}{Z'} - 1 \right) \frac{1}{R^2 C^2} \quad Z''^2 = \left(\frac{R^4 \omega^2 C^2}{1 + R^2 \omega^2 C^2} \right) \quad (4.44)$$

respectivamente. Por lo tanto, eliminando ω de Z' y Z'' obtenemos

$$Z''^2 + Z'^2 - RZ = 0. \quad (4.45)$$

La impedancia es por definición una cantidad compleja y es sólo real cuando $\theta = 0$ y así $Z(\omega) = Z'(\omega)$, esto es, hay puro comportamiento resistivo. En este caso la impedancia es independiente de la frecuencia. Cuando Z' se encuentra que es una función variable de la frecuencia se garantiza que Z'' (y θ) no pueden ser cero sobre todas las frecuencias pero debe variar con las mismas.

La EIBF está caracterizada particularmente por la medición y análisis de alguna o todas las funciones relacionadas a la impedancia Z , admitancia Y , función módulo M y constante dieléctrica compleja ϵ , y la gráfica de estas funciones en el plano complejo. Tales gráficas pueden ser muy útiles en la interpretación de la respuesta AC de la señal pequeña del sistema electrodo-material que está siendo investigado [38].

4.4.2 Caracterización del PbS

Debido a que la EIBF es una técnica experimental muy apropiada para la obtención de información de materiales policristalinos, será utilizada para las mediciones eléctricas de las películas de PbS, ya que éstas últimas son policristalinas, obtenidas así a partir de su síntesis en un depósito químico. Como es sabido, los materiales semiconductores pueden ser obtenidos en forma de película policristalina a partir de varias formas de depósito. Como los semiconductores policristalinos son materiales constituidos por granos internos rodeados por las frontera de grano, es posible obtener información eléctrica y microestructural de cada constituyente del mismo material a partir de la EIBF. Pero para esto se requiere un modelo de un circuito equivalente que represente apropiadamente las características eléctricas del material policristalino. El modelo que ha dado buenos resultados ha sido el *Modelo "brick layer"* [38] (ver figura 4.10). El modelo describe al material policristalino como una red tridimensional de cristalitos cúbicos de tamaño D y resistividad ρ_{gi} separados por la frontera de grano con espesor d y resistividad ρ_{gb} . Tanto el grano como la frontera de grano pueden ser representados por un circuito RC en paralelo, y el modelo asume que los dos circuitos están conectados en serie, como puede ser visto en la figura 4.11. Aquí, R representa la resistencia eléctrica y C la capacitancia de cada componente (grano y frontera de grano) en cada circuito [39].

Las mediciones fueron realizadas en un analizador de impedancias *Schlumberger Technologies* 1260, en el CINVESTAV Unidad Querétaro. Se usó una estructura tipo sandwich con el recubrimiento conductor de ITO como el electrodo de abajo y pintura de plata conductora sobre la película de PbS como el electrodo de arriba. Los espectros se obtuvieron de diez electrodos de pintura de plata distribuidos sobre la superficie de la película, para que las mediciones de impedancias fueran representativas. De esta forma, los resultados presentados son el promedio de las diez mediciones.

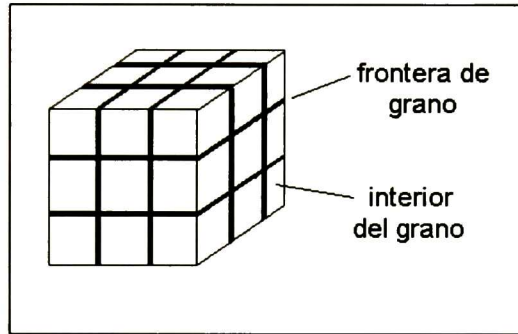


Figura 4.10 Modelo "brick layer", donde se muestran los granos cúbicos separados por las fronteras de grano [38].

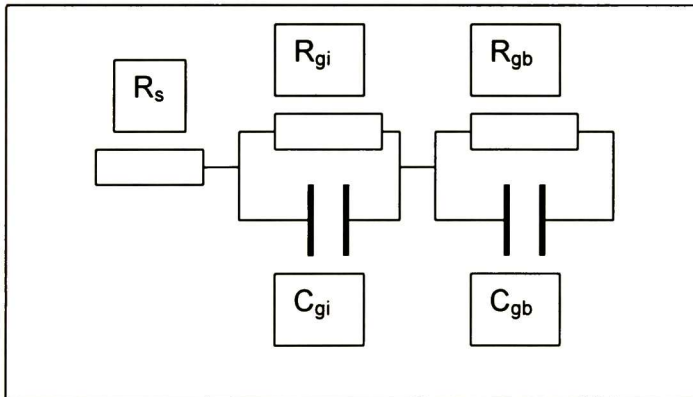


Figura 4.11 Circuito equivalente que da la mejor respuesta de la frecuencia a las películas policristalinas de PbS. C_{gi} , C_{gb} , R_{gi} , R_{gb} son la capacitancia y la resistencia del grano y de las fronteras de grano, respectivamente. R_s es la resistencia de los contactos [39].

Las mediciones se hicieron en el rango de frecuencias de 5 kHz a 6 MHz, con una amplitud de la señal de medición de 0.5 V.

5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se presentarán los resultados obtenidos en cada uno de los efectos estudiados en la síntesis de las películas delgadas de PbS, así como una discusión de los mismos. Los efectos estudiados fueron: Efecto de la Temperatura, Efecto de la Exposición al Campo Magnético, Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción, y Efecto de la Exposición a la Luz.

5.1 Efecto de la Temperatura

Con respecto a la temperatura, se observó que a muy poco tiempo de depósito de las películas, a cualquier temperatura utilizada, la adherencia de las mismas no fue muy buena. Este fue el caso de la película crecida a 10°C con tiempo de hora y media de depósito, por lo cual se descartó para la caracterización. Pero en general, el crecimiento de las películas delgadas de PbS fue de buena calidad, es decir, gran adherencia al sustrato de vidrio y homogeneidad.

Para la caracterización de las películas sintetizadas mediante este efecto se escogieron las que fueron crecidas durante dos horas en cada serie de temperaturas. Como ya se dijo, fueron cinco series de películas que se depositaron a temperaturas de 10, 15, 20, 25 y 30°C, siendo las series V A, IV A, III A, II A y I A, respectivamente, conteniendo cada una tiempos de depósito de 1, 2 y 3 horas para las series I A, II A y III A; 2, 3 y 4 horas para la serie IV A, y 1.5 y 2 horas para la serie V A.

De acuerdo con las mediciones de DRX, las películas de PbS, según los patrones de difracción obtenidos, presentaron cuatro picos detectables con medidas aproximadas en dos theta de 26, 30, 43 y 51 grados, respectivamente, presentando el segundo pico la

mayor intensidad (ver figura 5.1). Comparando con la figura 5.2, en cuyo patrón vemos las líneas de difracción de rayos X del PbS cúbico en polvo, pudimos ver que estos cuatro picos correspondieron al PbS policristalino, con los planos (111), (200), (220) y (311) respectivamente para cada medida de dos theta, siendo la orientación preferencial en la dirección (200). Además, estos resultados también son congruentes con los de K. M. Gadave y cols. [2], I. Pop y cols. [5], y con los de H. Nasu y cols. [40] que reportan crecimiento de películas policristalinas de PbS con crecimiento preferencial en la dirección (200). Por lo tanto, se corroboró que sí se logró sintetizar PbS en forma de película delgada.

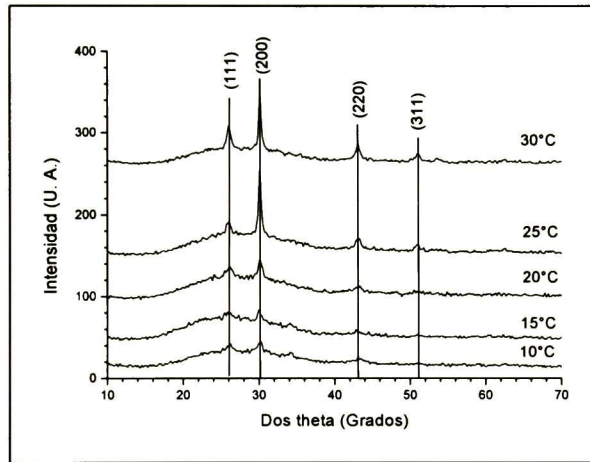


Figura 5.1 Patrones de Difracción de Rayos X de las películas preparadas durante dos horas variando la temperatura de la mezcla de reacción.

Como se puede apreciar en la figura 5.1, donde se muestran los patrones de difracción de las películas crecidas a un mismo tiempo de depósito con distinta temperatura, a medida que disminuyó la temperatura de la mezcla de reacción desde 30°C hasta 10°C, la intensidad de los picos en los patrones de difracción decreció, además de que el pico (311), de los 20°C hacia abajo, se llegó a confundir con el patrón de difracción del vidrio (material amorfo). También se pudo observar la diferencia significativa en intensidad del pico de difracción (200), entre los patrones de las películas crecidas a 20°C y 25°C. Por consiguiente, podemos decir que conforme aumenta la temperatura, aumenta el espesor de las películas, ya que las intensidades de los picos de difracción obtenidos así nos lo indican.

A los picos más intensos (111) y (200) que aparecen en los patrones de difracción de las películas de PbS, presentados en la figura 5.1, se les hizo un ajuste a funciones gaussianas. El patrón de difracción ajustado que se escogió como ejemplo se presenta en la figura 5.3 y corresponde al patrón de difracción de la película sintetizada a 30°C. Con el ajuste realizado al patrón se lograron aislar los picos de difracción que presentan orientación preferencial, lo que permitió determinar su posición exacta y ancho medio. De esta forma se pudieron obtener los valores de constante de red y tamaño de grano, por uso de las ecuaciones 4.9 y 4.10, y promedio de dichos valores entre los dos picos.

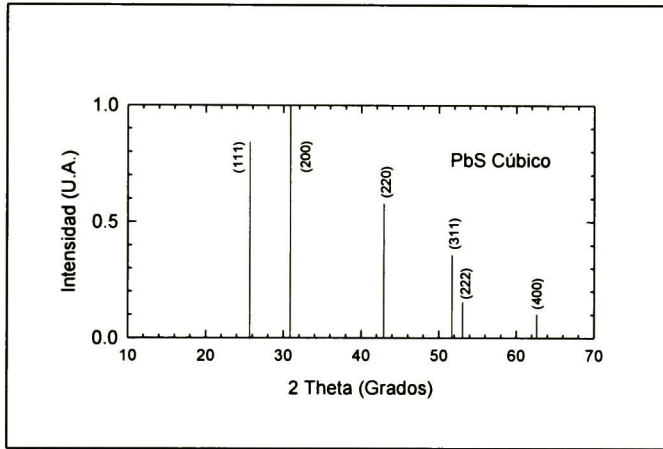


Figura 5.2 Líneas de Difracción de Rayos X del PbS cúbico en polvo [7].

En la figura 5.4 se presentan las constantes de red obtenidas de las distintas muestras a partir de sus patrones de difracción de rayos X. Con los resultados obtenidos podemos ver que el PbS crece en el vidrio sin comprimirse ni expandirse, ya que dichos valores, que fueron de aproximadamente 5.93 Å para las películas crecidas a 10, 15 y 20°C y de 5.89 Å para la de 25°C y 5.96 Å para la de 30°C, son muy semejantes al valor reportado bibliográficamente para el PbS en monocristal (5.936 Å) [19]. Las diferencias no son significativas.

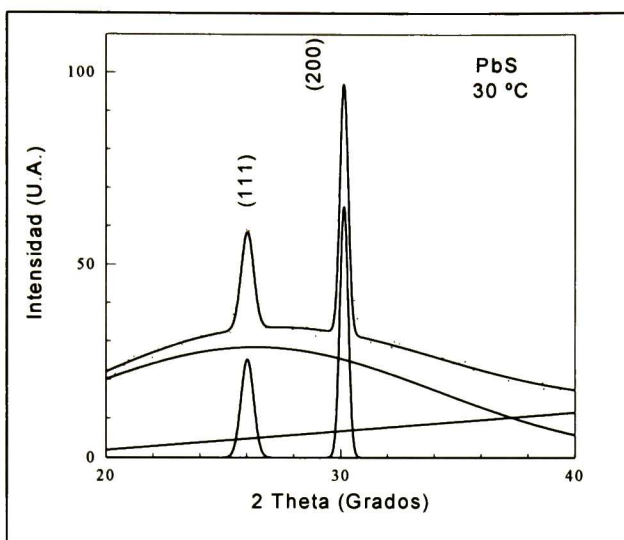


Figura 5.3 Ajuste con curvas gaussianas al patrón de difracción de la película preparada a 30°C, por dos horas [7].

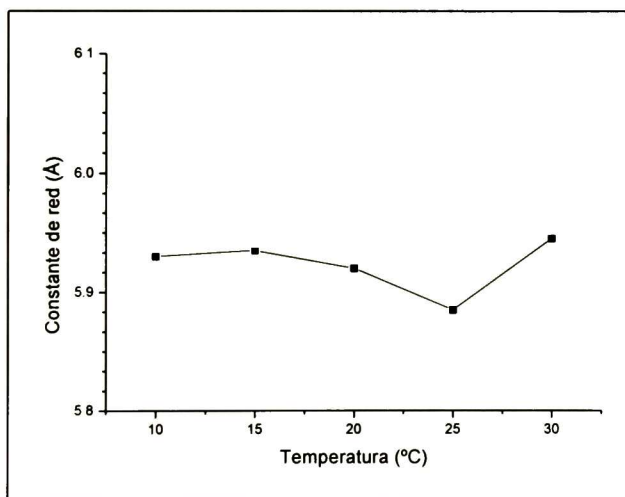


Figura 5.4 Variación de la constante de red de las películas de PbS, sintetizadas por dos horas, como función de la temperatura.

De acuerdo con la figura 5.5, se pudo apreciar que el tamaño de grano del PbS aumenta de 9 nm a 17.5 nm, aproximadamente, a medida que también se eleva la temperatura de la mezcla de reacción desde 15°C hasta 30°C. Se observó que el tamaño de grano disminuye de los 10°C a los 15°C, pero esto es debido a que como cada valor de tamaño de grano, a una temperatura dada, es un promedio de los picos de

difracción de mayor intensidad, en el caso del promedio en la película sintetizada a 10°C no es muy confiable, ya que sus picos de difracción se llegan a confundir con el patrón de difracción del vidrio.

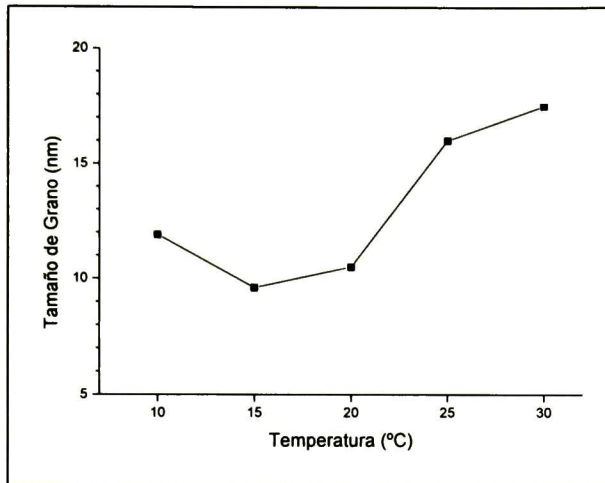
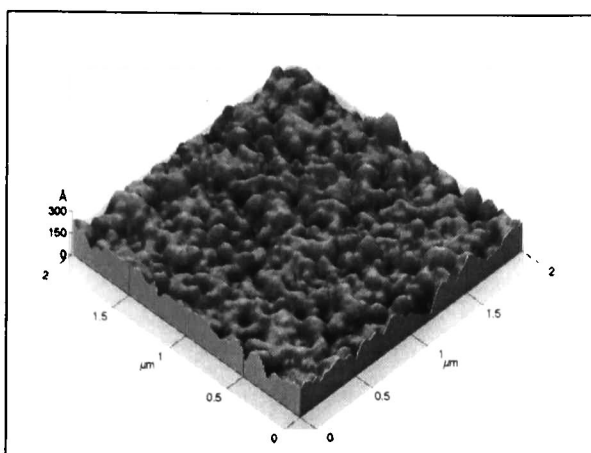
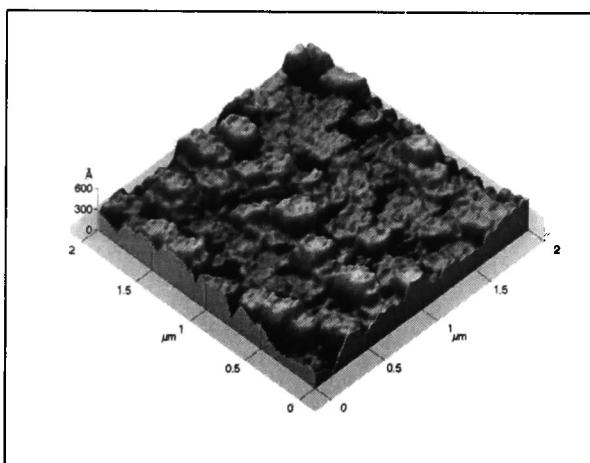


Figura 5.5 Variación del tamaño de grano de las películas de PbS, sintetizadas por 2 horas, como función de la temperatura.

La morfología de la superficie de las películas se pudo ver en las imágenes de MFA. Dichas imágenes fueron tomadas cubriendo un área de la película de 2 X 2 μm . En la figura 5.6 se muestran las imágenes tridimensionales obtenidas de las películas crecidas a 20 y 30°C. Podemos decir que las películas son lisas debido a que presentaron rugosidades del orden de 25 nm (ver figura 5.11); así mismo, se observó que las películas están conformadas por agregados, y dichos agregados a su vez están formados por cristalitas. En la figura 5.7, que corresponde a las imágenes bidimensionales de las películas crecidas a 20 y 30°C, podemos observar que efectivamente, las películas de PbS sí están conformadas por agregados de cristales, ya que se puede visualizar en un determinado agregado la presencia de cristalitas. Además, la referencia de C. Nascu y cols. [20], reporta que sus películas de PbS estaban compuestas de un sistema de cristalitas separados por barreras cristalinas, acorde con nuestro resultado. Lo más sobresaliente de esta caracterización es el hecho de que los agregados son los que van aumentando de tamaño y grosor a medida que se eleva la temperatura de la mezcla de reacción.



