

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**Propiedades ópticas y de transporte de carga en películas de ZnS
Impurificadas con cloruros de Yb y Er**

Tesis que presenta

Aarón Hernán Barajas Aguilar

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Director de Tesis: Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval.

CLASIF.. CO 00 243
ADQUIR. CO-258
FECHA: 19-October-2015
PROCED. JON-2015
\$

ID: 2243'6-'00'

Agradecimientos profesionales.

Primeramente quisiera agradecer a CONACYT por haberme otorgado la beca a través de la cual tuve los recursos para cursar la maestría.

Un agradecimiento especial para el Dr. Sergio Jiménez por haberme dado la oportunidad de integrarme a su grupo de trabajo, y por guiarme en el proyecto de tesis.

A los doctores Gerardo Torres y Martín Yáñez por aceptar ser mis sinodales y por sus comentarios del trabajo de tesis.

Al Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo por todo el apoyo técnico brindado.

Al Q. A. Martín Adelaido Hernández Landaverde, a la Q.A. Cyntia Ivett Zúñiga Romero y al M.C. Joaquín Márquez Marín por las facilidades brindadas para el uso de los equipos de laboratorio.

Agradecimientos personales.

A mi familia, especialmente a mis padres y hermanos por el apoyo y cariño incondicional que siempre me han dado.

A mis compañeros de maestría y otros amigos del Cinvestav, muchas gracias por todas las experiencias vividas en éste tiempo, se les quiere y estima.

A mi familia y amigos.

Índice general

1. Introducción.	1
2. Antecedentes.	5
2.1. Sulfuro de Zinc.	5
2.1.1. Propiedades fundamentales del ZnS.	5
2.2. Conversión Espectral.	7
2.2.1. Conversión Ascendente.	8
2.2.2. Iones lantanoides como convertidores espectrales para celdas solares.	9
2.2.3. Conversión ascendente en el par Er^{3+} - Yb^{3+}	11
2.3. Capa ventana para celdas solares de heterounión.	12
2.4. Erosión Catódica (Sputtering).	13
2.5. Motivación.	14
3. Objetivos.	19
3.1. Objetivos Generales.	19
3.2. Objetivos Específicos	19
3.3. Metas.	20
4. Técnicas de caracterización.	21
4.1. Difracción de Rayos X.	21
4.1.1. Generación de Rayos X.	21
4.1.2. Ley de Bragg.	22
4.2. Perfilometría.	24

4.3. Espectroscopía de rayos X por dispersión de longitudes de onda (WDS).	24
4.4. Espectroscopía Raman.	25
4.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia.	27
4.6. Espectroscopía de Reflectancia y Transmitancia UV-Visible.	27
4.7. Método de las cuatro puntas.	29
4.8. Efecto Hall.	30
4.9. Experimento de la punta caliente.	33
5. Experimentación.	37
5.1. Adaptación del equipo para crecimientos con temperatura.	37
5.2. Limpieza de Sustratos.	39
5.3. Parte I.	39
5.3.1. Preparación de blancos.	39
5.3.2. Crecimiento de películas delgadas.	39
5.4. Parte II.	40
5.4.1. Elaboración de Blancos.	40
5.4.2. Crecimiento de las películas.	40
6. Resultados.	41
6.1. Parte I.	41
6.1.1. Películas obtenidas.	41
6.1.2. WDS a películas hechas a temperatura ambiente.	41
6.1.3. Perfilometría.	43
6.1.4. Difracción de Rayos X.	43
6.1.5. Microespectroscopía Raman.	45
6.1.6. Espectroscopía de Fotoluminiscencia.	45
6.1.7. Reflectancia y Transmitancia.	48
6.1.8. Propiedades eléctricas.	49
6.2. Parte II. Películas impurificadas con cloruros de Yb y Er.	50
6.2.1. Películas obtenidas.	50

<i>Índice general</i>	v
6.2.2. Perfilometría.	51
6.2.3. Difracción de Rayos X.	52
6.2.4. Microespectroscopía Raman.	55
6.2.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia ($\lambda_{laser} = 980 \text{ nm}$).	56
6.2.6. Espectroscopía de Fotoluminiscencia ($\lambda_{laser} = 488 \text{ nm}$).	57
6.2.7. Propiedades eléctricas.	59
6.2.8. Reflectancia y Transmitancia (250-850 nm).	64
6.2.9. Transmitancia (200-2750 nm).	68
7. Conclusiones.	75

Resumen.

Se elaboraron películas estequiométricas de ZnS por erosión catódica de radiofrecuencia. El blanco a partir del cual se crecieron dichas muestras fue fabricado por prensado de polvos de ZnS y S. El porcentaje de ZnS y S de dicho blanco, fue usado después para agregar impurificantes (cloruros de Yb y Er) en distintas concentraciones y elaborar películas dopadas. Las muestras fueron crecidas sobre sustratos de vidrio Corning a diferentes temperaturas (T.A, 200, 300 y 400°C). Los blancos impurificados fueron hechos por prensado de polvos de ZnS, S, YbCl₃ y/o ErCl₃. Las concentraciones de impurificantes agregadas en los blancos fueron: 2.5 y 5% at. de ErCl₃, 2.5 y 5% at. de ErCl₃, y 5% at. de ErCl₃+5% at. de YbCl₃. Las propiedades estructurales de las películas fueron determinadas por difracción de rayos X. La caracterización óptica fue llevada a cabo mediante espectroscopía Raman, espectroscopía de fotoluminiscencia ($\lambda_{laser}=980$ nm y $\lambda_{laser}=488$ nm), mediciones de reflectancia y transmitancia en el rango UV-Vis ($\lambda=250-850$ nm), así como mediciones de transmitancia en el rango UV-Vis-NIR ($\lambda=200-2750$ nm). Las propiedades eléctricas de las películas se obtuvieron mediante mediciones de Efecto Hall, cuatro puntas y punta caliente. Para las películas impurificadas su cristalinidad disminuyó con la concentración de dopantes, a su vez, resultaron ser menos transparentes que las muestras sin dopar. Por otra parte, hubo una mejoría en la conductividad de las muestras, ya que (para la película más conductiva) se redujo la resistividad en siete órdenes de magnitud respecto a las películas sin impurificar.

Abstract.

Stoichiometric films of ZnS were made by RF Magnetron Sputtering. The target from which the samples were grown, was made by pressing ZnS and S powders. The percent of ZnS and S of that target, was used later to add dopants (Yb and Er chlorides) in different concentrations to elaborate doped films. The samples were deposited on Corning glass substrates at different temperatures (R.T, 200, 300 and 400°C). The doped targets were made by pressing ZnS, S, YbCl₃ and/or ErCl₃. The concentrations of dopants in the targets were: 2.5 and 5 % at. of ErCl₃, 2.5 and 5 % at. of ErCl₃, and 5 % at. of ErCl₃+5 % at. of YbCl₃. The structural properties of the films were determined by X-ray diffraction. The optical characterization was carried out by Raman spectroscopy, photoluminescence spectroscopy ($\lambda_{laser}=980$ nm y $\lambda_{laser}=488$ nm), transmittance and reflectance in the UV-Vis range ($\lambda =250-850$ nm), and transmittance in the UV-Vis-NIR ($\lambda=200-2750$ nm). The electrical properties of the films were obtained through Hall Effect, four point probe and hot point probe measurements. For the doped samples their crystallinity decreased with the dopant concentration, and also resulted less transparent than the undoped films. On the other hand, there was an improvement of the conductivity of the samples, since (for the most conductive film) the resistivity was reduced in seven orders of magnitude with respect to the undoped ones.

Capítulo 1

Introducción.

En años recientes ha habido una gran cantidad estudios acerca del ZnS y sus aplicaciones, ya que es considerado como un material muy importante en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos [1], siendo de particular interés su uso en celdas solares fotovoltaicas. Esto se debe principalmente a su ancha banda de energía prohibida de 3.7 eV, con una transmitancia óptica mayor del 85 % en la región del espectro visible, lo cual puede mejorar la respuesta en el azul de las celdas solares si se usa como capa ventana [2]. Sin embargo, el uso de este material está basado solamente en sus excelentes propiedades ópticas y no en sus propiedades eléctricas, pues como es sabido, el ZnS es un material extremadamente resistivo[3], ya que las películas de ZnS (sin dopar) tienen una resistividad eléctrica de $\sim 10^7 \Omega\text{-cm}$ [2]. Así que es razonable pensar que las aplicaciones del ZnS podrían verse incrementadas significativamente si su conductividad se mejorara lo suficiente. Por otra parte, uno de los problemas fundamentales que enfrentan las celdas solares convencionales es que solo convierten efectivamente fotones con una energía cercana a la energía de banda prohibida (E_g), como resultado de la discrepancia entre el espectro solar incidente y las propiedades de absorción espectral del material [4]. La conversión espectral es una de las ideas propuestas para superar estas pérdidas [5]. Entre las técnicas de conversión espectral se encuentra la conversión ascendente, en la que dos fotones de baja energía (menor que E_g) se combinan para dar como resultado un fotón de mayor energía [5]. Los iones lantanoides son una de las opciones que se tienen para llevar

a cabo la conversión ascendente, esto es debido a que los múltiples niveles energéticos de dichos átomos pueden hacer posible tal suceso [6].

Es por estos motivos que hemos decidido dedicar este trabajo de tesis al estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de películas de ZnS dopadas con cloruros de Yb y Er, teniendo en mente por un lado el mejorar la conductividad del ZnS por efecto de los átomos de Cl, y por el otro, tratar de obtener el fenómeno de conversión ascendente entre los átomos de Yb y Er, lo cual nos llevaría a tener capas ventana de baja toxicidad y bajo costo que además ayudarían a incrementar la respuesta de la celda solar en el infrarrojo.

El método por el cual se fabricaron las películas estudiadas en la presente tesis es erosión catódica de radiofrecuencia, ya que ha demostrado ser una técnica bastante efectiva y confiable de elaborar películas delgadas de diversos materiales, además de que pueden ser controlados varios de los parámetros de crecimiento de las muestras, permitiendo así modificar sus propiedades físicas a conveniencia. Tales propiedades fueron estudiadas en función de la temperatura del sustrato al momento del crecimiento y de la concentración de dopantes en el blanco.

Bibliografía

- [1] Progress in Materials Science, 56 (2011) 175–287
- [2] Current Applied Physics, 12 (2012) 380-384
- [3] ECS Solid State Letters, **2** (12) 120-122 (2013)
- [4] Nanoscale Research Letters 2013, 8:81
- [5] Journal of Applied Physics 92, 4117 (2002); doi: 10.1063/1.1505677
- [6] Phys. Chem. Chem. Phys., (2009), 11, 11081–11095

Capítulo 2

Antecedentes.