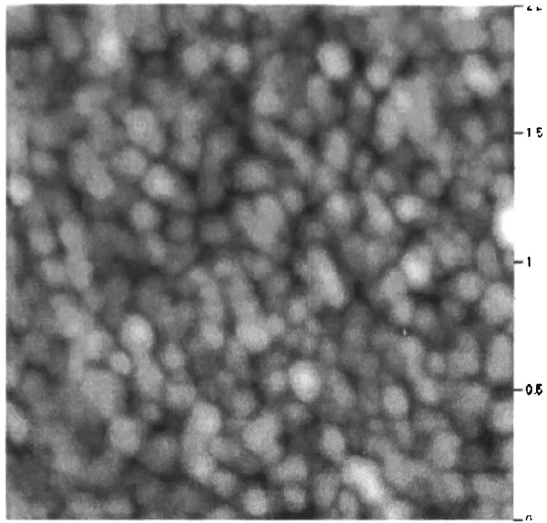
(a)



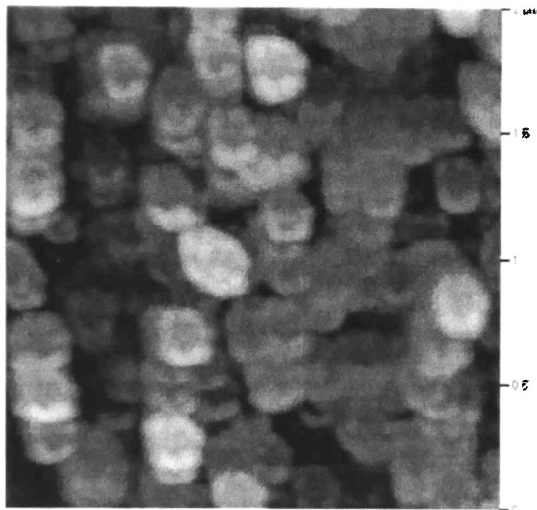
(b)

Figura 5.6 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica tridimensionales de las películas de PbS preparadas durante 2 horas como función de la temperatura. (a) a 20°C, y (b) a 30°C.

A partir de las imágenes tridimensionales se obtuvieron los valores promedio de los tamaños de los agregados, los cuales son presentados en la tabla 5.1. Estos valores se obtuvieron al medir 10 agregados a lo largo en cada imagen, de forma aleatoria, y obtener un promedio de los mismos. Pudimos observar, en forma general, que el tamaño de los agregados tendió a aumentar en su anchura a medida que se aumentó la temperatura de la mezcla de reacción.



(a)



(b)

Figura 5.7 Imágenes bidimensionales de Microscopía de Fuerza Atómica de las películas preparadas durante 2 horas a (a) 20°C, y (b) 30°C.

Tabla 5.1 Resultados de promedio de tamaño de agregados de las muestras representativas de PbS. Tiempo de depósito de las películas de 2 horas.

| MUESTRA | PROMEDIO DE TAMAÑO DE AGREGADO (nm) |
|---------------------------|-------------------------------------|
| I A ₂ (30°C) | 176 |
| II A ₂ (25°C) | 201 |
| III A ₂ (20°C) | 76 |
| IV A ₁ (15°C) | 71 |
| V A ₂ (10°C) | - |

El promedio de tamaño de agregado de la muestra V A₂ no se presenta debido a que fue un resultado no congruente con los obtenidos, ya que fue mayor la variación de tamaños de agregados, y por lo tanto, el promedio no fue representativo.

El aumento en el espesor de las películas de PbS se corroboró con las mediciones de Reflexión y Transmisión, debido a que una película lo suficientemente gruesa transmite poca luz y refleja bastante de la misma siempre y cuando haya poca absorción, mientras que una película muy delgada refleja poca luz y transmite una buena cantidad de dicha luz.

En la figura 5.8 se presentan los espectros de reflexión y en la figura 5.9, los de transmisión, en función de la longitud de onda, para las películas con dos horas de depósito. Los espectros de transmisión (figura 5.9) muestran que al incrementar la temperatura de reacción, disminuye el intervalo de longitud de onda en el cual las películas son transparentes. Lo anterior manifiesta un incremento en el grosor de la película con la temperatura de reacción. En la región espectral donde las películas son opacas, los espectros de reflexión correspondientes mostrarán efectos de la calidad superficial y cristalinidad de la película.

En la figura 5.8, correspondiente al espectro de reflexión, se pudo ver que las películas medidas reflejaron en todo el espectro desde un 5 % para la longitud de onda de 240 nm (película preparada a 10°C) hasta un 55% para la longitud de onda de 840 nm (película crecida a 15°C). Con respecto a la figura 5.9, referida al espectro de transmisión, se pudo apreciar que todas las películas fueron opacas a longitudes de onda menores a 400 nm, mientras que transmitieron, arriba de dicha longitud de onda, hasta un 43% a la longitud de onda de 840 nm (película crecida a 10°C). Los valores mencionados son aproximados.

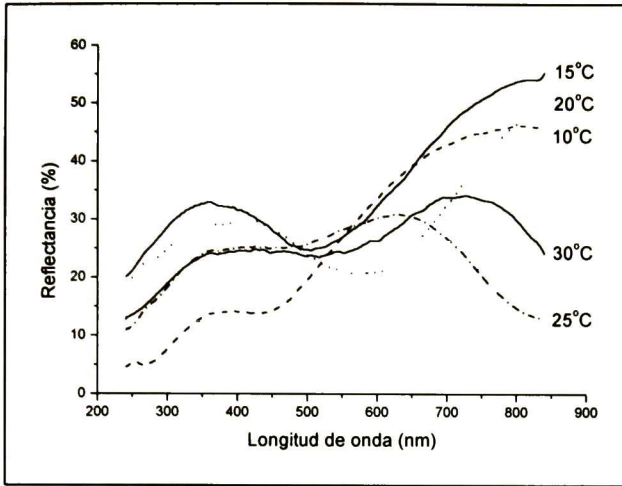


Figura 5.8 Espectros de reflexión experimental para las películas de PbS crecidas durante 2 horas, como función de la temperatura.

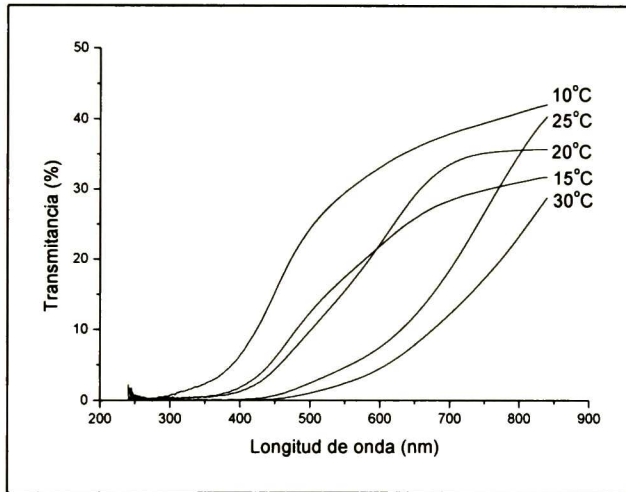


Figura 5.9 Espectros de transmisión experimental para las películas crecidas durante 2 horas, como función de la temperatura.

En la figura 5.10 se presentan los espectros de reflexión y de transmisión para la película de PbS depositada a 25°C. En este espectro, la línea discontinua representa la medición de los datos experimentales realizada a la película, mientras que la línea continua es el ajuste al modelo descrito en la sección 4.3.1.1, realizado mediante el software del equipo de R y T. Dicho ajuste es una aproximación lo más cercana posible a los espectros simulados que ya contiene el equipo utilizado. Con tales ajustes podemos obtener los espesores y rugosidades de las películas medidas. En la figura 5.11 se

presentan dichos espesores y rugosidades. Como se podrá observar, existió un aumento en el espesor de las películas conforme se incrementó la temperatura de la mezcla de reacción, desde 10°C hasta 30°C. También se observó que las mejores temperaturas de la mezcla de reacción para una razón de depósito más rápida fueron las de 25 y 30°C, ya que a estas temperaturas se dan los mayores espesores de las películas. Esto se debe a que la energía que se produce entre las reacciones químicas disminuye a

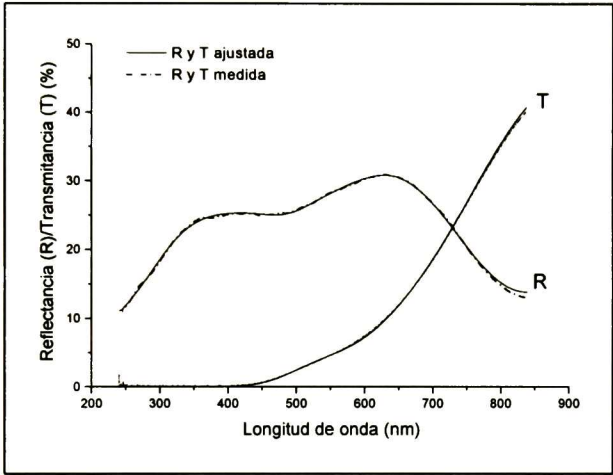


Figura 5.10 Espectros de Reflexión y Transmisión para la película de PbS depositada a 25°C por dos horas.

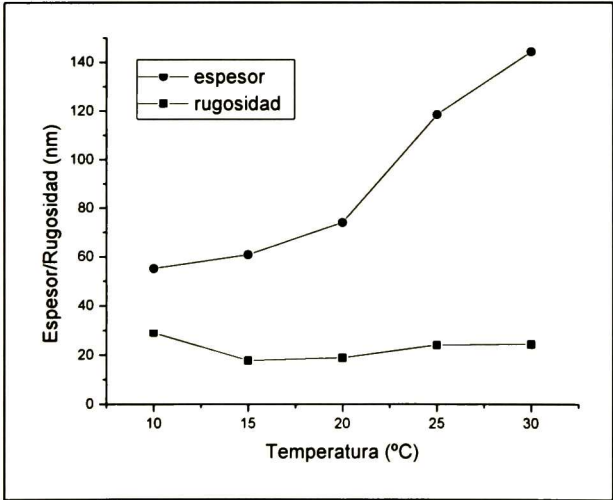


Figura 5.11 Espesores y rugosidades obtenidos a partir del ajuste a las mediciones de R y T de las películas de PbS depositadas por 2 horas, en función de la temperatura.

medida que baja la temperatura del baño químico, ocasionando que la TEA libere más lentamente los iones Pb^{++} , y que la hidrólisis de la Tiourea sea también más lenta. Estos resultados corroboraron los ya mencionados por esta técnica, y las anteriores.

Los espectros de la función dieléctrica compleja en función de la energía se presentan en las figuras 5.12 y 5.13.

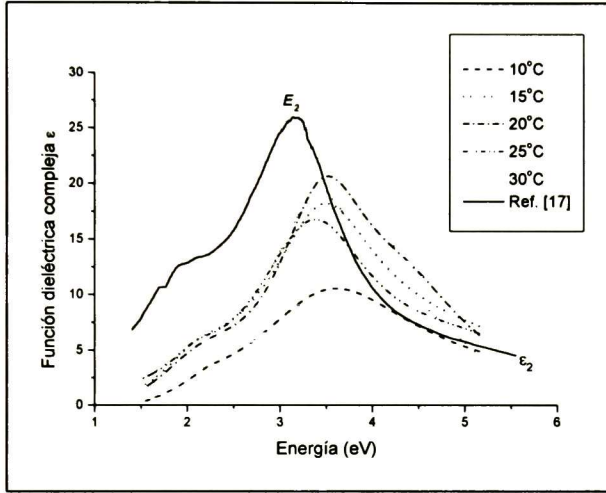


Figura 5.12 Espectros de la función dieléctrica ϵ_2 (parte imaginaria) como función de la energía, de las cinco películas de PbS crecidas a 2 horas en las distintas temperaturas.

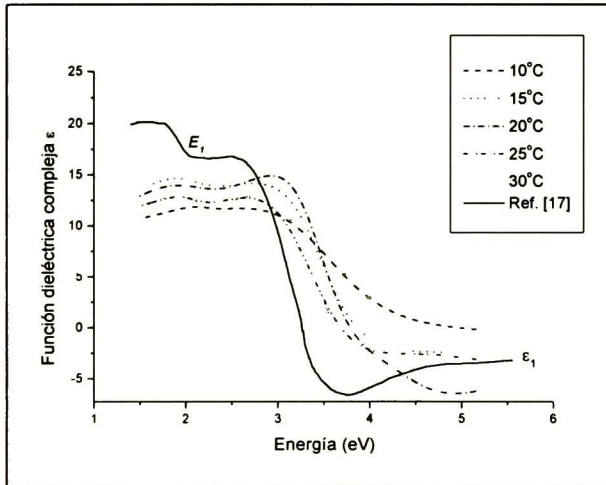


Figura 5.13 Espectros de la función dieléctrica ϵ_1 (parte real) como función de la energía, de las cinco películas de PbS crecidas a 2 horas en las distintas temperaturas.

Pudimos observar que hubo un corrimiento de los espectros, tanto de ϵ_1 como de ϵ_2 , de las películas medidas hacia valores mayores de la energía, con respecto a los

espectros de PbS dados en la literatura [17,41]. Esto puede deberse a que las películas medidas son policristalinas, en comparación del PbS de la referencia 17, que correspondió a un monocristal. Se observó que a medida que aumentábamos la temperatura de síntesis de la muestra, las mediciones de ϵ_1 y de ϵ_2 tendieron a acercarse cada vez más a los valores de la literatura [17, 41]. Estas diferencias pueden deberse al tamaño de los cristalitas, tamaño de los agregados, espacios vacíos entre los cristalitas y/o agregados. Los factores anteriores son característicos de las películas policristalinas.

Con respecto a las transiciones E_1 y E_2 , pudimos observar que, de igual forma, se encontraron un poco corridas hacia valores altos de la energía, con respecto a los resultados publicados en la literatura [17], siendo las mismas de aproximadamente 3.2 eV para la E_2 y de 1.9 eV para la E_1 . Tales valores de E_1 y de E_2 son presentados en la tabla 5.2. También se dan los parámetros de la amplitud (C) y el ancho medio (γ) de los puntos críticos (picos) correspondientes a estas energías. Estos tres parámetros realizaron un ajuste a lorentzianas por medio de un programa ya incluido en el equipo de R y T, el cual hace el ajuste por uso del modelo de Tauc-Lorentz.

Tabla 5.2 Parámetros de Puntos Críticos para las muestras de PbS crecidas mediante el Efecto de la Temperatura, ajustadas con el modelo de Tauc-Lorentz.

| muestra | E_1 (eV) | C | γ | E_2 (eV) | C | γ | E_3 (eV) | C | γ |
|---------------------------|---------------|-------|----------|---------------|--------|----------|---------------|--------|----------|
| I A ₂ (30°C) | 2.116 | 2.121 | 0.737 | 3.493 | 9.831 | 1.416 | 4.622 | 4.714 | 1.202 |
| II A ₂ (25°C) | 2.110 | 1.651 | 0.665 | 3.435 | 9.229 | 1.530 | 5.146 | 8.078 | 2.801 |
| III A ₂ (20°C) | 2.151 | 5.403 | 1.302 | 3.499 | 11.645 | 1.243 | 4.444 | 8.815 | 1.656 |
| IV A ₁ (15°C) | 2.093 | 3.010 | 0.799 | 3.502 | 9.898 | 1.313 | 4.368 | 15.740 | 5.830 |
| V A ₂ (10°C) | 2.197 | 2.294 | 0.567 | 3.591 | 12.627 | 2.090 | 2.106 | 14.349 | 10.99 |
| Cristal de PbS [17] | 1.94 | 3.1 | 0.45 | 3.14 | 9.7 | 0.41 | 5.27 | 2.2 | 0.70 |

E_1, E_2, E_3 son valores de energías en Puntos Críticos
 C es la amplitud del pico de energía
 γ es el ancho medio del pico de energía.

5.2 Efecto de la Exposición al Campo Magnético

Para el estudio del presente efecto, se sintetizaron cuatro series de películas, siendo éstas I B, II B, III B y IV B, correspondiéndoles respectivamente una intensidad de campo magnético de 0, 5.6, 8.14 y 10.5 Kgauss, con tiempos de depósito de 1.5 y 2 horas tanto en posición normal como paralela al campo para las series I B, II B y III B, y de 1 y 1.5 horas para la serie IV B en las mismas posiciones.

En general, las cuatro series de películas presentaron muy buena adherencia al substrato de vidrio, excepto la serie IV B, que incluso parece ser que la intensidad del campo magnético presente durante la síntesis de dicha serie inhibió la adhesión de las mismas en cierto grado. Este fue el caso de la película crecida en forma normal al campo magnético con hora y media de tiempo de depósito. La película crecida en forma paralela al campo en una hora es casi transparente, pero aún así se vio su crecimiento desuniforme. Las otras tres series (I B, II B y III B) presentaron muy buena homogeneidad y adhesión al substrato de vidrio. Por simple apreciación visual se pudo notar que las cuatro películas de la serie II B presentaron mayor espesor por la intensidad del color de las mismas, ya que fueron las más oscuras. Por otra parte, las cuatro series, de igual forma, presentaron muy buen reflejo de la luz.

Para la caracterización mediante DRX y por R y T de las películas sintetizadas en el presente efecto, se hizo uso de las que fueron crecidas por dos horas, en forma normal y paralela al campo magnético, en cada serie de películas. Excepto en la serie IV B, que se escogieron las películas crecidas en hora y media de tiempo, por no existir de dos horas. Para la caracterización por MFA se utilizaron las películas I Bp₁ y IV Bn₁. Es importante recordar que la serie I B se sintetizó en ausencia de campo magnético, pero en las mismas condiciones de síntesis que las otras tres series. Por lo tanto, la serie I B nos sirvió como punto de comparación.

De acuerdo con los resultados obtenidos de las películas analizadas en DRX (figuras 5.14 y 5.15), fueron detectables cuatro picos con medidas aproximadas en dos theta de 26, 30, 43 y 51 grados, respectivamente, correspondiendo dichas intensidades, según nuestras películas de referencia I Bp₂ y I Bn₂, al patrón de líneas de difracción de rayos X del PbS policristalino (ver figura 5.2). Dichos picos correspondieron a los planos

(111), (200), (220) y (311) respectivamente para cada medida de dos theta. También estos resultados fueron corroborados con los de K. M. Gadave y cols. [2], I. Pop y cols. [5] y con los de H. Nasu y cols. [40] en cuanto a que reportan crecimiento de películas policristalinas de PbS con crecimiento preferencial en la dirección (200).

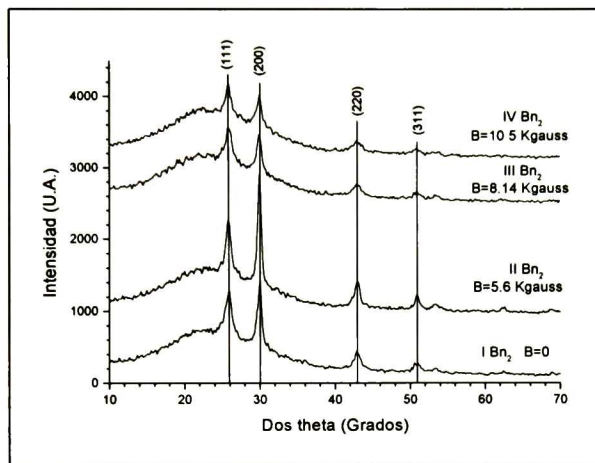


Figura 5.14 Patrones de Difracción de Rayos X de las películas crecidas en forma normal al campo magnético. Tiempo de depósito de las películas de 1.5 horas para la muestra IV Bn₂, y de 2 horas para las otras tres. B = intensidad de campo magnético.

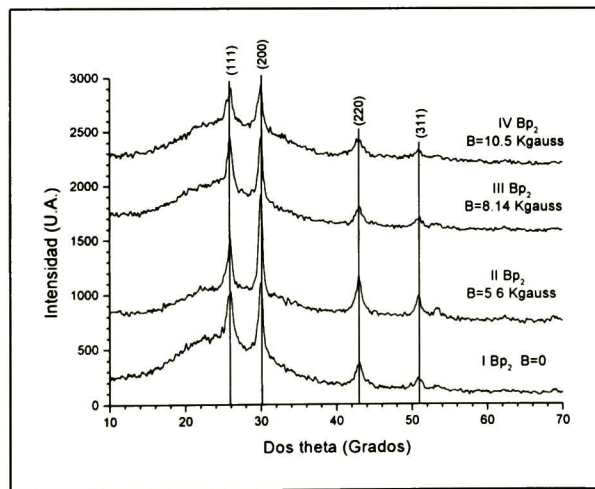


Figura 5.15 Patrones de Difracción de Rayos X de las películas crecidas en forma paralela al campo magnético. Tiempo de depósito de las películas de 1.5 horas para la muestra IV Bp₂, y de 2 horas para las otras tres. B = intensidad de campo magnético.