2.1. Sulfuro de Zinc.

El Sulfuro de Zinc (ZnS) es uno de los primeros semiconductores descubiertos [1] y ha mostrado una gran versatilidad de sus propiedades fundamentales, convirtiéndose así en un material con gran potencial para diversas aplicaciones, incluyendo diodos emisores de luz, dispositivos electroluminiscentes, pantallas planas, ventanas infrarrojas, sensores, láseres, dispositivos fotovoltaicos, entre otros [2]. Su estructura atómica y propiedades químicas son comparables al ZnO, que es un semiconductor más popular y ampliamente investigado. Sin embargo, el ZnS posee ciertas propiedades que son únicas y representan ventajas sobre el ZnO como una banda de energía prohibida más ancha [2], lo que lo hace un material más transparente.

2.1.1. Propiedades fundamentales del ZnS.

El ZnS tiene dos alótropos comunes, uno con estructura cúbica, también conocido como esfalerita o zincblenda (ZB), y otro con estructura hexagonal conocida como wurtzita (WZ) [2] (véase fig. 2.1). La forma cúbica es la fase estable a bajas temperaturas, mientras que la hexagonal es el polimorfo a alta temperatura, el cual se forma a alrededor de los 1296 K [3]. Los parámetros de red para la fase ZB son $a=b=c= 5.406 \text{ \AA}$ [4], y para la WZ $a=b= 3.821$, $c= 6.257 \text{ \AA}$ [5]. Ésta pequeña diferencia en los arreglos atómicos es la

responsable de una marcada diferencia en las propiedades de estos materiales [3], por ejemplo en su estructura de bandas y ancho de banda prohibida. Ambos alótropos son semiconductores de banda prohibida directa, la ZB tiene una energía de banda prohibida de 3.66 eV a 300 K, mientras que para la WZ es de 3.74 eV a temperatura ambiente [6]. Las estructuras de bandas de ambas fases las podemos observar en la figura 2.2.

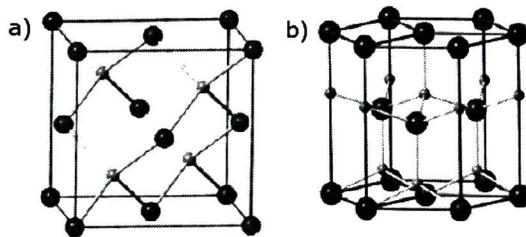


Figura 2.1: Estructuras cristalinas del ZnS: a)Zincblenda y b)Wurtzita.[7]

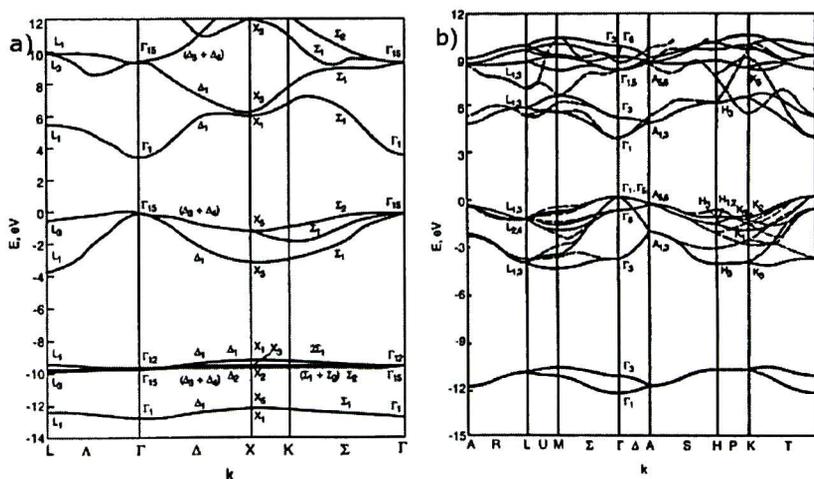


Figura 2.2: Estructura de bandas del ZnS: a)Zincblenda y b)Wurtzita.[6]

Además, entre otras características del material, tiene un peso molecular de 97.44 uma, su entalpía de formación es de -206 kJ/mol para la esfalerita y de -198 kJ/mol para la wurtzita [6]. El punto de fusión para ambas fases es de 2196 K [8]. Entre sus propiedades de transporte de carga se conoce (de acuerdo con la referencia [8]) que la masa efectiva de los electrones, medida a 300 K en el punto Γ de la zona de Brillouin, es de $0.2 m_0$ para

la fase ZB, y de $0.28 m_0$ para la WZ, mientras que la masa efectiva de los huecos ligeros promediada es de $0.36 m_0$ para la ZB. La movilidad de los electrones a 300 K es de $107 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para la esfalerita y de $140 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para la WZ, y para los huecos en la ZB es de $72 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. En películas delgadas se conoce que su resistividad es de $\sim 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$ [9], lo que limita las aplicaciones del material. Sin embargo, se ha encontrado que al doparlo con ciertos elementos se puede reducir dicho valor. Un ejemplo de esto es que al impurificarlo con iones halógenos (F^- , Cl^- , Br^- e I^-), al ser estas impurezas de tipo donadoras, se pueden obtener películas tipo n de baja resistividad. Se ha reportado que para películas delgadas de ZnS:Cl crecidas por MOCVD se pueden alcanzar resistividades de $0.2 \Omega\cdot\text{cm}$ [10], aunque la menor resistividad alcanzada para el material se logró dopándolo con In, y se obtuvo un valor de $0.045 \Omega\cdot\text{cm}$ [11].