Se observó claramente, de acuerdo con la figura 5.14, que a medida que se aumentó la intensidad del campo magnético desde 5.6 Kgauss hasta 10.5 Kgauss, la intensidad de los picos característicos disminuyó. Adicionalmente, se apreció que el pico

(200), el cual tiene la orientación preferencial, se inhibió su intensidad, disminuyendo en tamaño hasta ser menor al pico (111), conforme aumentó el campo magnético. Se pudo observar que la intensidad de campo magnético que favoreció un depósito mayor de las películas fue de 5.6 Kgauss, ya que se vio una mayor intensidad de los picos de difracción en esta película, en comparación con la muestra de referencia I Bn_2 . Luego, al aumentar el campo de 5.6 a 8.14 Kgauss, se observó disminución en la intensidad de los picos mencionados, además de la inhibición en intensidad del pico (200); y lo mismo ocurrió, pero más notorio, al incrementar el campo de 8.14 a 10.5 Kgauss. Estos efectos también son observados en la figura 5.15, sólo que aquí la intensidad del pico (200) no llegó a ser menor a la del pico (111). Entonces, la síntesis de películas de PbS por depósito químico se ve favorecida por la exposición de dicha síntesis a un campo magnético con intensidad de 5.6 Kgauss.

En la figura 5.16 se presentan las constantes de red de las películas caracterizadas, obtenidas a partir de sus patrones de DRX. En ella podemos ver que, a una intensidad del campo magnético dada, tanto la película crecida en forma normal como la crecida en forma paralela, presentaron casi el mismo valor de constante de red. Esto fue visto en las cuatro distintas intensidades del campo magnético. También se pudo observar que, en general, las ocho muestras tuvieron aproximadamente la misma medida de constante de red, que fue de alrededor de 5.96 Å. De acuerdo al valor

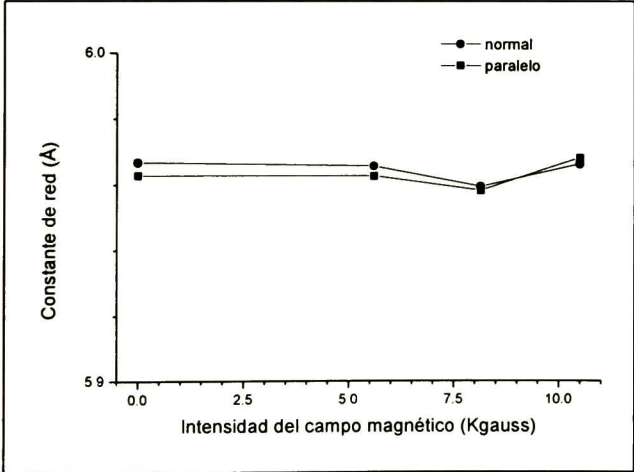


Figura 5.16 Variación de la constante de red de las películas de PbS sintetizadas en presencia de un campo magnético en forma normal y paralela.

reportado bibliográficamente de dicha constante, de 5.936 Å según Pankove [19], todas las películas de PbS crecieron un poco expandidas sobre los sustratos de vidrio en presencia del campo magnético. Pero aún así, vimos que estas constantes de red, independientemente de la intensidad del campo magnético, se mantuvieron en un mismo rango de valores.

Por otro lado, en la figura 5.17 se presentan los tamaños de grano de las distintas muestras, crecidas tanto en forma normal como paralela en presencia de un campo magnético. Pudimos observar que, a una intensidad del campo magnético, tanto el tamaño de grano de la película crecida en forma normal como el de la crecida en forma paralela al campo presentaron aproximadamente un valor semejante, excepto en las películas crecidas en exposición a 8.14 Kgauss de campo magnético. Estas dos películas

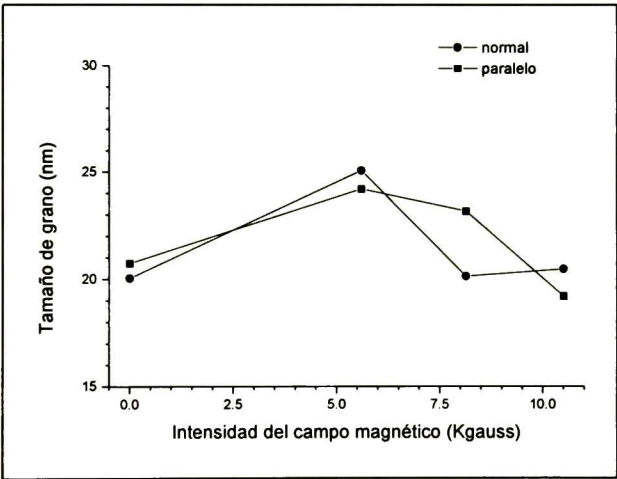


Figura 5.17 Variación del tamaño de grano de las películas de PbS sintetizadas en presencia de un campo magnético en forma normal y paralela.

tuvieron una diferencia significativa en sus tamaños de grano, ya que la película crecida en forma normal presentó un tamaño de 20.13 nm mientras que la crecida en posición paralela de 23.16 nm. Con respecto a los otros tres pares de películas, las sintetizadas sin presencia de campo magnético midieron 20 nm la crecida en forma normal y 20.7 nm la crecida en forma paralela, mientras que las crecidas en presencia de 5.6 Kgauss de intensidad, 25 y 24.19 nm respectivamente, y las que fueron crecidas en presencia de 10.5 Kgauss, 20.46 y 19.20 nm. Entonces, las películas que presentaron mayor tamaño

de grano fueron aquellas que crecieron en presencia de 5.6 Kgauss de intensidad del campo magnético, tanto en forma normal como paralela al campo.

Comparando con los resultados obtenidos de tamaño de grano en el *Efecto de la Temperatura*, y considerando que las películas I Bn₂ y I Bp₂ de la serie I B con crecimiento sin presencia de campo magnético fueron sintetizadas a temperatura ambiente (26.5°C), podemos ver que son más o menos comparables en medición, ya que el tamaño de grano de la película sintetizada a 25°C por dos horas fue de aproximadamente 16 nm.

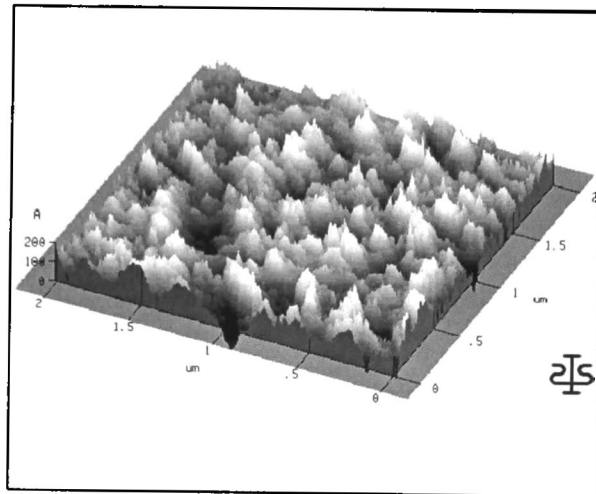
Hay que considerar que la serie I B fue crecida en presencia de cierta intensidad de campo magnético (96 gauss) generado entre las bobinas del electroimán aún estando apagado, pero esta intensidad no fue significativa.

En la figura 5.18 se muestran las imágenes en tres dimensiones de las películas I Bp₁ y IV Bn₁. Tales imágenes fueron obtenidas cubriendo un área de la superficie de 2 X 2 μm, y con una velocidad de barrido de 0.1 Hz. En ellas pudimos ver, en primer lugar, que las películas están formadas por agregados, y en segundo lugar, la diferencia en posición de los mismos agregados entre las dos muestras. Se observó que, con respecto a la muestra I Bp₁, crecida sin presencia de campo magnético, los agregados de distintos tamaños estaban colocados en forma aleatoria dentro del área analizada, y en lo que respecta a la muestra IV Bn₁, crecida en presencia de campo magnético con intensidad de 10.5 Kgauss, dichos agregados crecieron, en su mayoría, alineándose entre sí, independientemente del tamaño de los mismos. Estos resultados fueron comprobados con las imágenes obtenidas en dos dimensiones de las mismas muestras, en un área de 2 X 2 μm. Tales imágenes son mostradas en la figura 5.19, y es apreciable que en la película I Bp₁ los agregados están colocados al azar, mientras que en la película IV Bn₁ se observa el alineamiento de los agregados mencionado anteriormente.

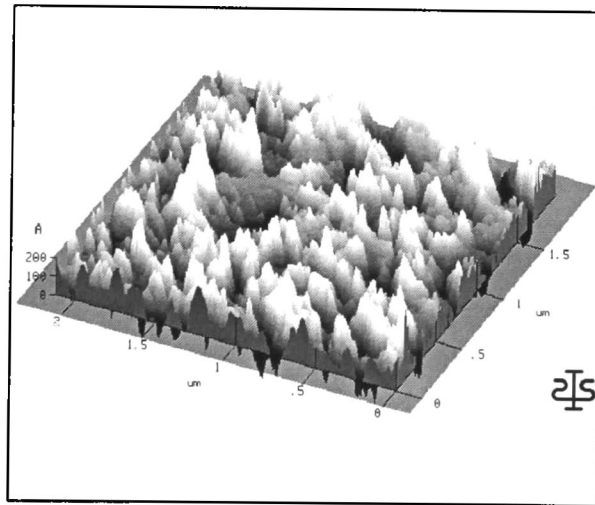
Entonces, es indiscutible que el campo magnético influye en el depósito de las películas sobre el substrato de vidrio, sabiendo además que en realidad son iones Pb⁺⁺ y S⁼ los que se están depositando.

Por otro lado, en la figura 5.20, que corresponde a las imágenes bidimensionales de las mismas muestras pero con cobertura de área de la superficie de 10 X 10 μm y velocidad de barrido de 0.1 Hz, se pudo ver que además del depósito en forma lineal de

los agregados, también hubo un depósito de agregados de mayor tamaño sobre la película IV Bn₁, fenómeno que no fue observado en la muestra I Bp₁. Por lo cual, dichas películas no resultaron muy homogéneas microscópicamente hablando.

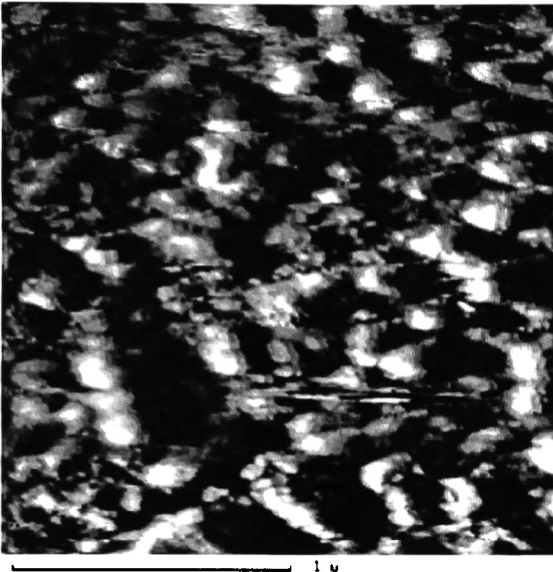


(a)

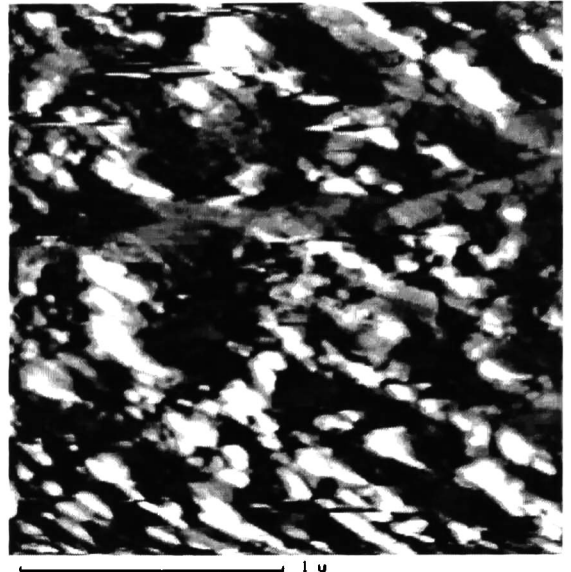


(b)

Figura 5.18 . Imágenes tridimensionales, en un área de 2 X 2 μm , de las películas (a) I Bp₁ crecida sin exposición al campo magnético, y (b) IV Bn₁ crecida con exposición a 10.5 Kgauss de intensidad de campo magnético, respectivamente.

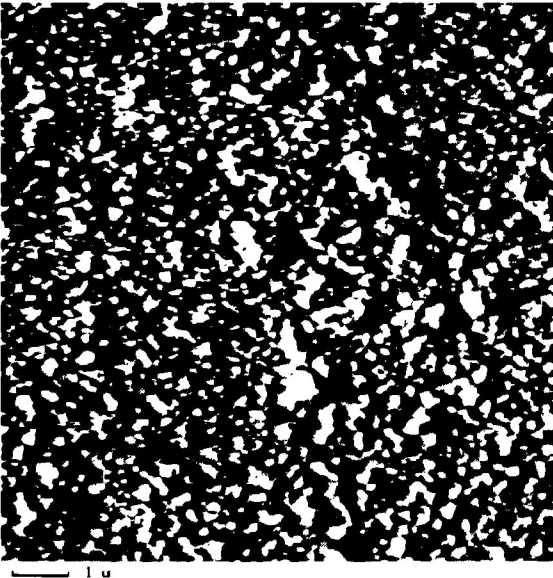


(a)

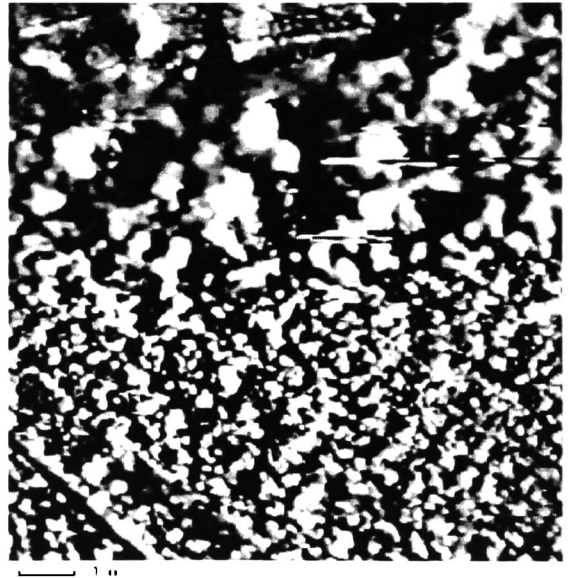


(b)

Figura 5.19 Imágenes bidimensionales, en un área de $2 \times 2 \mu\text{m}$, de las películas (a) I Bp₁ crecida sin exposición al campo magnético, y (b) IV Bn₁ crecida con exposición a 10.5 Kgauss de intensidad de campo magnético, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 5.20 Imágenes bidimensionales, en un área de $10 \times 10 \mu\text{m}$, de las películas (a) I Bp₁ crecida sin exposición al campo magnético, y (b) IV Bn₁ crecida con exposición a 10.5 Kgauss de intensidad de campo magnético, respectivamente.

En la tabla 5.3 se dan los valores de rugosidad obtenidos a partir del programa de MFA para cada una de las imágenes mostradas anteriormente.

Tabla 5.3 Valores de Rugosidad proporcionados por el equipo de MFA para las películas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Exposición al Campo Magnético.

| MUESTRA | Tiempo de depósito (Horas) | Área de la imagen (μm) | Pico a valle (nm) | RMS (nm) | Promedio (nm) |
|--|----------------------------|-------------------------------------|-------------------|----------|---------------|
| I Bp ₁ (B = 0 Kgauss) | 1.5 | 2 X 2 10 X 10 | 47.14 | 5.37 | 4.19 |
| | | | 71.54 | 8.28 | 6.48 |
| IV Bn ₁ (B = 10.5 Kgauss) | 1.5 | 2 X 2 10 X 10 | 63.4 | 7.61 | 5.87 |
| | | | 73.74 | 12.07 | 9.36 |

RMS: Root Mean Square.

Por otro lado, en las figuras 5.21 y 5.22 podemos ver los espectros de reflexión y de transmisión respectivamente, en función de la longitud de onda, de las ocho películas medidas. Con los espectros de reflexión pudimos notar que corroboramos lo dicho al principio del subtema, de que todas las películas sintetizadas por este efecto resultaron muy reflejantes a la luz. Se vio que todas las películas reflejaron en todo el espectro desde un 1% a la longitud de onda de 240 nm para la película IV Bn₂, hasta un 55% a la longitud de onda de 840 nm para la película III Bn₂ en las crecidas en forma normal al campo magnético; y un 3% a la longitud de onda de 240 nm para la película IV Bp₂ hasta un 53% a la longitud de onda de 840 nm para la película III Bp₂, en las crecidas en forma paralela al campo magnético.

Quizás al observar los distintos espectros de reflexión se pudiera notar que no hay cierta congruencia con los resultados obtenidos en DRX. Por ejemplo, en los espectros de las películas crecidas en forma normal al campo magnético, la película que presentó menor reflexión fue la IV Bn₂, siendo que según DRX es la más delgada, y en el caso de las películas crecidas en forma paralela, la que presentó menor reflexión fue la II Bp₂, aclarándose anteriormente que fue la más gruesa. Pues todo esto se debió a las mismas muestras, ya que, como ya se vio en las imágenes de MFA, las películas, microscópicamente hablando, no resultaron lo suficientemente homogéneas.

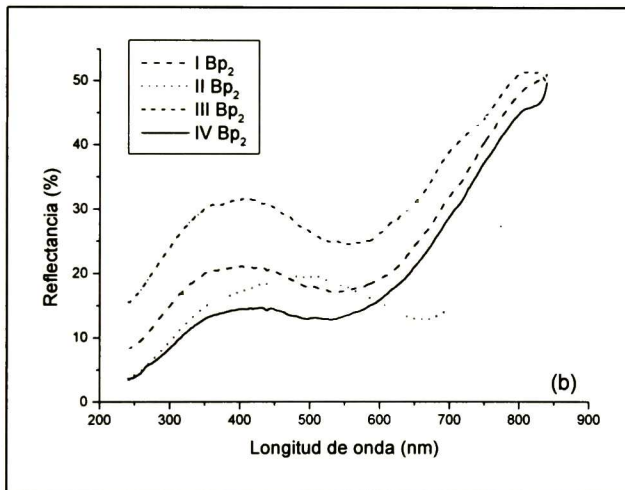
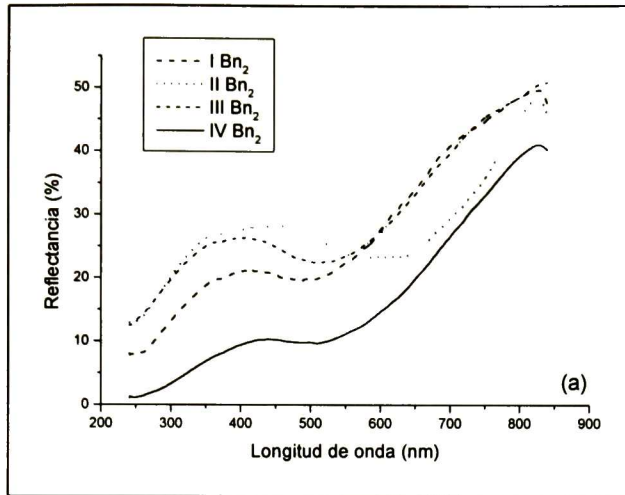


Figura 5.21 Espectros de reflexión experimental para las películas de PbS representativas, crecidas tanto en forma normal (a) como en forma paralela (b) al campo magnético.

Con respecto a los espectros de transmisión, y comparando los espectros de las películas crecidas en posición normal con los de las crecidas en posición paralela al campo, se pudo ver que las películas de la serie II B, con mayor espesor por simple apreciación visual, fueron las que transmitieron menos cantidad de luz, en comparación con las otras tres series. Se pudo apreciar que las ocho muestras son opacas a longitudes de onda menores a 400 nm, y que transmiten hasta un 40% de luz (muestra I B_{n2}), a longitudes de onda mayores en el caso de las películas crecidas en forma normal

al campo magnético, y un 42% (muestra II Bp₂) en las crecidas en forma paralela al campo.

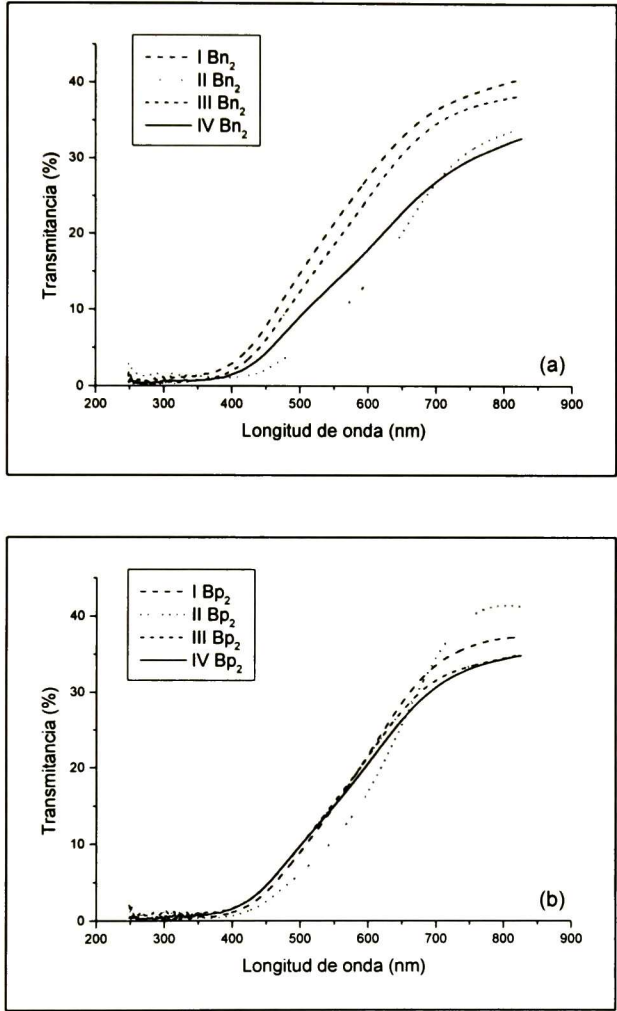


Figura 5.22 Espectros de transmisión experimental para las películas de PbS representativas, crecidas tanto en forma normal (a) como en forma paralela (b) al campo magnético.

En las figuras 5.23 y 5.24 se presentan los espesores y rugosidades de las ocho muestras caracterizadas, respectivamente. Se pudo observar que las películas crecidas en forma paralela al campo magnético fueron más gruesas en comparación con las que fueron crecidas en forma normal al campo, sobre todo la película crecida expuesta a 5.6 Kgauss de intensidad de campo magnético. Esto ya lo habíamos supuesto al principio del subtema, que por el color más oscuro de las películas de la serie a la cual pertenece,

eran las más gruesas. También se pudo ver que las películas de la serie crecida sin exposición al campo magnético fueron las más delgadas. Con respecto a la rugosidad, se observó que las películas más rugosas fueron las crecidas en posición paralela al campo, pero más aún las crecidas expuestas a 10.5 Kgauss de intensidad de campo magnético. Fue por esta razón que la muestra IV Bn₂ no pudo ser ajustada por el equipo de R y T, ya que su rugosidad, además de su desuniformidad, no permitieron llevar a cabo dicho ajuste. Por otro lado, las películas menos rugosas fueron las que crecieron en presencia de 8.14 Kgauss de intensidad de campo magnético, y sobre todo la crecida en posición paralela.

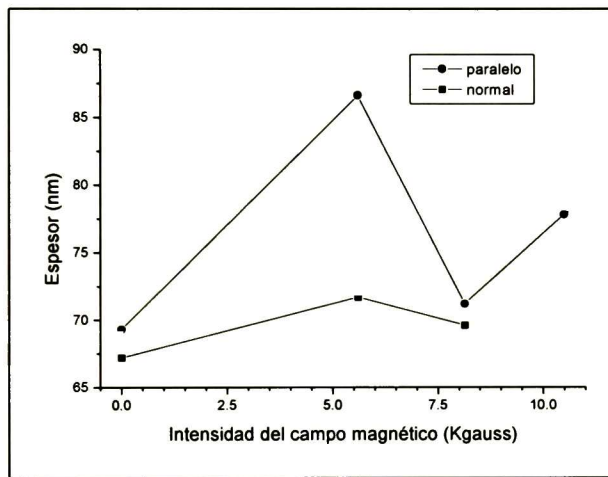


Figura 5.23 Espesores obtenidos a partir del ajuste a las mediciones de R y T de las películas de PbS depositadas en presencia del campo magnético, en posición normal y paralela.

En las figuras 5.25 y 5.26 se presentan los espectros de la función dieléctrica compleja en función de la energía, para las películas de PbS crecidas en forma normal y en forma paralela, respectivamente. No se pudo lograr la obtención de la ϵ_1 y ϵ_2 de la película IV Bn₂ debido a que, como ya se mencionó al principio del subtema, esta película fue la menos homogénea de toda la serie IV B, e incluso de las otras tres series restantes. Además, ya se vio también que es de las películas más rugosas, factor que afecta en la medición de la reflexión y la transmisión, y por lo tanto, de las constantes ópticas, de las cuales se obtienen la ϵ_1 y ϵ_2 .

Los espectros de ϵ_1 y ϵ_2 de todas las películas fueron obtenidos de igual forma que para las películas crecidas mediante el *Efecto de la Temperatura*: a partir de las constantes ópticas, y lo será de igual forma para los dos efectos restantes.

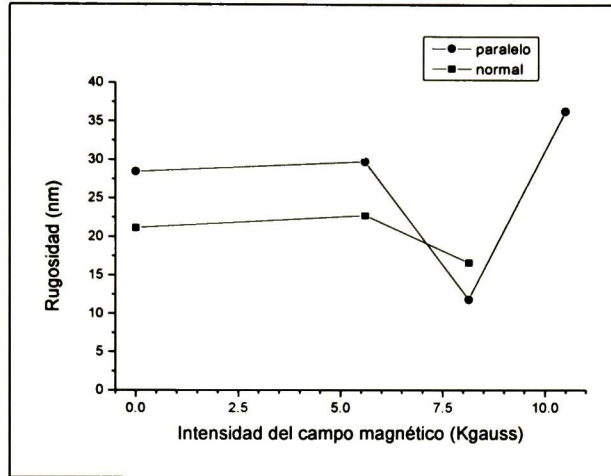


Figura 5.24 Rugosidades obtenidas a partir del ajuste a las mediciones de R y T de las películas de PbS depositadas en presencia del campo magnético, en posición normal y paralela.

En la figura 5.25, correspondiente a los espectros ϵ_1 y ϵ_2 de las películas de PbS crecidas en posición normal al campo magnético, pudimos ver que la muestra crecida en exposición a 5.6 Kgauss de intensidad fue la que más se acercó al espectro proporcionado por la referencia [17], mientras que las otras dos muestras resultaron bastante alejadas, aunque estuvieron muy cercanas al valor de energía reportado [17]. De igual forma, la muestra que está por debajo de ésta última es la sintetizada en presencia de 8.14 Kgauss de intensidad, y luego siguió la crecida sin exposición al campo magnético. Entonces, resultó que la muestra II Bn₂, la más gruesa y con mejor apariencia, fue la que se asemejó más al valor de la función dieléctrica compleja, tanto en la parte real como en la parte imaginaria.

Con respecto a la figura 5.26, referida a los espectros ϵ_1 y ϵ_2 de las películas de PbS crecidas en posición paralela al campo magnético, se observó que la muestra crecida con exposición a 10.5 Kgauss de intensidad de campo magnético fue la que más se acercó al patrón de PbS, aunque la muestra crecida sin exposición al campo magnético sobresalió a la ϵ_2 proporcionada por la referencia y se asemejó un poco más a

la ϵ_1 de la misma. Lo diferente fue que las películas sintetizadas con exposición a 5.6 y 8.14 Kgauss de intensidad de campo magnético resultaron muy bajas, en comparación al patrón de PbS incluido. Las películas crecidas en posición normal al campo tuvieron aproximadamente una E_2 de 3.2 eV y una E_1 de 2 eV, mientras que las películas crecidas en posición paralelo al campo obtuvieron alrededor de 3.5 y 2 eV respectivamente.

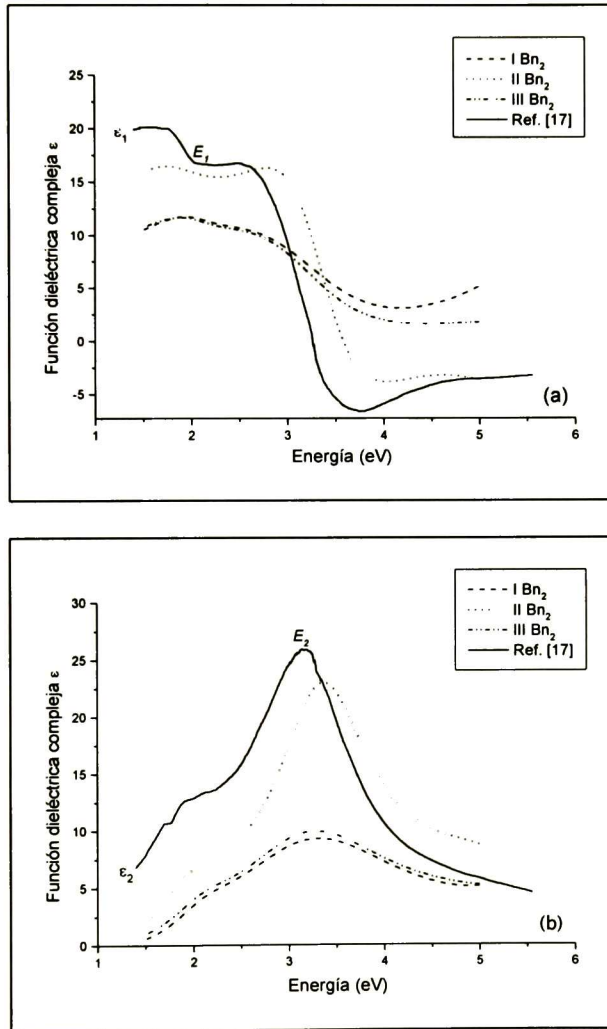


Figura 5.25 Espectros de la función dieléctrica (a) ϵ_1 y (b) ϵ_2 como función de la energía, de las películas de PbS crecidas con presencia y sin presencia de campo magnético en posición normal al campo.

En las tablas 5.4 y 5.5 se presentan los parámetros de los puntos críticos de las energías E_1 y E_2 , tanto para las películas crecidas en forma normal como las crecidas en forma paralela al campo, respectivamente.

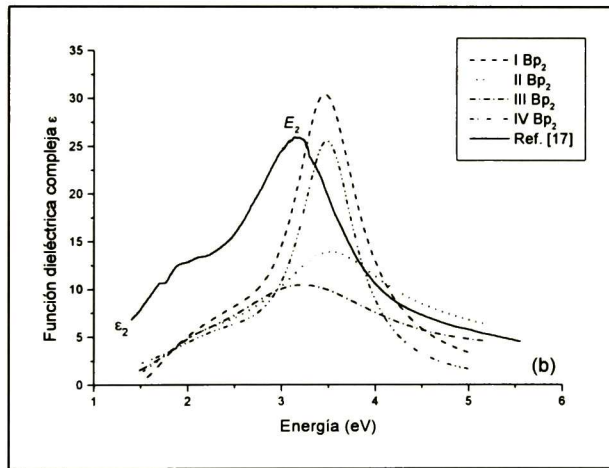
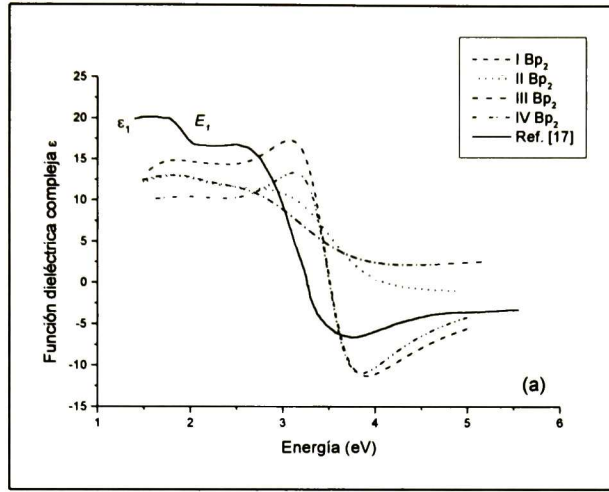


Figura 5.26 Espectros de la función dieléctrica (a) ϵ_1 y (b) ϵ_2 como función de la energía, de las películas de PbS crecidas con presencia y sin presencia de campo magnético en posición paralela al campo.

Tabla 5.4 Parámetros de Puntos Críticos para las muestras de PbS crecidas mediante el Efecto de la Exposición al Campo Magnético en posición *normal*, ajustadas con el modelo de Tauc-Lorentz.

| Muestra | E_1 (eV) | C | γ | E_2 (eV) | C | γ | E_3 (eV) | C | γ |
|---|---------------|------|----------|---------------|-------|----------|---------------|-------|----------|
| I Bn ₂ (B = 0 Kgauss) | 2.085 | 4.02 | 0.89 | 3.31 | 12.37 | 2.289 | 6.12 | 11.85 | 0.74 |
| II Bn ₂ (B = 5.6 Kgauss) | 1.95 | 8.41 | 1.50 | 3.37 | 13.17 | 1.20 | 5.11 | 9.98 | 2.34 |
| III Bn ₂ (B = 8.14 Kgauss) | 2.086 | 3.44 | 0.89 | 3.24 | 10.73 | 2.04 | 7.58 | 16.14 | 6.04 |
| Cristal de PbS [17] | 1.94 | 3.1 | 0.45 | 3.14 | 9.7 | 0.41 | 5.27 | 2.2 | 0.70 |

E_1, E_2, E_3 son valores de energías en Puntos Críticos

C es la amplitud del pico de energía

γ es el ancho medio del pico de energía.

Tabla 5.5 Parámetros de Puntos Críticos para las muestras de PbS crecidas mediante el Efecto de la Exposición al Campo Magnético en posición *paralela*, ajustadas con el modelo de Tauc-Lorentz.

| Muestra | E_1 (eV) | C | γ | E_2 (eV) | C | γ | E_3 (eV) | C | γ |
|---|---------------|-------|----------|---------------|--------|----------|---------------|--------|----------|
| I Bp ₂ (B = 0 Kgauss) | 1.77 | 9.56 | 1.085 | 2.47 | 6.84 | 1.29 | 3.46 | 14.67 | 0.811 |
| II Bp ₂ (B = 5.6 Kgauss) | 2.026 | 3.932 | 0.975 | 3.530 | 8.864 | 1.366 | 4.210 | 7.326 | 17.597 |
| III Bp ₂ (B = 8.14 Kgauss) | 2.056 | 3.202 | 0.980 | 3.272 | 10.417 | 2.078 | 10.565 | 10.444 | 24.500 |
| IV Bp ₂ (B = 10.5 Kgauss) | 2.43 | 4.21 | 1.64 | 3.503 | 8.34 | 0.727 | 5.25 | 0.036 | 10.95 |
| Cristal de PbS [17] | 1.94 | 3.1 | 0.45 | 3.14 | 9.7 | 0.41 | 5.27 | 2.2 | 0.70 |

E_1, E_2, E_3 son valores de energías en Puntos Críticos

C es la amplitud del pico de energía

γ es el ancho medio del pico de energía.

5.3 Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción

Para la presente tesis se sintetizaron dos series a las cuales se les agregó 10 y 20 ml de buffer respectivamente, por sustracción de agua deionizada a la fórmula original, nombrándose I C y II C cada una, y con tiempos de depósito de las muestras respectivas de 1, 1.5, 2 y 3 horas para las de la serie I C, y de 1.5, 2, 3, 4 y 5 horas para las de la serie II C.

Entre las dos series de películas, primero se sintetizó la serie I C, y se vio que con una hora de tiempo de depósito no hubo crecimiento, y que con dos horas de tiempo la película fue totalmente homogénea, brillante, con reflejo y color dorado. Las mismas características fueron para la película de tres horas, sólo que el color fue café negruzco. La película crecida en hora y media no resultó muy homogénea.

Se observó que al agregar los 10 ml de buffer a la fórmula original no afectó la adherencia, homogeneidad, color de la película, ni características estructurales como se verá más adelante. Entonces, se optó por preparar la segunda serie con más volumen de buffer para ver si esta cantidad provocaba o no algún cambio en las características de las películas. Finalmente, las películas obtenidas presentaron, de igual forma, excelentes características macroscópicas, e incluso la película crecida en hora y media fue más homogénea que la obtenida en la mezcla de reacción con 10 ml de buffer.

Se midieron los pH de las mezclas de reacción de las dos series justo antes de colocar los substratos de vidrio en las mismas. Se observó que la serie I C presentó un pH de 12.28, mientras que la serie II C de 12.59. Asimismo, se midió el pH de la serie V A, del *Efecto de la Temperatura*, dando un valor de 12.5. Como se podrá observar, no hay alguna diferencia significativa entre ellas. Hay que recordar que en la mezcla de reacción desde el inicio se están dando eventos químicos correspondientes a la etapa de la incubación, seguido de la nucleación, por lo cual los valores de pH obtenidos no representan exactamente el pH de la mezcla. Esto se notó en que el pHmetro no se detenía en un valor específico al colocarlo en la mezcla de reacción para medir. Por esta razón se escogió la serie II C para reportar los resultados correspondientes al presente efecto, y compararlos con los de las muestras crecidas sin adición de buffer a la fórmula original.

En la figura 5.27 podemos observar los patrones de DRX de las películas crecidas en la serie II C en sus distintos tiempos. Las cinco muestras presentaron cuatro picos detectables con medidas aproximadas en dos theta de 26, 30, 43 y 51 grados respectivamente, correspondiéndoles a cada uno, según la figura 5.2, los planos (111), (200), (220) y (311), que son referidos al PbS cúbico en polvo. Estos mismos resultados son congruentes con K. M. Gadave y cols. [2], I. Pop y cols. [5] y con H. Nasu y cols. [40] en cuanto a que reportan crecimiento de películas policristalinas de PbS con orientación preferencial en la dirección (200).