2.2. Conversión Espectral.

Obtener altas eficiencias de conversión de energía solar a electricidad a un bajo costo ha sido la meta de la investigación y desarrollo de fotovoltaicos (PV) por varias décadas, lo cual ha resultado en módulos PV que producen electricidad a un costo de 0.5 dólares estadounidenses por watt [12]. Algunos módulos disponibles comercialmente han sobrepasado el 20 % de eficiencia, y las celdas solares de laboratorio se están acercando cada vez más al límite de Shokley-Queisser de 31 % para celdas de unión sencilla [13]. Las bajas eficiencias de los dispositivos fotovoltaicos se deben a que existen ciertos procesos de pérdida de energía dentro de la celda, dentro de los que destacan las pérdidas por termalización y las pérdidas por transparencia. El proceso de la termalización se da cuando un fotón de energía mayor a E_g es absorbido por la celda creando un par electrón-hueco, en el cual el electrón será promovido desde un nivel energético menor que el borde de la banda de valencia hasta un nivel energético por encima del borde de la banda de conducción, el exceso de energía del par formado será rápidamente disipado como calor en el material, lo que llevará al electrón y al hueco a los bordes de la banda de conducción y de valencia respectivamente, es decir, el par electrón hueco será termalizado [14]. Las pérdidas por transparencia se dan cuando un fotón de energía menor que E_g incide sobre la celda, sin

embargo, al no tener energía suficiente para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, no será absorbido, y por lo tanto no contribuirá a la generación de energía eléctrica [14]. Este tipo de pérdidas provocan entonces que las celdas solares de unión sencilla solo conviertan eficientemente fotones de energía cercana a E_g , lo que se conoce como *discrepancia espectral* [12]. La mayor parte de la energía perdida está relacionada con los procesos de transparencia y termalización [14]. Existen varios métodos para reducir la discrepancia espectral, de los cuales dos enfoques básicos pueden ser discernidos: adaptar la celda solar para que aproveche mejor el espectro solar, o adaptar el espectro solar para que pueda ser utilizado por la celda [14]. Una de las maneras de solucionar dicho problema mediante el segundo enfoque es la conversión espectral, cuya meta es modificar el espectro solar para hacerlo más aprovechable para la celda. Existen tres diferentes tipos de conversión espectral [12], los cuales son: (a) conversión ascendente, en el que dos fotones con energía menor que E_g (generalmente en el infrarrojo) que no pueden ser absorbidos por la celda, se combinan para dar como resultado un fotón de energía más alta que puede ser absorbido; (b) luminiscencia, en el que un fotón de alta energía (mayor a E_g) es transformado mediante interacciones con la red en uno de menor energía ($\sim E_g$); y (c) conversión descendente o corte cuántico, en el que un fotón de alta energía se divide en dos fotones de menor energía que pueden ambos ser absorbidos por la celda [12][14].

2.2.1. Conversión Ascendente.

Existen diversos tipos de mecanismos de conversión ascendente, de los cuales el de *addition de photon par transferts d'énergie* (APTE) ó en español *adición de fotones por transferencia de energía* es el más eficiente; y conlleva transferencia de energía desde un ion excitado, llamado sensibilizador, a un ion vecino, llamado activador [12]. Otro proceso es por ejemplo la absorción de dos pasos, que es una excitación de un electrón desde el estado base seguido de otra absorción en el estado excitado [12]. Sin embargo este último mecanismo requiere de intensidades extremadamente altas de alrededor de 10^{10} veces la intensidad del sol para llevarse a cabo [15], y por lo tanto puede ser descartado como un

mecanismo viable para el uso en celdas solares. Los mecanismos mencionados anteriormente involucran niveles energéticos intermedios reales, pero existen otros mecanismos que involucran uno o más niveles energéticos virtuales, y por lo tanto tienen eficiencias todavía menores [14] Fig. 2.3.

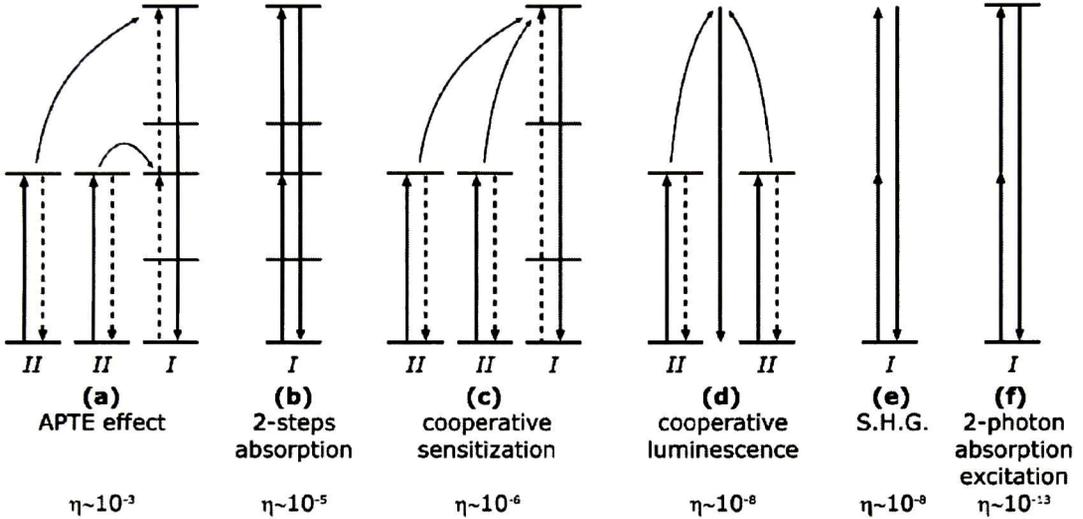


Figura 2.3: Representación esquemática para los diferentes procesos de conversión ascendente con su respectiva eficiencia. Las transiciones entre niveles energéticos se indican con flechas verticales, las flechas que conectan los iones indican transferencia de energía, mientras que las líneas horizontales son niveles de energía reales [14].

2.2.2. Iones lantanoideos como convertidores espectrales para celdas solares.

Los lantanoideos son un grupo de elementos en la tabla periódica en los cuales la capa interna 4f es llenada con electrones. Son en su mayoría estables en su forma trivalente y los iones Ln^{3+} tienen la configuración electrónica $4f^n 5s^2 5p^6$ donde n varía de 0 a 14. La capa interna 4f parcialmente llena es responsable de las propiedades ópticas (y magnéticas) de los lantánidos. El número de configuraciones para n electrones divididos entre los 14 orbitales 4f es bastante amplio ($14!/[n!(14-n)!]$), y todas las configuraciones pueden tener diferentes energías.

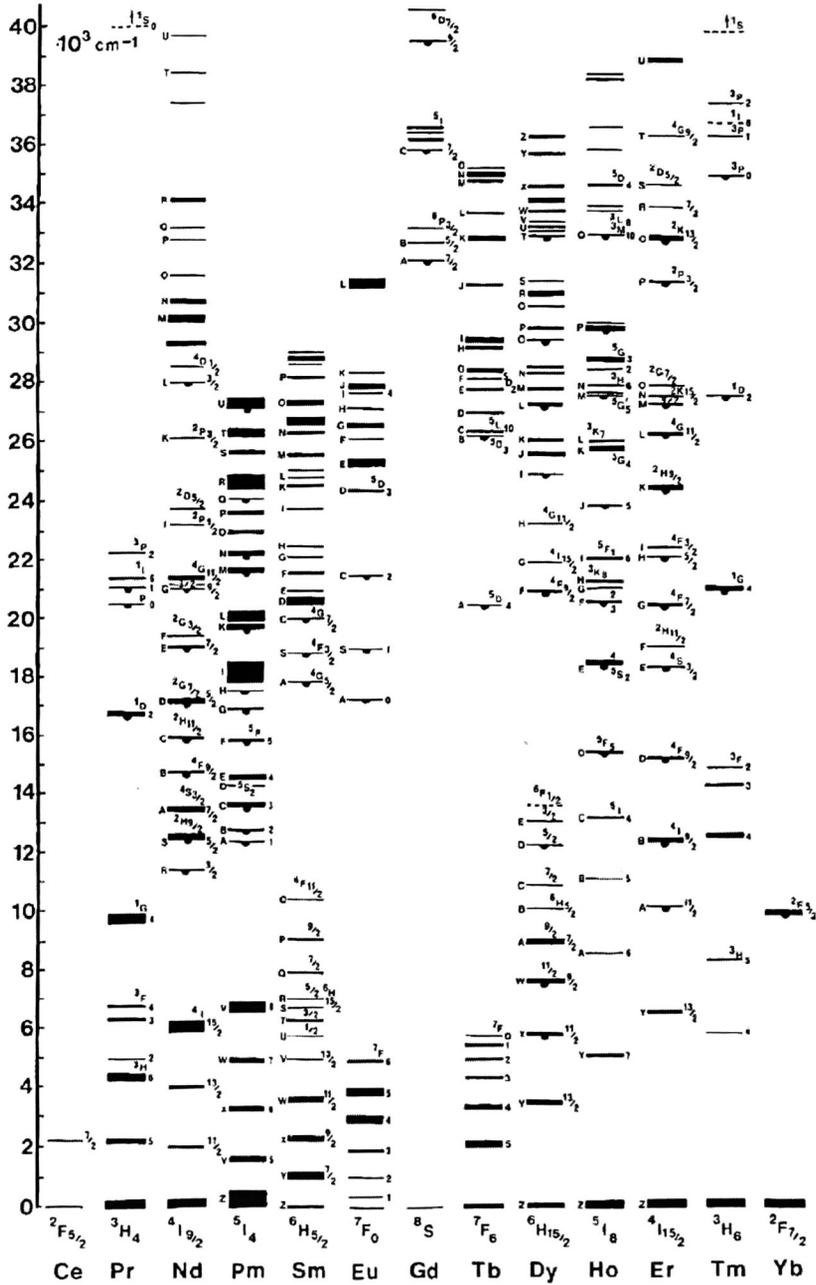


Figura 2.4: Niveles energéticos de los iones lantanoideos trivalentes libres, desde el Ce^{3+} ($4f^1$) hasta el Yb^{3+} ($4f^{13}$) [16].