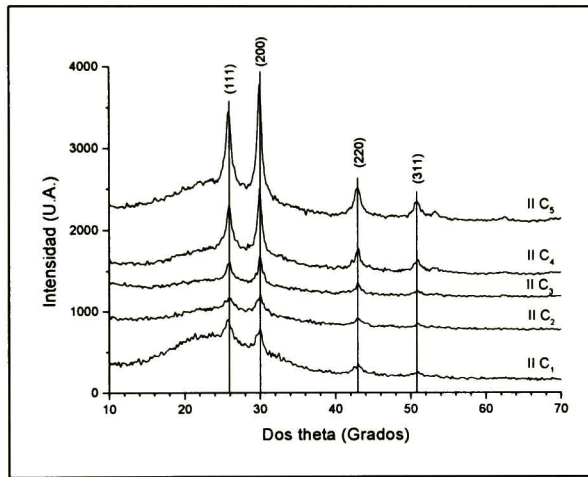


Figura 5.27 Patrones de Difracción de Rayos X de las películas de PbS de la serie II C crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción.

Se pudo notar que a medida que aumentábamos el tiempo de depósito de las películas la cristalinidad de las mismas aumentaba proporcionalmente. Entre las muestras II C₁, II C₂ y II C₃ no hay marcada diferencia entre las intensidades de los picos de difracción presentados: todos fueron de poca intensidad. Entre las muestras II C₃ y II C₄ ya hay diferencia significativa en las intensidades de sus picos de difracción; y todavía más, estas intensidades son más pequeñas para la muestra II C₅. Por lo tanto, la muestra II C₅ fue la que presentó mayor cristalinidad y espesor. También se pudo observar que la muestra II C₂ fue la que presentó menor cristalinidad, ya que la intensidad de sus picos llegó a confundirse con el patrón amorfo del vidrio.

Los patrones de DRX de las muestras crecidas por tres horas de las series III A, I C y II C son presentados en la figura 5.28 para comparar sus respectivas intensidades. En dicha gráfica se comparan las intensidades de los picos de difracción de las muestras crecidas con la fórmula normal y con adición de buffer en cantidad tanto de 10 como de 20 ml, a temperatura de 20°C aproximadamente. Pudimos observar que la intensidad de los picos de la muestra crecida con adición de 10 ml de buffer a la fórmula original fue la más grande, mientras que la muestra crecida con adición de 20 ml de buffer a la fórmula original presentó las menores intensidades.

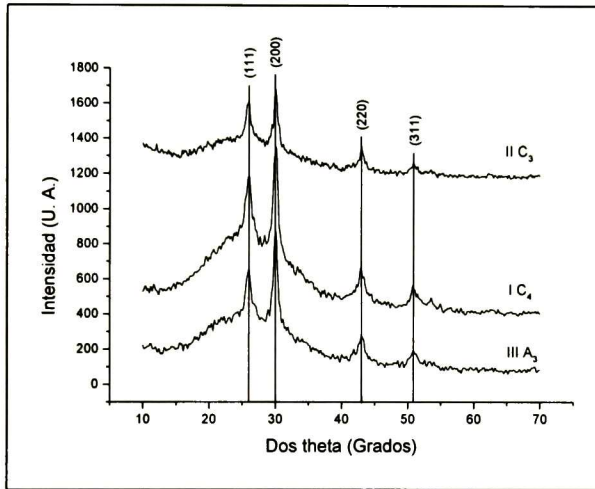


Figura 5.28 Patrones de Difracción de Rayos X de las películas de PbS III A₃, I C₄ y II C₃ crecidas durante tres horas.

Por otro lado, en la figura 5.29 se presentan los valores de constante de red de las películas de la serie II C obtenidos a partir de sus patrones de DRX. Pudimos ver que los 20 ml de buffer que fueron agregados a la mezcla de reacción hicieron que el PbS creciera sobre el sustrato de vidrio totalmente expandido, ya que dichos valores resultaron un poco elevados en comparación al valor reportado bibliográficamente [19]. Se pudo notar que la muestra II C₁ fue la que presentó el mayor valor de constante de red, mientras que la muestra II C₃ presentó el menor. Con respecto al tamaño de grano, el cual puede ser visto en la figura 5.30, se observó que la muestra II C₂ presentó un valor muy bajo, de 13.9 nm, en comparación con las otras cuatro muestras que fueron todas alrededor de 20 nm.

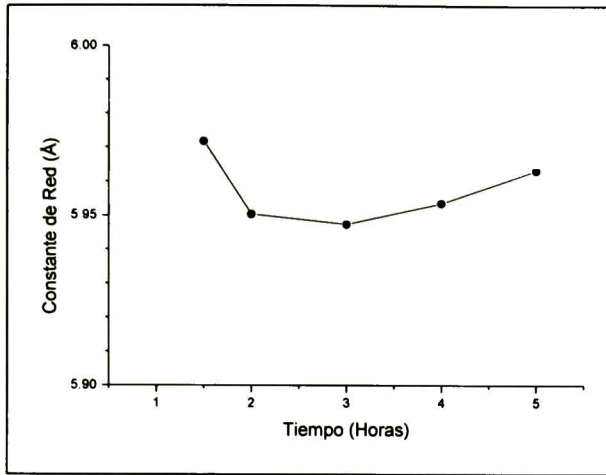


Figura 5.29 Variación de la constante de red de las películas de PbS de la serie II C como función del tiempo.

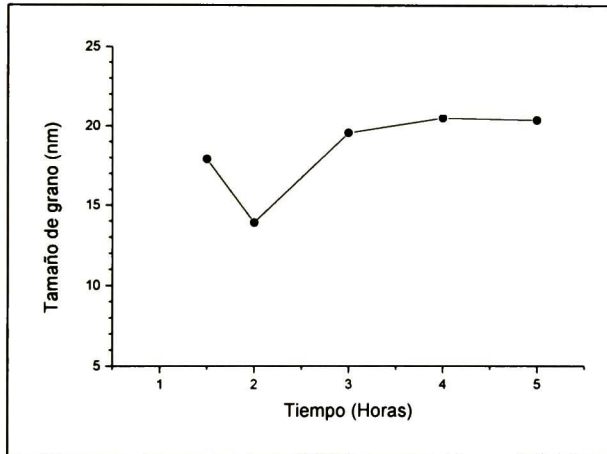
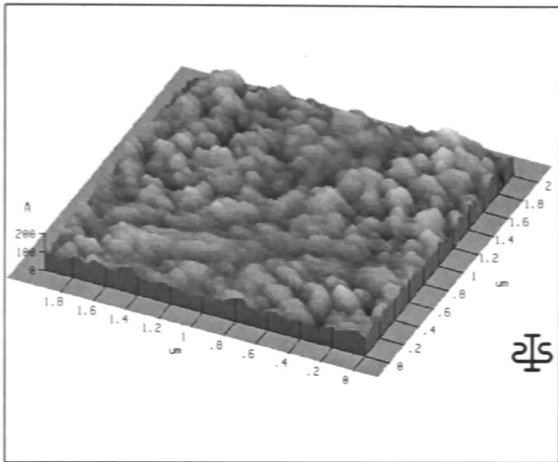


Figura 5.30 Variación del tamaño de grano de las películas de PbS de la serie II C como función del tiempo.

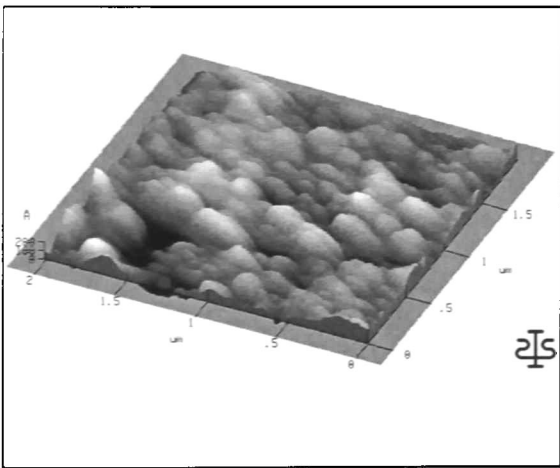
Comparando con los tamaños de grano de la figura 5.5, donde todas las muestras fueron preparadas por dos horas, y recordando que la muestra II C₂ fue sintetizada por dos horas y a temperatura ambiente (21°C), se observó que dichos valores, tanto de la muestra II C₂ como los de la figura 5.5 no fueron semejantes entre sí, ni siquiera con respecto a la muestra crecida a 20°C en el *Efecto de la Temperatura*.

En las imágenes de MFA en tres dimensiones para la serie II C, las cuales pueden ser vistas en las figuras 5.31 y 5.32, lo más sobresaliente fue que las superficies de las películas presentaron determinados zurcos por entre los agregados de cristales. Esto se

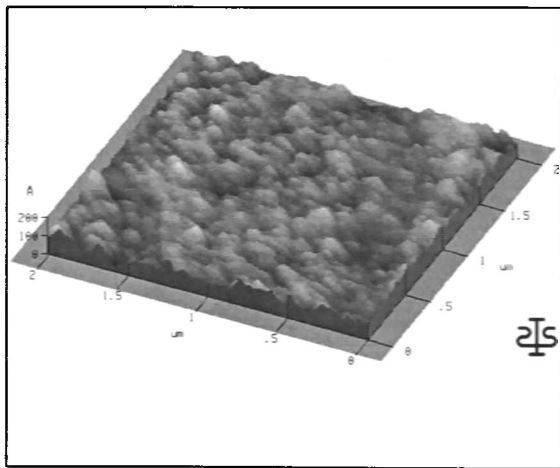
visualizó tanto en las imágenes de $2 \times 2 \mu\text{m}$ de área superficial y velocidad de barrido de 0.3 Hz (figura 5.31) como en las de $10 \times 10 \mu\text{m}$ y velocidad de barrido de 0.5 Hz (figura 5.32). En dichas imágenes pudimos notar que la morfología de la superficie no fue puntiaguda, como fue el caso de las imágenes de MFA del *Efecto de la Exposición al Campo Magnético*, sino más bien fue redondeada.



(a)

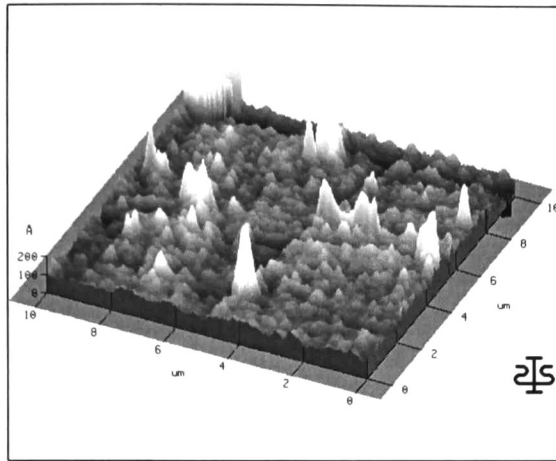


(b)

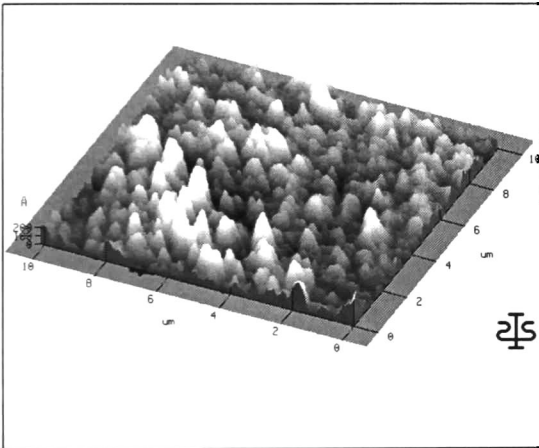


(c)

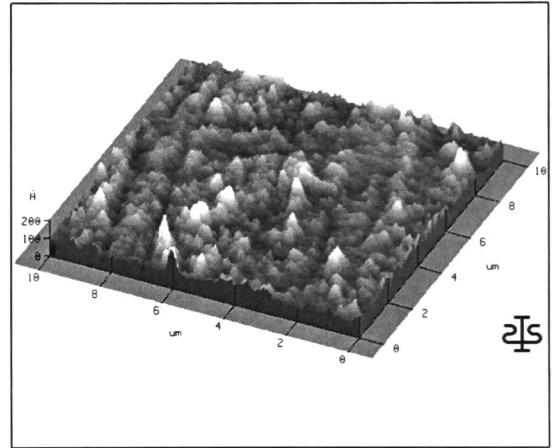
Figura 5.31 Imágenes tridimensionales, en un área de $2 \times 2 \mu\text{m}$, de las películas de PbS que fueron crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción. (a) II C₁, (b) II C₃ y (c) II C₅.



(a)



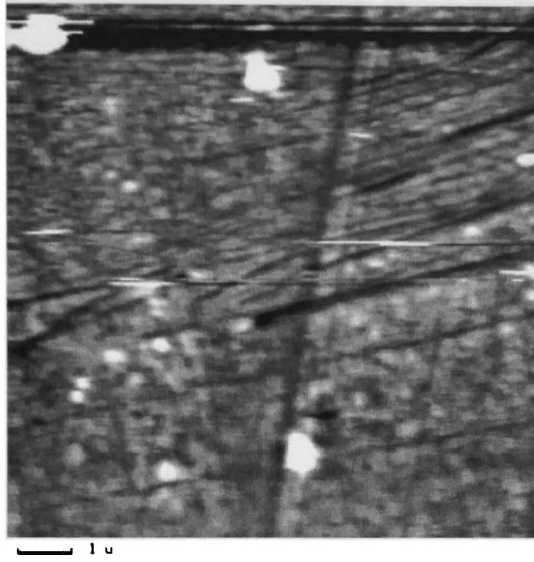
(b)



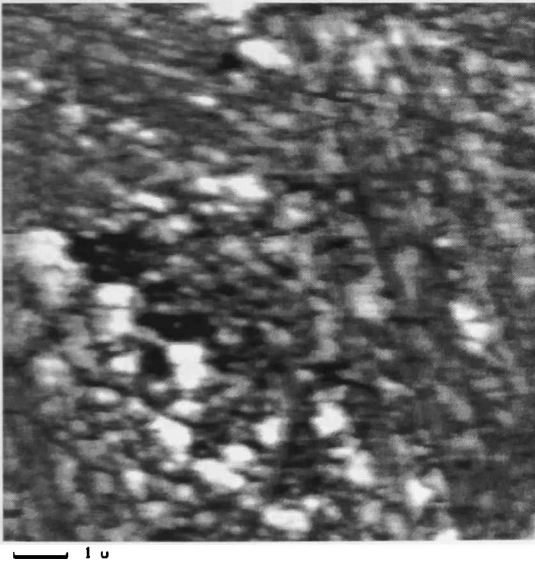
(c)

Figura 5.32 Imágenes tridimensionales, en un área de $10 \times 10 \mu\text{m}$, de las películas de PbS que fueron crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción. (a) II C₁, (b) II C₃ y (c) II C₅.

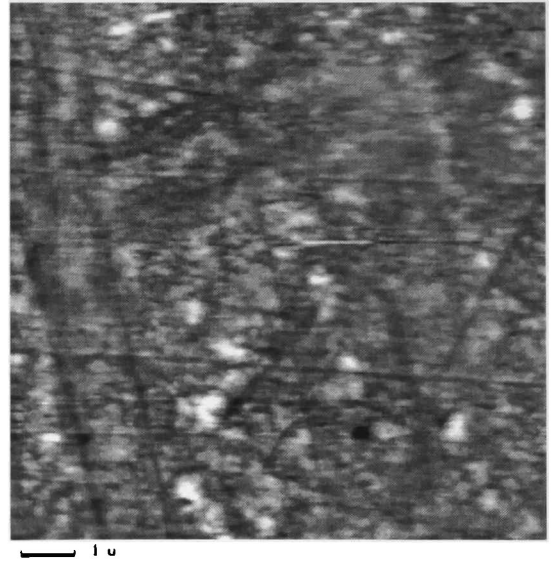
En la figura 5.33 se presentan las imágenes en dos dimensiones para las mismas películas de las figuras 5.31 y 5.32, con cobertura de área superficial de $10 \times 10 \mu\text{m}$. En ellas se distinguen fácilmente los zurdos antes mencionados, y pudimos ver que dichos zurdos son rectos y que se cruzan entre sí.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.33 Imágenes bidimensionales, en un área de $10 \times 10 \mu\text{m}$, de las películas (a) II C₁, (b) II C₃ y (c) II C₅, crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción.

Los resultados de rugosidad proporcionados por el programa de MFA son dados en la tabla 5.6 para cada una de las imágenes presentadas.

Tabla 5.6 Valores de rugosidad proporcionados por el equipo de MFA para las películas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción.

| MUESTRA | Tiempo de depósito (Horas) | Área de la imagen (μm) | Pico a valle (nm) | RMS (nm) | Promedio (nm) |
|-------------------|----------------------------|-------------------------------------|-------------------|----------|---------------|
| II C ₁ | 1 | 2 X 2 | 17.15 | 2.17 | 1.7 |
| | | 10 X 10 | 69.41 | 5.3 | 2.82 |
| II C ₃ | 3 | 2 X 2 | 47.72 | 6.81 | 5.17 |
| | | 10 X 10 | 68.06 | 8.58 | 6.54 |
| II C ₅ | 5 | 2 X 2 | 15.78 | 1.77 | 1.40 |
| | | 10 X 10 | 35.74 | 2.41 | 1.82 |

RMS: Root Mean Square

De acuerdo con la figura 5.34, correspondiente a las mediciones de reflexión de todas las películas de PbS de la serie II C, las cinco muestras fueron reflejantes en todo el espectro de longitudes de onda medido. Se obtuvo desde un 2.5 % de reflexión en la longitud de onda de 240 nm (muestra II C₅) hasta un 50 % en la longitud de onda de 840 nm para la muestra II C₂. En la figura 5.35, referida a las mediciones de transmisión de las mismas películas, las cinco muestras resultaron opacas a longitudes de onda menores a 400 nm y transmitieron hasta un 42 % de luz a la longitud de onda de 840 nm (muestra II C₄).

En la figura 5.36 se presentan los espesores de las películas con tiempos de depósito de dos, tres, cuatro y cinco horas de las series II C y III A (*Efecto de la Temperatura*), respectivamente, para compararlas entre sí. Resultó que las películas de la serie II C fueron más gruesas en comparación con las de la serie III A. Esto pudo ser debido a que como a la mezcla de reacción de la serie II C se le restó agua deionizada y se le compensó con buffer alcalino, el pH en toda la mezcla de reacción fue uniformizado propiciando menor formación de agregados sobre la película y mayor ocurrencia de reacciones ion por ion, y por otro lado, disminuyó el medio acuoso propiciándose un aceleramiento del mecanismo de reacción por aumento de concentración de iones en la mezcla de reacción, que ocupan espacio en la misma.