En la figura 2.4 se muestran los diagramas de los niveles energéticos de los iones trivalentes. Este diagrama también conocido como el “diagrama de Dieke”, nos muestra la rica estructura de niveles energéticos de los iones libres. Cabe mencionar que dicho diagrama sigue representativo de la estructura de los niveles de energía 4f de estos iones aun cuando se encuentran dentro de varios tipos de materiales cristalinos y vítreos. Esto se debe a que el orbital 4f, que es ópticamente activo, se encuentra protegido del entorno del material por los orbitales externos ocupados 5s y 5p [17]. Es esta rica y única estructura de niveles energéticos, que surge de la configuración de la capa interna 4f de los iones lantanoides trivalentes, lo que nos permite tener una variedad de opciones para obtener una conversión espectral eficiente [14], y por ende hace a estos átomos buenos candidatos para ser empleados en la conversión espectral en celdas solares.

2.2.3. Conversión ascendente en el par Er^{3+} - Yb^{3+}

Para incrementar la fuerza de absorción de los iones lantanoides en el proceso de conversión ascendente en el cercano infrarrojo, usualmente se utiliza un co-dopaje en el que se agregan iones de Yb^{3+} como sensibilizador [14]. El par Er^{3+} - Yb^{3+} es una pareja particularmente conocida y bien estudiada. El proceso de conversión ascendente sensibilizado de dicha pareja comienza con la absorción de fotones de longitudes de onda alrededor de los 980 nm debido a la transición ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ del Yb^{3+} . La fuerza de absorción de estas transiciones es relativamente alta, de hecho mucho más alta que la de la transición ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ del Er^{3+} [14]. La energía absorbida es subsecuentemente transferida al Er^{3+} la cual es llevada al estado excitado ${}^4\text{I}_{11/2}$. Un segundo paso de transferencia de energía desde el Yb^{3+} lleva al ion Er^{3+} al estado ${}^4\text{F}_{7/2}$, y después de una relajación desde este estado se presentará una emisión desde el nivel ${}^4\text{S}_{3/2}$ (verde), el ${}^2\text{H}_{11/2}$ (verde) o el ${}^4\text{F}_{9/2}$ (roja) [12] [14]. El proceso de dos pasos anteriormente descrito es el más dominante a bajas intensidades de luz, pero a altas intensidades puede darse un proceso de tres pasos, en el que ocurre otra absorción de energía que eleva al Er^{3+} al estado ${}^2\text{H}_{9/2}$ y ocurre una emisión (azul) desde este nivel [12]. Los mecanismos de conversión ascendente de la pareja Er^{3+} - Yb^{3+} se representan esquemáticamente en la figura 2.5.

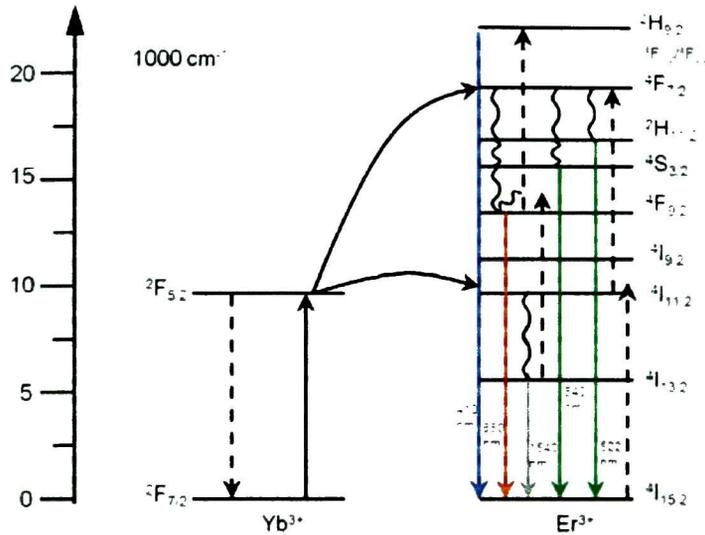


Figura 2.5: Conversión ascendente en la pareja Er^{3+} - Yb^{3+} . Las líneas punteadas representan transferencia de energía, las líneas sólidas decaimiento radiativo, y las líneas curvas procesos de relajación por termalización [12].

2.3. Capa ventana para celdas solares de heterounión.

La función primaria de una capa ventana en una heterounión es crear una unión con la capa absorbente, mientras que al mismo tiempo permita la entrada de la mayor cantidad posible de luz hacia la región de la unión y a la capa absorbente; no ocurre generación de fotocorriente en la capa ventana [18]. Para un rendimiento óptico alto, la banda de energía prohibida debe ser lo suficientemente ancha como para permitir el paso de los fotones del espectro solar, y debe ser lo suficientemente estrecha para mantener una baja resistencia en serie [18]. Algunos de los requerimientos que debe de tener una capa ventana son los siguientes [19]:

- Su estructura cristalina debe de ser similar a la de la capa absorbente para que haya un mejor acoplamiento en la interface entre ambos materiales.
- Debe ser compacta y uniforme, ya que si quedan huecos en la capa se puede producir un corto entre el material absorbente y en contacto frontal.
- Las bandas de energía del la capa ventana y del material absorbente deben de estar

más o menos acopladas.