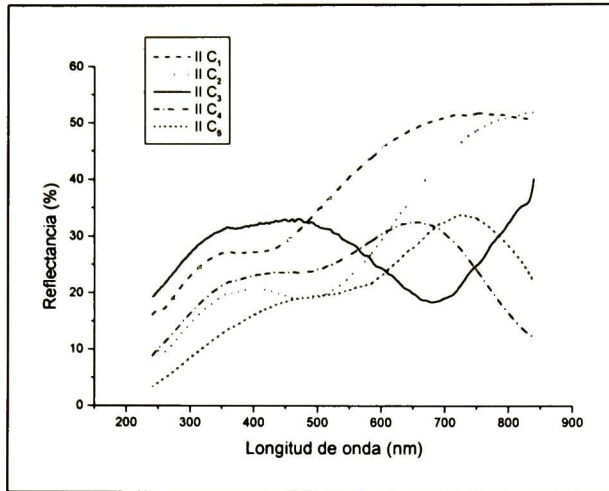


Figura 5.34 Espectros de reflexión experimental para las películas de PbS, serie II C, preparadas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción.

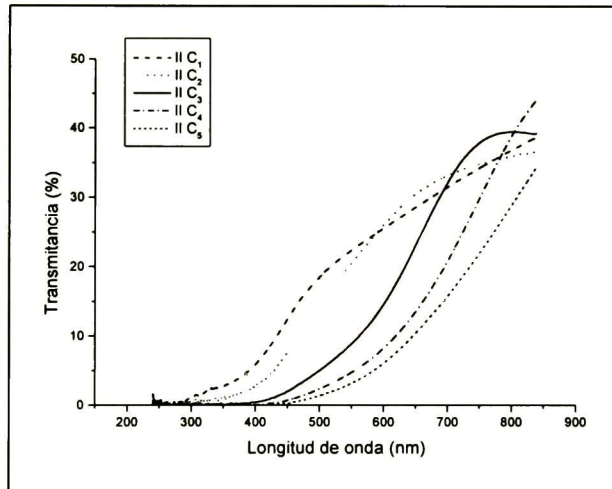


Figura 5.35 Espectros de transmisión experimental para las películas de PbS, serie II C, preparadas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción.

Por otro lado, en la figura 5.37 podemos ver las rugosidades de las películas de PbS de la serie II C, y se observó que existió una tendencia a aumentar de la misma conforme aumentó el tiempo de depósito de las muestras. Excepto por la muestra II C₂ que resultó un poco elevada con respecto al comportamiento mencionado, ya que su rugosidad fue de 25.4 nm, mientras que la de la muestra II C₃ fue de 16 nm. Esto quizás tenga que ver con que las dos primeras muestras no fueron tan cristalinas como las muestras de mayor tiempo, de acuerdo con los patrones de DRX. Hay que recordar que

sus picos de difracción casi se confundieron con el patrón de DRX del vidrio (material amorfo) (ver figura 5.27).

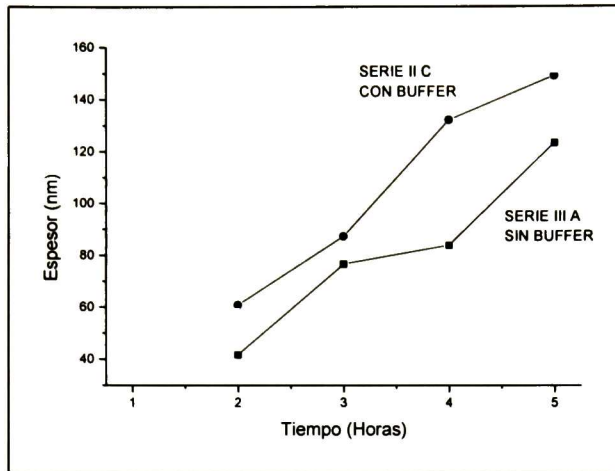


Figura 5.36 Espesores de las películas con tiempos de depósito de dos, tres, cuatro y cinco horas de las series II C y III A.

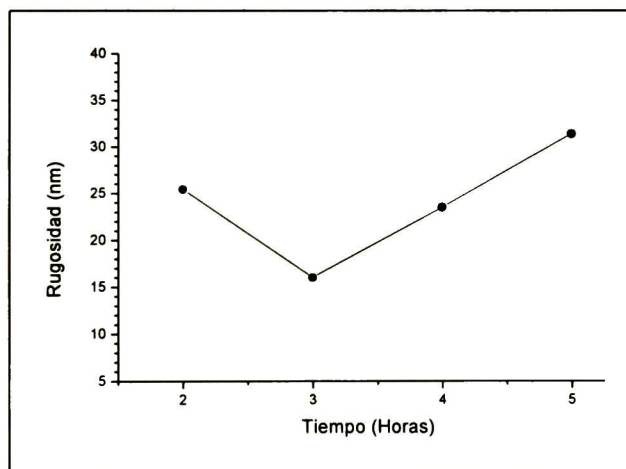


Figura 5.37 Valores de rugosidad de las películas de PbS de la serie II C.

Se presentan en las figuras 5.38 y 5.39 los espectros de la función dieléctrica compleja, en función de la energía, para las películas crecidas en la serie II C.

Se observó que hubo un corrimiento de los espectros de todas las películas medidas, tanto de la parte real como de la parte imaginaria, hacia valores elevados de la energía, con respecto a los espectros de PbS dados por la literatura [17, 41]. La causa pudo ser la misma que ya fue descrita en los efectos anteriores: que el espectro de la

referencia 17 corresponde a un monocristal, mientras que las películas medidas son policristalinas. Se pudo notar que los cinco espectros fueron más o menos del mismo valor, tanto de la ϵ_1 como de la ϵ_2 , siendo las energías aproximadamente de 3.4 eV para la E_2 y de 2.1 eV para la E_1 , y que conforme aumentó el tiempo de depósito de las películas, las mediciones de ϵ_1 y ϵ_2 respectivas tendieron a acercarse al espectro de PbS dado por la literatura [17, 41].

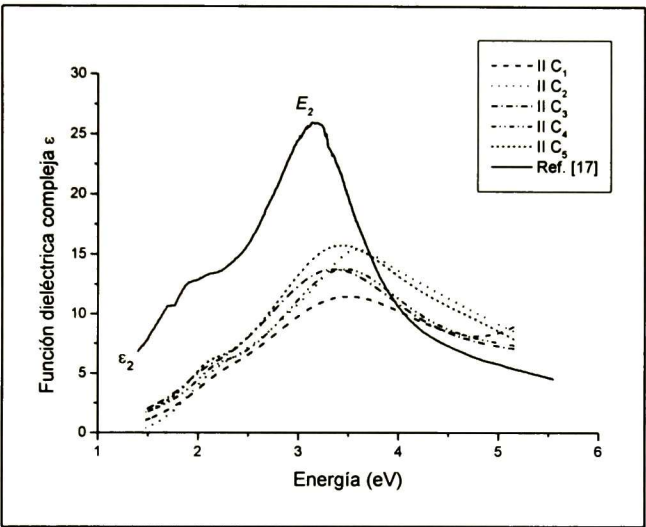


Figura 5.38 Espectros de la función dieléctrica ϵ_2 (parte imaginaria) como función de la energía, de las cinco películas de PbS de la serie II C crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción

También se pudo observar que los picos de las energías E_1 y E_2 de las cinco muestras medidas de la serie II C resultaron muy débiles en comparación con la medición presentada de la literatura [17, 41].

Los parámetros de los puntos críticos de E_1 y de E_2 de las cinco muestras caracterizadas son presentados en la tabla 5.7. Como ya se ha dicho, estos tres parámetros lo que hacen es un ajuste a lorentzianas por medio del programa incluido en el equipo de R y T, el cual lo hace por medio del modelo de Tauc-Lorentz.

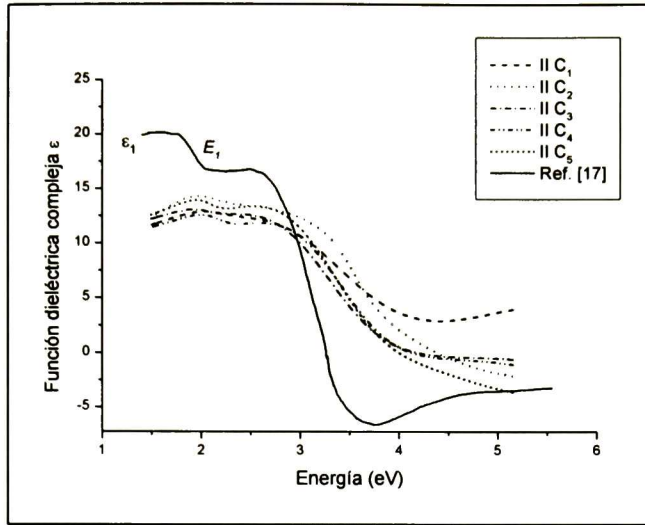


Figura 5.39 Espectros de la función dieléctrica ϵ_1 (parte real) como función de la energía, de las cinco películas de PbS de la serie II C crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción.

Tabla 5.7 Parámetros de Puntos Críticos para las muestras de PbS, crecidas mediante el Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción, ajustadas con el modelo de Tauc-Lorentz.

| Muestra | E_1 (eV) | C | γ | E_2 (eV) | C | γ | E_3 (eV) | C | γ |
|---------------------------|---------------|-------|----------|---------------|--------|----------|---------------|-------|----------|
| II C ₁ | 2.191 | 2.062 | 0.715 | 3.541 | 12.921 | 2.520 | 5.938 | 1.377 | 11.067 |
| II C ₂ | 2.082 | 3.971 | 0.744 | 3.550 | 4.487 | 0.766 | 3.800 | 3.761 | 19.672 |
| II C ₃ | 2.062 | 1.376 | 0.548 | 3.417 | 11.042 | 2.090 | 6.002 | 3.761 | 10.817 |
| II C ₄ | 2.172 | 1.707 | 0.555 | 3.515 | 10.274 | 1.896 | 5.675 | 3.190 | 9.920 |
| II C ₅ | 2.091 | 1.721 | 0.474 | 3.446 | 11.534 | 1.958 | 4.923 | 2.662 | 9.072 |
| Cristal de PbS [17] | 1.94 | 3.1 | 0.45 | 3.14 | 9.7 | 0.41 | 5.27 | 2.2 | 0.70 |

E_1, E_2, E_3 son valores de energías en Puntos Críticos
 C es la amplitud del pico de energía
 γ es el ancho medio del pico de energía.

5.3 Efecto de la Exposición a la Luz

En el presente estudio se sintetizaron tres series de películas, exponiéndolas respectivamente a uno, dos y tres soles de intensidad de luz blanca artificial, con tiempos de depósito de una, dos y tres horas para cada intensidad de luz mencionada.

Todas las películas sintetizadas mediante el presente efecto resultaron con muy buena adherencia al sustrato de vidrio, homogéneas, y muy reflejantes. El color de las mismas fue de dorado para las crecidas mediante una hora y expuestas a uno y dos soles de intensidad de luz, mientras que las demás resultaron color casi negro. También presentaron las películas más oscuras una capa superficial opaca color lechoso no homogénea que no fue identificada.

Para la caracterización, se escogieron las películas crecidas por dos horas en cada intensidad de luz, es decir, las muestras I D₂, II D₂ y III D₂. En la figura 5.40, en la cual se presentan los patrones de DRX de las muestras representativas, pudimos corroborar la existencia del PbS policristalino sobre el sustrato de vidrio, ya que los picos de difracción resultantes correspondieron al patrón de líneas de difracción de rayos X del PbS cúbico en polvo (ver figura 5.2), y de igual forma, correspondieron con los de K. M. Gadave y cols. [2], I. Pop y cols. [5] y con los de H. Nasu y cols. [40] publicados anteriormente referidos al crecimiento preferencial del pico de difracción (200). Dichos picos resultantes tuvieron como medidas aproximadas en dos theta de 26, 30, 43, 51, 53.5 y 62.5 grados, correspondiendo a los planos (111), (200), (220), (311), (222) y (400), respectivamente, del material estudiado, y perteneciendo al segundo plano la orientación preferencial. Se pudo observar que, a diferencia de los otros tres efectos estudiados, aparecieron dos picos de difracción nuevos, con menor intensidad, los cuales también pertenecen al patrón de PbS cúbico en polvo. Esto quizás se deba al gran espesor presentado por las películas, según las intensidades resultantes de los patrones respectivos, las cuales son muy elevadas.

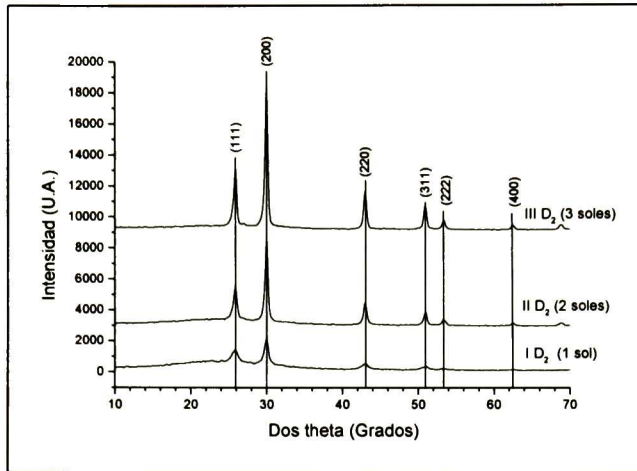


Figura 5.40 Patrones de Difracción de Rayos X de las películas de PbS crecidas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. Tiempo de depósito de dos horas para cada una.

También se observó que a medida que aumentamos la intensidad de la luz, la intensidad de los picos de difracción aumentó de igual manera. Todavía más, la intensidad de los seis picos de difracción característicos del PbS aumentó el doble de la muestra II D₂ a la III D₂.

En las figuras 5.41 y 5.42 podemos ver los valores de constante de red y tamaño de grano respectivamente, obtenidos a partir del ajuste a funciones gaussianas de los picos (111) y (200), que son los que presentan la orientación preferencial. Por la figura 5.41, se observó que las tres películas crecieron expandidas sobre el substrato de vidrio, ya que los valores de constante de red resultantes fueron un poco elevados, comparados con el valor reportado bibliográficamente de 5.936 Å [19].

Los tamaños de grano de las películas, según la figura 5.42, fueron muy grandes, sobre todo los de las muestras II D₂ y III D₂. Esto, comparando con los tamaños de grano de las películas preparadas mediante los tres efectos anteriores.

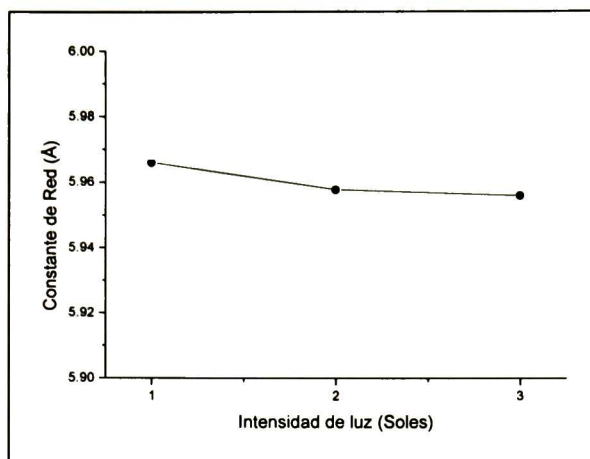


Figura 5.41 Variación de la constante de red de las películas representativas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz.

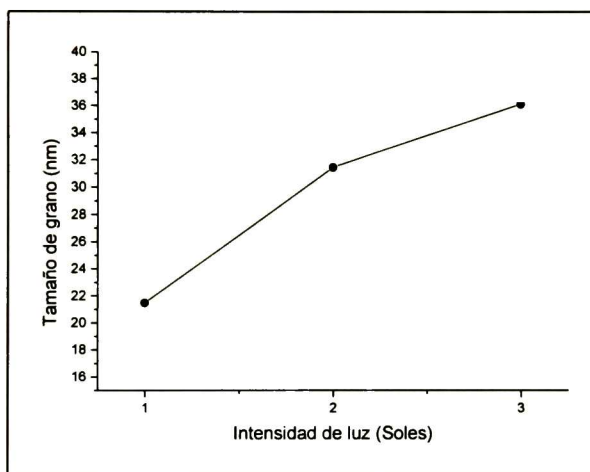


Figura 5.42 Variación del tamaño de grano de las películas representativas de PbS sintetizadas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz.

La morfología de la superficie de las películas puede ser vista en la figura 5.43, que corresponde a las imágenes en tres dimensiones cubriendo un área de la película de $2 \times 2 \mu\text{m}$, con velocidad de barrido de 0.1 Hz. En ellas pudimos observar que a medida que aumentamos la intensidad de la luz, los agregados que conformaron a las películas se fueron alargando hasta llegar a aplanarse (muestra III D₂). Estos resultados fueron corroborados por las imágenes en dos dimensiones de las mismas coberturas antes mencionadas. Dichas imágenes son presentadas en la figura 5.44. En la imagen correspondiente a la muestra III D₂ (figura 5.44 (c)) también se pudo observar la

presencia de cristalitas conformando a un agregado de la película, esto gracias a que dichos agregados resultaron aplanados, como se dijo anteriormente.

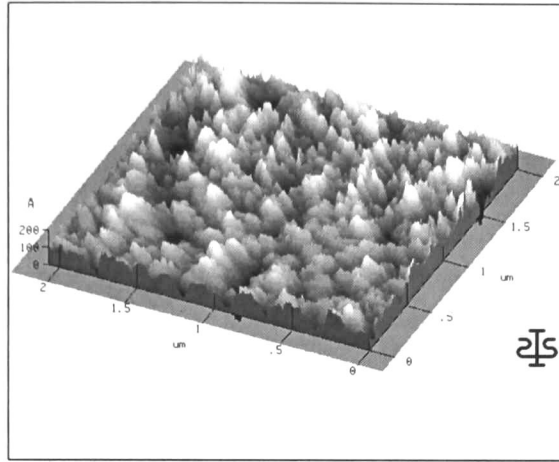
A partir del programa de MFA se obtuvieron los valores de rugosidad de las muestras representativas crecidas mediante el presente efecto, y éstas son presentadas en la tabla 5.8.

Tabla 5.8 Valores de Rugosidad proporcionados por el equipo de MFA para las muestras representativas de PbS crecidas por dos horas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz.

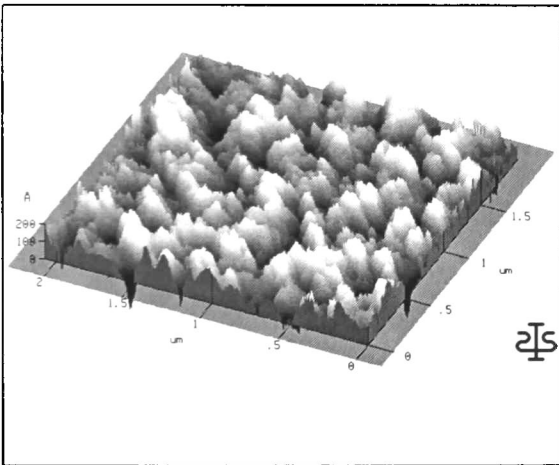
| Muestra | Área de la imagen (μm) | Pico a valle (nm) | RMS (nm) | Promedio (nm) |
|------------------------------|-------------------------------------|-------------------|----------|---------------|
| I D ₂ (1 sol) | 2x2 | 34.08 | 4.18 | 3.3 |
| II D ₂ (2 soles) | | 48.90 | 5.48 | 4.34 |
| III D ₂ (3 soles) | | 46.66 | 3.91 | 2.75 |

RMS: Root Mean Square.

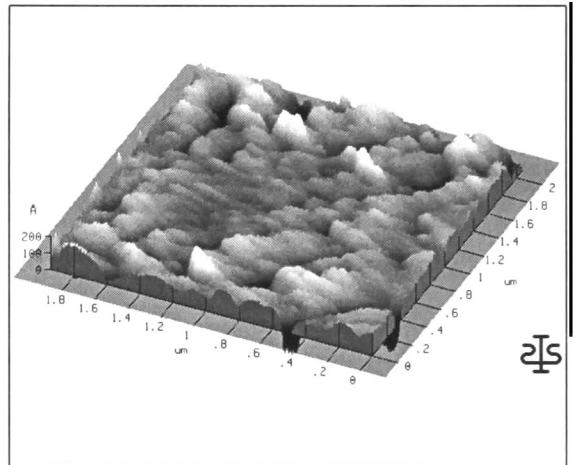
Las mediciones de reflexión de las muestras representativas pueden ser vistas en la figura 5.45, además de la medición hecha a la muestra I D₁ (intensidad de luz de un sol, una hora de depósito). Se anexó esta última muestra a la figura para mostrar cómo debiera ser el comportamiento del PbS en dicha medición. Toda la serie I D fue la que presentó tal comportamiento, debido a que las muestras respectivas fueron las más delgadas (ver figura 5.48). Se obtuvo desde un 8% de reflexión a la longitud de onda de 240 nm para las muestras I D₂ y III D₂ hasta un 34% de reflexión a la longitud de onda de 840 nm para la muestra II D₂. También se podrá observar que la muestra I D₁ presentó un 21% de reflexión a la longitud de onda de 240 nm y un 55% a la longitud de onda de 840 nm.



(a)

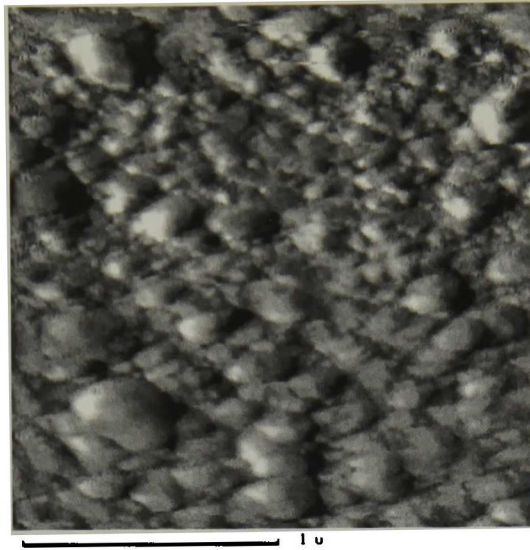


(b)

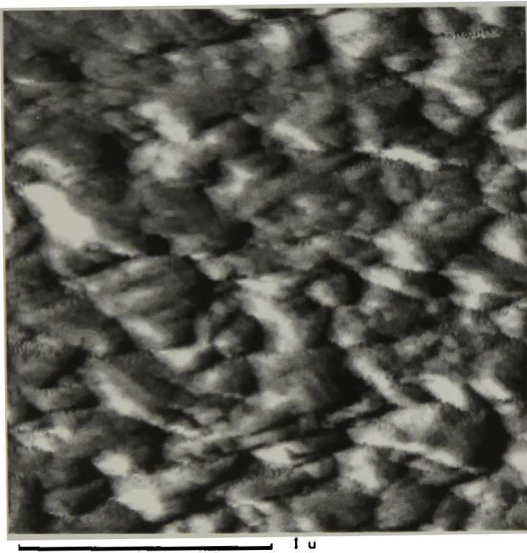


(c)

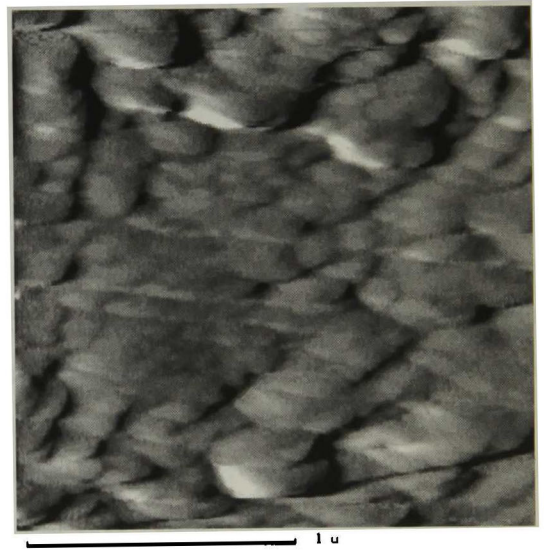
Figura 5.43 Imágenes de MFA tridimensionales de las películas de PbS, sobre un área de $2 \times 2 \mu\text{m}$, preparadas durante dos horas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. (a) expuesta a una intensidad de un sol de luz, (b) expuesta a dos soles, (c) expuesta a tres soles.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.44 Imágenes bidimensionales, en un área de $2 \times 2 \mu\text{m}$, de las películas de PbS crecidas durante dos horas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz. (a) expuesta a una intensidad de un sol de luz, (b) expuesta a dos soles, (c) expuesta a tres soles.

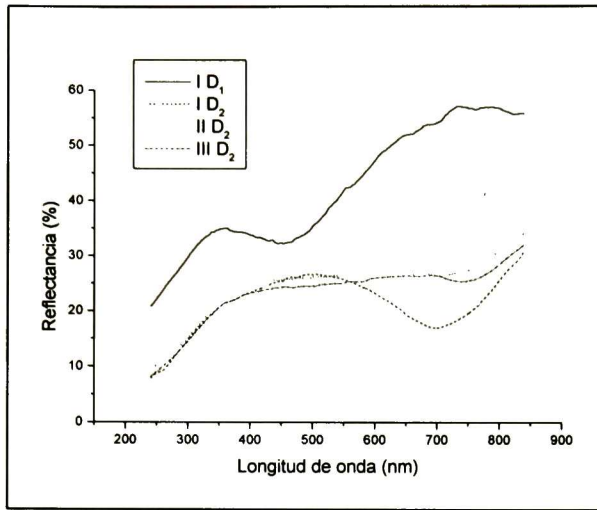


Figura 5.45 Espectros de reflexión experimental para las películas de PbS representativas y de la muestra I D₁, crecidas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz.

En la figura 5.46 podemos observar las mediciones de transmisión de las muestras representativas, excepto la muestra I D₁, y pudimos ver que la muestra I D₂ fue opaca a longitudes de onda menores a 450 nm, mientras que la muestra II D₂ lo fue a longitudes de onda menores a 650 nm y la muestra III D₂ lo fue a longitudes de onda menores a 700 nm. Así mismo, presentaron hasta un 40% de transmisión a longitudes de onda mayores (muestra I D₂).

En la figura 5.47 son presentadas las mediciones de transmisión para las muestras de la serie I D. Se observó que las tres muestras fueron opacas a longitudes de onda menores a 400 nm, y que presentaron hasta un 36% de transmisión a longitudes de onda mayores. Comparando con las muestras representativas de la figura 5.47, notamos que las películas preparadas expuestas a intensidades de luz de 2 y 3 soles resultaron bastante opacas en el rango de longitudes de onda del espectro visible. Esto pudo ser debido a la capa superficial lechosa no identificada observada en las mismas, que al principio del subtema fue comentado.

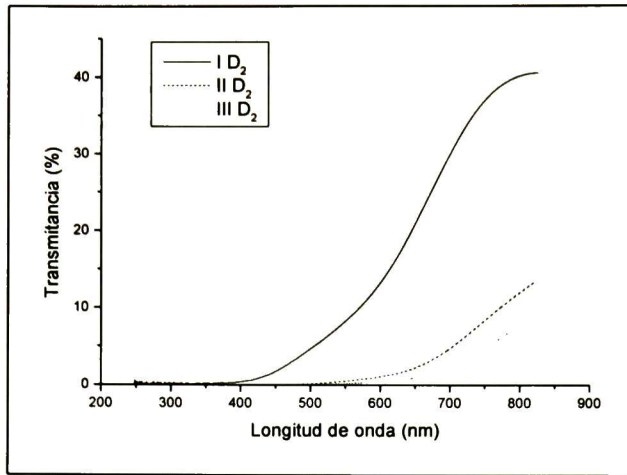


Figura 5.46 Espectros de transmisión experimental para las películas de PbS representativas crecidas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz.

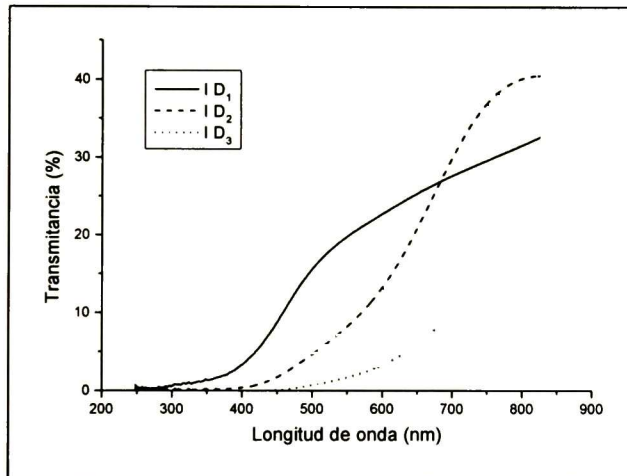


Figura 5.47 Espectros de transmisión experimental para las películas de PbS de la serie I D crecidas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz.

Los espesores de las películas de las tres series desarrolladas, así como los de las series I A y III A sintetizadas mediante el *Efecto de la Temperatura* (30°C y 20°C, respectivamente), son presentados en la figura 5.48. En ella se pudo observar que las películas crecidas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz resultaron bastante gruesas, en comparación con las películas crecidas mediante el *Efecto de la Temperatura*. Dicho espesor fue aumentando a medida que aumentamos la intensidad de la luz desde uno a tres soles, y de igual forma lo fue a medida que aumentamos el tiempo

de depósito de las películas dentro de una misma intensidad de luz dada. De acuerdo con P. K. Nair y cols. [3], un grosor de 100 nm es suficiente para dar a una película delgada de PbS la aplicación de control solar, aunque también I. Pop y cols. [5] han reportado un grosor de película de PbS de 21-62 nm para la misma aplicación. Por lo tanto, las muestras de las series preparadas, que podrían considerarse para tal fin, serían la III D₁, III D₂ y la III D₃, cuyos espesores son menores a 100 nm.

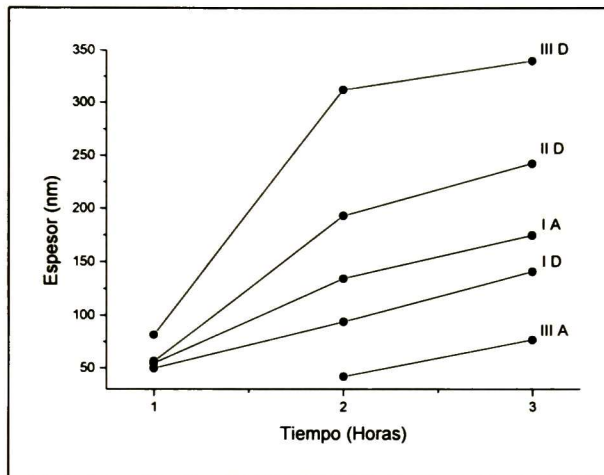


Figura 5.48 Espesores de las películas de las tres series desarrolladas y de las series I A y III A sintetizadas mediante el *Efecto de la Temperatura* (30°C y 20°C, respectivamente).

Hay que considerar que la mezcla de reacción, donde se dio el depósito de las películas en el presente efecto, se calentó gradualmente durante el tiempo de depósito de las mismas. Tenemos que la mezcla de reacción de la serie I D al final del tiempo de depósito llegó a los 30°C aproximadamente, mientras que la mezcla de reacción de la serie II D alcanzó los 36°C, y la de la serie III D los 40°C. Entonces se puede decir que las películas de PbS obtenidas son el resultado del estudio de dos efectos a la vez: de la Temperatura y de la Exposición a la Luz. Pero como ya se expusieron los resultados del estudio del *Efecto de la Temperatura* y se vieron los espesores de las películas obtenidas, pudimos restar este efecto a las muestras obtenidas en el presente estudio y aún así obtuvimos películas de PbS bastante gruesas. P. K. Nair y cols. mencionan en su trabajo [4] que el aumento en la velocidad de depósito observado bajo la luz del sol o de otras fuentes de iluminación, es un efecto acumulativo del aumento de la temperatura del

baño debida a la conversión fototérmica, y a la deposición fotoactivada sobre la película de PbS.

De igual forma, las rugosidades de todas las películas preparadas en las tres series del presente efecto son expuestas en la figura 5.49. Se observó que dichas películas presentaron aproximadamente los mismos valores que las de las películas caracterizadas mediante el *Efecto de la Temperatura*. Nada más la muestra I D₃ presentó una rugosidad elevada de 32.5 nm. Las tres muestras sintetizadas por una hora presentaron una rugosidad muy baja, mientras que las muestras preparadas por dos horas obtuvieron rugosidades del orden de los 22 nm, y el mismo caso fue para las muestras crecidas por tres horas, excepto la muestra I D₃.

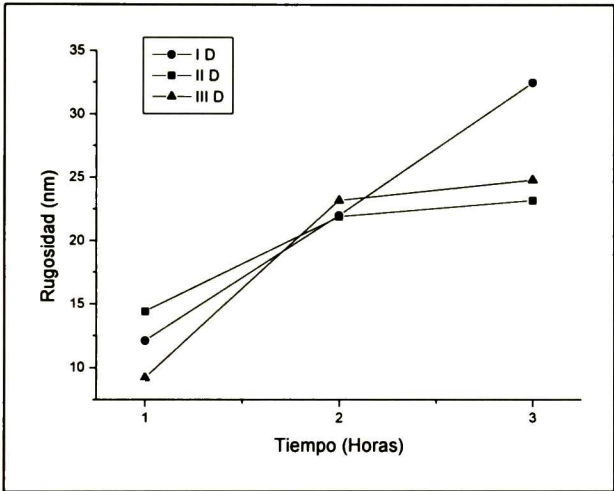


Figura 5.49 Rugosidades de todas las películas preparadas en las tres series mediante el Efecto de la Exposición a la Luz.

Los espectros de la función dieléctrica compleja en función de la energía son presentados en las figuras 5.50 y 5.51. Como ya se mencionó, las tres muestras fueron crecidas por un tiempo de dos horas.

Se pudo observar que los espectros de las tres muestras medidas resultaron un poco corridas hacia valores elevados de la energía con respecto a los patrones proporcionados por la literatura [17, 41], y tales valores fueron aproximadamente de 3.5 eV para la E_2 y de 2.3 eV para la E_1 . Además, las transiciones E_1 y E_2 , tanto de la parte real como de la parte imaginaria, de las tres muestras, resultaron muy débiles en comparación con la referencia de PbS ya mencionada. Esto se puede deber a la

formación de la capa superficial, no identificada, mencionada al principio del subtema, que produce bajos valores en los espectros de Reflexión.

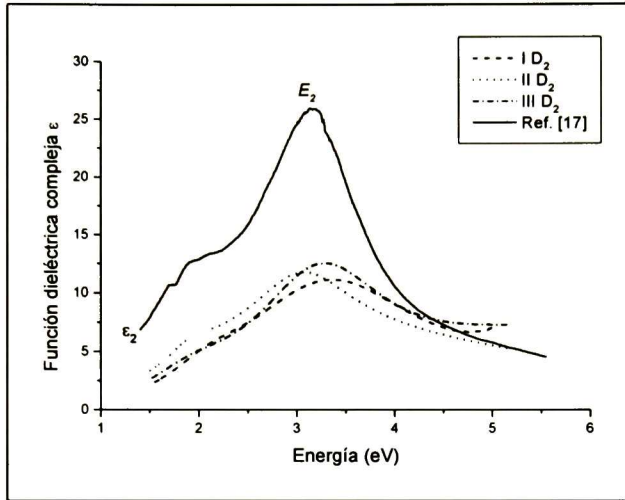


Figura 5.50 Espectros de la función dieléctrica ϵ_2 (parte imaginaria), como función de la energía, de las muestras representativas de PbS, crecidas durante dos horas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz.

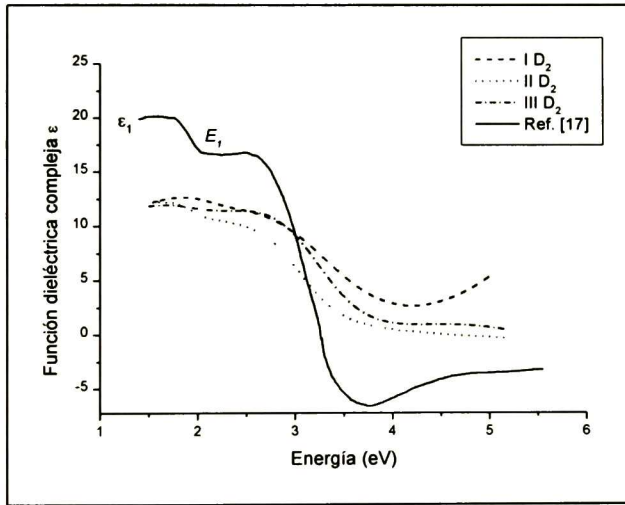


Figura 5.51 Espectros de la función dieléctrica ϵ_1 (parte real), como función de la energía, de las muestras representativas de PbS, crecidas durante dos horas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz.

Los parámetros de la amplitud (C) y el ancho medio (γ) de los puntos críticos correspondientes a estas energías son presentados en la tabla 5.9.

Tabla 5.9 Parámetros de Puntos Críticos para las muestras de PbS, crecidas mediante el Efecto de la Exposición a la Luz por dos horas, ajustadas con el modelo de Tauc-Lorentz.

| Muestra | E_1 (eV) | C | γ | E_2 (eV) | C | γ | E_3 (eV) | C | γ |
|---------------------------------|---------------|-------|----------|---------------|--------|----------|---------------|-------|----------|
| I D ₂ (1 sol) | 2.125 | 2.225 | 0.907 | 3.488 | 11.108 | 2.424 | 5.835 | 0.754 | 10.046 |
| II D ₂ (2 soles) | 1.930 | 1.570 | 0.495 | 3.096 | 5.988 | 1.264 | 4.061 | 8.120 | 16.765 |
| III D ₂ (3 soles) | 1.978 | 2.726 | 1.186 | 3.327 | 8.834 | 1.695 | 5.823 | 3.605 | 11.853 |
| Cristal de PbS [17] | 1.94 | 3.1 | 0.45 | 3.14 | 9.7 | 0.41 | 5.27 | 2.2 | 0.70 |

E_1, E_2, E_3 son valores de energías en Puntos Críticos
C es la amplitud del pico de energía
 γ es el ancho medio del pico de energía.

5.5 Mediciones Eléctricas

En el capítulo 4 de *Técnicas de Caracterización* se mencionó cómo se obtuvo el promedio de las mediciones de las impedancias a las muestras de PbS. Dicho promedio final se presenta en la figura 5.52 y corresponde a la muestra E₂, donde la línea punteada representa los datos experimentales y la línea continua el ajuste hecho a las mismas. La gráfica consiste básicamente de dos semicírculos, donde uno de ellos es asociado con los granos y el otro con las fronteras de grano. En esta misma, los datos son procedentes del circuito equivalente mostrado en la figura 4.11, donde un circuito representa al interior del grano y el otro a la frontera de grano, y las flechas indican el centro de cada círculo con su frecuencia correspondiente, siendo de 541 kHz para uno de ellos y de 64.4 kHz para el otro. Como se puede apreciar, el ajuste realizado fue bastante bueno.