- Debe tener una conductividad que le permita arrastrar la corriente a los contactos. Por ejemplo, para las celdas de CdTe, la resistencia del CdS no debe de exceder unas cuantas decenas de Ω .
- La absorción óptica en la capa debe ser evitada, esto es, la capa debe ser muy delgada o se debe usar un material con una banda ancha de energía prohibida.

2.4. Erosión Catódica (Sputtering).

La erosión catódica o “sputtering” es un método controlado de recubrimiento para casi cualquier sustrato con una capa delgada de casi cualquier material [20]. El proceso de la erosión catódica consiste en remover átomos de la superficie de un material, conocido como *blanco*, mediante su bombardeo con iones de gas (plasma) acelerados por un alto voltaje. Un esquema simple de un sistema de erosión catódica es aquel en el que se tienen dos electrodos (positivo y negativo) planos (Véase Fig.2.6). La superficie del cátodo se encuentre cubierta por un blanco del material que se va a depositar, los sustratos se colocan en el ánodo. La cámara del sistema se llena a una cierta presión con un gas que se utilizará para erosionar el blanco, típicamente Argón. Se aplica un voltaje entre los electrodos, el cual puede ser DC o RF dependiendo del material que se desee erosionar. Debido a los rayos cósmicos, algunos de los átomos del gas al interior de la cámara son ionizados, es decir, en el caso del Ar el átomo pierde un electrón y queda cargado positivamente, y gracias a la diferencia de potencial entre los electrodos se crea una reacción en cascada que ioniza el gas que se encuentra entre el ánodo y el cátodo. Al estar cargados los iones de Ar positivamente, son acelerados hacia el cátodo por efecto del voltaje, produciéndose así un bombardeo sobre el blanco. Algunas partículas de dimensión atómica son eyectadas de la superficie del material como resultado de la transferencia de momento entre los iones incidentes y los átomos del blanco. Dichas partículas recorren una cierta distancia dentro de la cámara de vacío y se depositan en el sustrato, creando una película delgada [21].

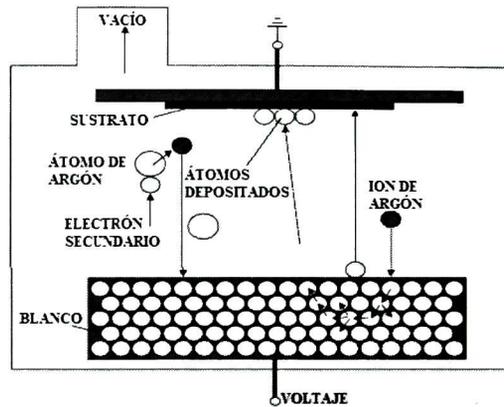


Figura 2.6: Proceso de crecimiento de películas delgadas mediante erosión catódica.

En la erosión catódica con magnetrón, un campo magnético se sobrepone paralelamente a la superficie del cátodo [20], es decir, está alineado perpendicularmente al campo eléctrico de nuestro sistema [21]. Esto provoca que los electrones tengan un movimiento cicloidal, el campo magnético está orientado de tal manera que los electrones sigan un camino cerrado, lo que ocasiona el aumento de las colisiones entre los electrones y el gas, ionizando de esta manera más átomos e incrementando la densidad del plasma. Además, el campo magnético y eléctrico cruzados confinan los electrones y el plasma en una pequeña región cercana a la superficie del blanco [21], lo que produce una alta tasa de erosión, reduciendo así el tiempo de crecimiento de las películas delgadas. La erosión catódica presenta ciertas ventajas sobre otros métodos de crecimiento de películas delgadas, de entre las cuales destacan una buena adhesión del material al sustrato, puede controlarse la estequiometría de las películas crecidas, no depende de los puntos de fusión de los materiales y además, debido a la naturaleza del proceso se puede depositar casi cualquier material sobre casi cualquier sustrato [20].

2.5. Motivación.

Teniendo todos estos antecedentes sobre el ZnS, la conversión espectral para celdas solares y las capas ventana, es posible vislumbrar cuáles son las metas que se persiguen

con este trabajo de tesis. Lo que se desea lograr, al dopar el ZnS con halogenuros de Yb y Er es, por una parte bajar la resistividad del ZnS, y por la otra obtener el efecto de conversión ascendente en nuestras películas. Esto con la finalidad de analizar su posible aplicación como capa ventana en celdas solares de heterounión, ya que de esta manera se obtendría una capa ventana de bajo costo, baja toxicidad y de una alta transparencia, que además ayudaría incrementar el aprovechamiento de la celda solar, disminuyendo así las pérdidas por transparencia y aumentando su eficiencia.

Bibliografía

- [1] Davidson WL: X-ray diffraction evidence for ZnS formation in zinc activated rubber vulcanizates. *Phys Rev* 1948, 74:116-117.
- [2] *Progress in Materials Science* 56 (2011) 175–287
- [3] Yeh CY, Lu ZW, Froyen S, Zunger A. Zinc blende wurtzite polytypism in semiconductors. *Phys Rev B* 1992;46:10086–97.
- [4] ICSD 60378
- [5] ICSD 67453
- [6] *Semiconductor Materials*, Lev I. Berger, Ed. CRC Press, 1997.
- [7] *EPL*, 103 (2013) 57012
- [8] *Properties of Group IV, III-V and II-VI Semiconductors*, Sadao Adachi, Ed. Wiley & sons, 2005
- [9] K. Nagamani , N. Revathi b, P. Prathap c, Y. Lingappa , K.T. Ramakrishna Reddy , Al-doped ZnS layers synthesized by solution growth method ,*Current Applied Physics* 12 (2012) 380-384.
- [10] S. Yamaga, A. Yoshikawa and H. Kasai, Electrical and optical properties of donor doped ZnS films grown by low –pressure MOCVD. (1990) *Journal of Crystal Growth*. Volume 86, Issue 1, p. 252-256