Los valores de fracción volumétrica de la frontera de grano, resistividades del interior del grano y de la frontera de grano, así como la razón grosor de la frontera de grano sobre el tamaño del interior del grano, son presentados en la tabla 5.10. C. Nascu y cols. [20] reportaron que los cristalitas que están conformando la película de PbS son de aproximadamente 0.1 a 1 μm , y el ancho de la frontera de grano es de

aproximadamente 5 a 20 Å. Por lo tanto, la razón grosor de la frontera de grano sobre el tamaño del interior de grano, d/D , es 0.02.

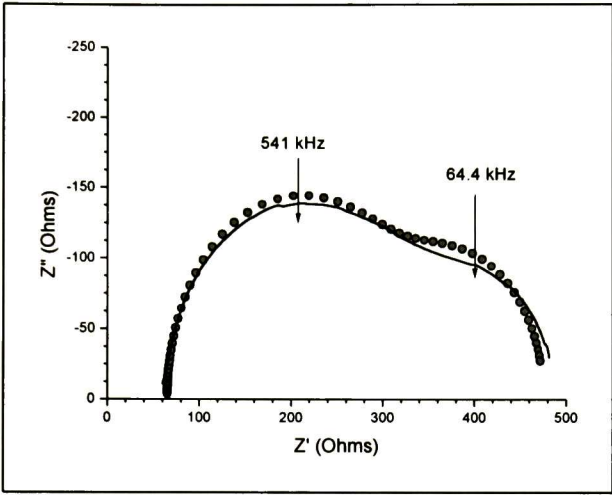


Figura 5.52 Espectro de impedancias de una película policristalina de PbS. La línea punteada representa los datos experimentales mientras que la línea continua el mejor ajuste a la respuesta de la frecuencia del circuito equivalente [39].

Tabla 5.10 Valores de fracción volumétrica de la frontera de grano, resistividades del interior del grano y de la frontera de grano, y de la razón grosor de la frontera de grano sobre el tamaño del interior de grano, para una película de PbS sobre un sustrato con recubrimiento conductor de ITO.

| X_{gb} (%) | ρ_{gi} (Ω -cm) | ρ_{gb} (Ω -cm) | d/D |
|--------------|-----------------------------|-----------------------------|-------|
| 13.5 | 6.44×10^4 | 7.1×10^5 | 0.045 |

Los interiores del grano tienen una resistividad de $6.44 \times 10^4 \Omega$ -cm, y podemos observar que la frontera de grano es aproximadamente diez veces este valor. Otros resultados publicados informan resistividades para el PbS de $10^5 - 10^6 \Omega$ -cm [2] para películas intrínsecas, y de $0.8 - 1.0 \Omega$ -cm [21] para el caso de películas p-dopadas. Los valores de fracción volumétrica de la frontera de grano (13.5%) y de la razón d/D (0.045), comparados con los respectivos de unas películas de CdS [39] (3.6% y 0.0012 respectivamente), nos indican que el PbS no está tan compactado.

Ya se mencionó que en la figura 5.7 (b) se puede visualizar la presencia de cristalitas en un determinado agregado de la película de PbS. Comparando con los agregados de la película de CdS mostrados en [39], los cuales presentan un compactamiento definido de los agregados, se puede corroborar que la película de PbS presenta una estructura menos compacta.

6

CONCLUSIONES

Se logró el depósito de las películas de PbS en los cuatro efectos estudiados, que fueron: Efecto de la Temperatura (ET), Efecto de la Exposición al Campo Magnético (ECM), Efecto de la Adición de Buffer a la Mezcla de Reacción (EB), y Efecto de la Exposición a la Luz (EL).

- **ET.** Se logró el depósito de las películas de PbS a las temperaturas de mezcla de reacción de 10, 15, 20, 25 y 30°C.
- **ECM.** Se logró el depósito de las películas de PbS con exposición a 5.6, 8.14 y 10.5 Kgauss de intensidad de campo magnético, en posición normal y paralela al campo.
- **EB.** Se logró el depósito de las películas de PbS con adición de 10 y 20 ml de buffer pH 10 a la mezcla de reacción mediante sustracción de agua deionizada del c.b.p. en los volúmenes mencionados de buffer, y complementación con el mismo.
- **EL.** Se logró el depósito de las películas de PbS con exposición a 1, 2 y 3 soles de intensidad de luz blanca artificial.

Por lo tanto, el método de depósito químico sí fue efectivo para los cuatro efectos estudiados.

Los patrones de difracción de rayos X de las películas medidas en los cuatro efectos estudiados nos comprueban que lo que se está depositando sobre los sustratos de vidrio son películas policristalinas de PbS con estructura cúbica, ya que los picos de difracción obtenidos corresponden a este compuesto.

Con respecto a los patrones de DRX de las películas de PbS representativas que fueron estudiadas, tenemos que:

- **ET.** Los distintos patrones de DRX de las muestras representativas nos revelan cómo evoluciona la misma estructura del PbS con respecto al aumento de la temperatura, porque se puede apreciar en los patrones de las muestras que a mayor temperatura de la mezcla de reacción mayor intensidad de los picos de difracción. El aumento de la temperatura de la mezcla de reacción implica, por lo tanto, una mejor cristalinidad del PbS.
- **ECM.** Los distintos patrones de DRX de las muestras representativas nos demuestran cómo va disminuyendo la intensidad del pico de difracción con orientación preferencial a medida que aumentamos la intensidad del campo magnético. El aumento de la intensidad del campo magnético implica, por lo tanto, una disminución de la cristalinidad del PbS.
- **EB.** Los distintos patrones de DRX de las muestras representativas nos revelan cómo aumenta la intensidad de los picos de difracción con orientación preferencial con respecto al aumento del tiempo de depósito de las películas en la mezcla de reacción que contiene 20 ml de buffer pH 10. Por otro lado, la incorporación de 10 ml de buffer pH 10 a la mezcla de reacción y con un tiempo de depósito de las películas de tres horas nos demuestra que aumenta la intensidad de los picos de difracción con orientación preferencial. Por lo tanto, la incorporación de buffer pH 10 a la mezcla de reacción implica una mejor cristalinidad del PbS, más que sin agregar buffer a la misma mezcla.
- **EL.** Los distintos patrones de DRX de las muestras representativas nos muestran cómo aumenta el doble la intensidad de los picos de difracción con orientación preferencial a medida que aumentamos la intensidad de la luz, de uno a tres soles. Además, la aparición de picos de difracción característicos del PbS de menor intensidad nos revelan cómo evoluciona la estructura del mismo. El aumento de la intensidad de la luz blanca artificial implica, por lo tanto, una mayor cristalinidad del PbS.

Los mismos patrones de difracción nos proporcionan las constantes de red de las distintas muestras en los cuatro efectos estudiados, las cuales:

- **ET.** Son muy semejantes al valor reportado, por lo cual se deduce que la estructura cristalina de las películas de PbS no muestra alguna alteración con las temperaturas consideradas.
- **ECM.** Son muy semejantes entre las películas crecidas en posición normal como paralelo en una intensidad dada de campo, y un poco mayores con respecto al valor reportado para monocristales. Por lo cual, se deduce que la estructura cristalina de las películas de PbS se expande al ser sintetizada en presencia del campo magnético.
- **EB.** Son mayores con respecto al valor reportado. Por lo tanto, se deduce que la estructura cristalina de las películas de PbS se expande sobre el substrato de vidrio al ser sintetizadas en una mezcla de reacción que contiene 20 ml de buffer pH 10.
- **EL.** Son mayores con respecto al valor bibliográfico, por cual se deduce que la estructura cristalina de las películas de PbS se expande al ser sintetizadas expuestas a la luz blanca artificial.

El análisis de los patrones de difracción de rayos X de las muestras analizadas en los cuatro efectos estudiados nos indica también que el tamaño de grano:

- **ET.** Aumenta a medida que aumentamos la temperatura de depósito, más sin embargo, no afecta la constante de red.
- **ECM.** Es mayor en las películas de PbS crecidas expuestas a una intensidad de campo magnético de 5.6 Kgauss y disminuye a medida que aumentamos la intensidad del mismo.
- **EB.** Aumenta a medida que aumentamos el tiempo de depósito de las películas de PbS que son sintetizadas en una mezcla de reacción que contiene 20 ml de buffer pH 10.
- **EL.** Aumenta a medida que aumentamos la intensidad de la luz blanca artificial.

Las imágenes de MFA nos confirman, por un lado, que las películas delgadas de PbS estudiadas en los cuatro efectos son policristalinas, y por otro, que:

- **ET.** Los agregados que conforman a dichas películas van aumentando de tamaño a medida que se aumenta la temperatura. De igual forma, que los mismos agregados están conformados por cristalitos, es decir, que tienen estructura determinada.
- **ECM.** El depósito de los agregados de las películas sobre los substratos de vidrio es alineándose entre sí, y no aleatoria como en los otros tres efectos.
- **EB.** La superficie de las películas presentan determinados surcos por entre los agregados de cristales, los cuales son rectos y se cruzan entre sí.
- **EL.** Los agregados que conforman a las películas se van alargando a medida que aumenta la intensidad de la luz, hasta llegar a aplanarse.

Se lograron obtener las constantes ópticas de las películas medidas a partir de la Espectroscopía de Reflexión y Transmisión, y a partir de éstas se pudieron construir las funciones dieléctricas complejas ϵ_1 y ϵ_2 de las mismas, la cuales nos demuestran que las transiciones interbanda E_1 y E_2 de todas las películas de PbS medidas en los cuatro estudios realizados son más anchas comparadas con las de la referencia de PbS.

Con respecto al espesor de las muestras de PbS, estudiadas en los cuatro efectos, tenemos que:

- **ET.** Aumenta a medida que aumentamos la temperatura de la mezcla de reacción desde 10 hasta 30°C.
- **ECM.** Es mayor para las muestras crecidas expuestas a una intensidad de campo magnético de 5.6 Kgauss tanto en posición normal como paralela al campo.
- **EB.** Es mayor con respecto a las películas crecidas a la misma temperatura de la mezcla de reacción sin adición de buffer, y este espesor aumenta en forma proporcional al tiempo de depósito en la misma mezcla con buffer.
- **EL.** Aumenta conforme incrementamos la intensidad de la luz blanca artificial, y también conforme aumenta el tiempo de depósito a una intensidad de luz dada.

Los valores de rugosidad obtenidos en las muestras estudiadas en los cuatro efectos nos dicen que:

- **ET.** El aumento en el espesor de las películas no afecta la superficie topológica de las mismas, ya que las rugosidades obtenidas se mantienen invariantes en aproximadamente 25 nm conforme aumenta la temperatura de la mezcla de reacción, desde 10 hasta 30°C.
- **ECM.** El aumento de la intensidad del campo magnético, desde 5.6 hasta 10.5 Kgauss de intensidad, tanto en las películas crecidas en posición normal como paralela al campo, ocasiona un aumento considerable en la rugosidad.
- **EB.** El aumento en el tiempo de depósito de las películas ocasiona un aumento en la rugosidad.
- **EL.** El aumento tanto en la intensidad de luz de 1 a 3 soles, y también del tiempo de depósito en una sola intensidad, conduce a un aumento en la rugosidad de las películas.

Se pudo aplicar la Espectroscopía de Impedancia a Baja Frecuencia a las películas de PbS, sintetizadas por depósito químico, para obtener las resistividades del interior de los granos y de las fronteras de grano, además de la fracción volumétrica de la frontera de grano.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Orozco-Terán R. A., Sotelo-Lerma M., Ramirez-Bon R., Quevedo-López M. A., Mendoza-González O. and Zelaya-Ángel O. 1999. Pbs-Cds bilayers prepared by the chemical deposition technique at different reaction temperatures. *Thin Solid Films*, **000**; 1-4.
- [2] Gadave K. M., Jodgudri S. A. and Lokhande C. D. 1994. Chemical deposition of PbS from an acidic bath. *Thin Solid Films*, **245**; 7-9.
- [3] Nair P. K., Nair M. T. S., Fernandez A. and Ocampo M. 1989. Prospects of chemically deposited metal chalcogenide thin films for solar control applications. *Journal Phys. D: Appl Phys.*, **22**; 829-836.
- [4] Nair P. K., Garcia V. M., Hernandez A. B. and Nair M. T. S. 1991. Photoaccelerated chemical deposition of PbS thin films: novel applications in decorative coatings and imaging techniques. *Journal Phys. D: Appl. Phys.*, **24**; 1466-1472.
- [5] Pop I., Nascu C., Ionescu V., Indrea E. and Bratu I. 1997. Structural and optical properties of PbS thin films obtained by chemical deposition. *Thin Solid Films*, **307**; 240-244.
- [6] Najdoski M., Mincera-Sukanova B., Drake A., Grozdanov I. and Chunnillall C. J. 1995. Optical properties of thin solid films of lead sulfide. *Journal of Molecular Structure*, **349**; 85-88.
- [7] Valenzuela Jáuregui J. J. 1998. Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas Semiconductoras de PbS Mediante la Técnica de Depósito Químico, Variando Parámetros de Tiempo y Temperatura. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora, México. Tesis profesional.
- [8] Ortuño López M. B. 2000. Estudio de recubrimientos preparados por el método de Baño Químico en un sistema de tiourea con iones de Cd^{++} , Cd^{++}/Cu^{++} y Cd^{++}/Pb^{++} . Centro de Investigación y de Estudios Avanzados Unidad Querétaro. Querétaro, Querétaro, México. Tesis de maestría.
- [9] Kittel Ch. 1996. Introduction to Solid State Physics. 7ª ed. Ed. Wiley. U. S. A.
- [10] Tauc J. c1974. Amorphous and Liquid Semiconductors. Ed. Garden City Press. Gran Bretaña.
- [11] Tyagi M. S. 1991. Introduction to semiconductor Materials and Devices. Ed. Wiley. Singapore.

- [12] McKelvey J. P. 1989. Física del Estado Sólido y de Semiconductores. Ed. LIMUSA. México, D.F.
- [13] Tiwari S. 1992. Compound Semiconductor Device Physics. Ed. Academic Press. U. S. A.
- [14] Ayala Arias M. T. I. 1997. Desarrollo de Películas Fotosensitivas de CdS y CdSe por la Técnica de Depósito Químico. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Tesis profesional.
- [15] Smith R. A. 1959. Semiconductors. Ed. Cambridge University Press. England.
- [16] Grigoriev I. S. and Meilikhov E. Z. 1997. Handbook of Physical Quantities. Ed. CRC Press. Moscú, Rusia.
- [17] Kanazawa H. and Adachi S. 1998. Optical properties of PbS. *Journal of Applied Physics*, Vol. **83**, No. 11; 5997-6001.
- [18] Lide D. R. 1993. Handbook of Chemistry and Physics. Ed. CRC Press. U. S. A.
- [19] Pankove J. I. 1971. Optical Processes in Semiconductors. Ed. Dover Publications. New York, U. S. A.
- [20] Nasco C., Vomir V., Pop I., Ionescu V. and Grecu R. 1996. The study of lead sulphide films. VI. Influence of oxidants on the chemically deposited PbS thin films. *Materials Science and Engineering B*, **41**; 235-240.
- [21] Fainer N. I., Kosinova M. L., Romyantsev Yu. M., Salman E. G. and Kuznetsov F. A. 1996. Growth of PbS and CdS thin films by low-pressure chemical vapour deposition using dithiocarbamates. *Thin Solid Films*, **280**; 16-19.
- [22] Nair P. K. and Nair M. T. S. 1990. PbS solar control coatings: safety, cost and optimisation. *Journal Phys. D: Appl. Phys.*, **23**; 150-155.
- [23] Solymar L. and Walsh D. 1999. Electrical Properties of Materials. 6^a ed. Ed. Oxford. New York, U. S. A.
- [24] Quevedo López M. A. 1998. Estudio de Propiedades Fotocrómicas y Termocrómicas de Películas de MoO₃ y WO₃ Evaporadas Sobre Substratos de Vidrio y de CdS. Instituto Tecnológico de Saltillo. Saltillo, Coahuila, México. Tesis de maestría.
- [25] Garcia V. M., Nair M. T. S. and Nair P. K. 1991. Optical properties of PbS-Cu_xS and Bi₂S₃-Cu_xS thin films with reference to solar control and solar absorber applications. *Solar Energy Materials*, **23**; 47-59.

- [26] Vigil O., Rodriguez Y., Zelaya-Angel O., Vazquez-Lopez C., Morales-Acevedo A. and Vazquez-Luna J. G. 1998. Properties of CdS thin films chemically deposited in the presence of a magnetic field. *Thin Solid Films*, **322**; 329-333.
- [27] Skoog D. A. y Leary J. J. 1995. Análisis Instrumental. 4ª ed. Ed. McGraw-Hill. México, D.F.
- [28] Cullity B. D. c1978. Elements of X-Ray Diffraction. 2ª ed. Ed. Addison-Wesley. U. S. A.
- [29] Sands D. E. c1975. Introduction to Crystallography. Ed. Dover. U. S. A.
- [30] Chang R. 1996. Química 4ª ed. Ed. McGraw-Hill. México, D.F.
- [31] DiCardo N. I. 1994. Nanoscale Characterization of Surfaces and Interfaces. Ed. VCH Rep. Fed. Alemania.
- [32] Woodruff D. P. and Delchar T. A. 1999. Modern Techniques of Surface Science. Ed. Cambridge University Press. Reino Unido.
- [33] Tompkins H. G. c1999. Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry. A user's guide. Ed. John Wiley & Sons. U. S. A.
- [34] Alonso M. y Finn E. 1998. FÍSICA Volumen II: Campos y Ondas. Ed. Adison Wesley Longman. México, D. F.
- [35] Mendoza-Galván, A. Modelos Para la Caracterización Óptica de Materiales. Enviado a publicación.
- [36] Film Tek™. c1994-1999. Operations Manual. Scientific Computing International.
- [37] Jellison Jr G. E. and Modine F. A. 1996. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Appl. Phys. Lett.*, **69** (3); 371-373. Erratum [Appl. Phys. Lett. 69, 371 (1996)]: *Appl. Phys. Lett.*, **69** (14); 2137.
- [38] Macdonald I. 1987. Impedance Spectroscopy. Ed. J. Wiley & Sons. New York, U.S.A.
- [39] Ortuño-López M. B., Valenzuela-Jáuregui J. J., Ramírez-Bon R., Prokhorov E. and González.Hernández J. Impedance Spectroscopy Studies on Chemically Deposited CdS and PbS Polycrystalline Films. Enviado a publicación.

[40] Nasu H., Yamada H., Matsuoka J. and Kamiya K. 1995. Preparation of PbS microcrystal-doped SiO₂ glass thin films by the RF-sputtering method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **183**; 290-296.

[41] Kanazawa H. and Adachi S. 1998. Spectroellipsometry and electroreflectance of PbS. *Journal of Applied Physics*, Vol. **84**, No. 9; 5342-5344.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE LA SRITA. JEANETT JUDITH VALENZUELA JÁUREGUI: *“Estudio de Películas de PbS Depositadas Por Baño Químico Bajo Diferentes Condiciones de Temperatura, Exposición a un Campo Magnético, Adición de Buffer y Exposición a la Luz”*. FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIEZ DÍAS DEL MES DE NOVIEMBRE DE DOS MIL.

DR. RAFAEL RAMÍREZ BON

DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN

DR. GERARDO TORRES DELGADO

DR. FRANCISCO J. ESPINOZA BELTRÁN



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000003797