- [11] J. H. Chen, z W. J. Li, and S. Y. Cheng High-Performance ZnS: In Film and In Doping Effect on Its Structural, Optical and Electrical Properties, ECS Solid State Letters, 2 (12) P120-P122 (2013)
- [12] Nanoscale Research Letters 2013, 8:81
- [13] Journal of Applied Physics 32, 510 (1961); doi: 10.1063/1.1736034
- [14] Phys. Chem. Chem. Phys., 2009, 11, 11081–11095
- [15] Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 238–249
- [16] G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, Appl. Opt., 1963, 2, 675–686.
- [17] B. Henderson and G. F. Imbusch, Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [18] Prog. Photovolt: Res. Appl. 2004; 12:69–92
- [19] Thin films solar cells: fabrication, characterization and applications, J. Poortmans and V. Arkhipov, Ed. Wiley & sons, 2006
- [20] The Basics of Sputtering, Materials Research Corporation, 3rd Edition.
- [21] Thin Film Materials Technology: Sputtering of Compound Materials, K. Wasa, M. Kitabatake and H. Adachi, Ed. Springer, 2004.

Capítulo 3

Objetivos.

3.1. Objetivos Generales.

Obtener películas delgadas de ZnS:A (A=Cloruros de Er,Yb) por erosión catódica y estudiar las propiedades ópticas y de transporte de carga en función de la concentración de impurificantes y de la temperatura de sustrato.

3.2. Objetivos Específicos

1. Determinar el efecto de los parámetros de depósito sobre la composición y estructura de películas de ZnS crecidas por erosión catódica.
2. Determinar el efecto de la temperatura de sustrato sobre la composición y estructura de películas de ZnS:A (A= Halogenuros de Er,Yb).
3. Determinar el efecto de la concentración de halogenuros de Er e Yb y de la temperatura de sustrato sobre las propiedades eléctricas de películas impurificadas.
4. Determinar el efecto de la concentración de halogenuros de Er e Yb y de la temperatura de sustrato sobre las propiedades ópticas de películas impurificadas.
5. Evaluar la viabilidad de las películas elaboradas para su uso como capas ventana en celdas solares de heterounión.

3.3. Metas.

- Depositar películas de ZnS por erosión catódica variando la temperatura de sustrato y el flujo de Argón.
- Determinar las condiciones para el crecimiento de películas estequiométricas de ZnS policristalinas.
- Depositar películas de ZnS impurificadas con ErCl_3 por erosión catódica, variando su concentración, en valores no mayores de 10 % at, y la temperatura de sustrato.
- Depositar películas de ZnS impurificadas con YbCl_3 por erosión catódica, variando su concentración, en valores no mayores de 10 % at, y la temperatura de sustrato.
- Depositar películas de ZnS impurificadas con $\text{ErCl}_3+\text{YbCl}_3$ por erosión catódica, variando su concentración en valores no mayores de 10 % at, y la temperatura de sustrato.
- Determinar las propiedades eléctricas y ópticas de las películas de ZnS impurificadas.

Capítulo 4

Técnicas de caracterización.

4.1. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X ha sido sin duda la técnica experimental de mayor importancia en la revelación de la estructura de los cristales. Esto se debe a que la longitud de onda de los rayos X está conmensurada con las distancias interatómicas más cortas. Sin embargo, el índice de refracción de los rayos X para todos los materiales es ~ 1 , y no pueden ser enfocados por lentes para observar objetos tan pequeños como los átomos. Entonces, en general, los rayos X no pueden ser usados para obtener directamente imágenes de átomos individuales, pero la periodicidad de una red cristalina permite a los átomos de dicho cristal ser observados con una resolución y precisión excepcional por medio de la difracción de rayos X [1].

4.1.1. Generación de Rayos X.

Existen dos métodos que se utilizan comúnmente para generar rayos X: sincrotrón y tubo de rayos X. Sin embargo el costo del sincrotrón es demasiado elevado, por lo que el acceso a éste tipo de equipos está muy restringido. El segundo método, que es el que se usó en el presente trabajo, genera ondas electromagnéticas a partir de impactos de electrones de alta energía con un blanco metálico. Este tipo de fuentes de rayos X son las más comunes y más simples, y por lo general son conocidas como las más convencionales en los

laboratorios. Sin embargo, suelen tener una baja eficiencia y su brillo (flujo de electrones por segundo por unidad de área) está fundamentalmente limitado por las propiedades térmicas del material del blanco. Éste último debe estar en continuo enfriamiento, pues casi toda la energía de los electrones acelerados se convierte en calor al desacelerarse rápida o súbitamente al impactar con el blanco. En el tubo de rayos X, se emiten electrones por el cátodo, usualmente un filamento de tungsteno calentado eléctricamente, y son acelerados hacia el ánodo por un potencial electrostático de entre 30 y 60 kV que se mantiene entre el cátodo y el ánodo. La corriente típica en un tubo sellado se encuentra alrededor de 10 y 50 mA. Los rayos X son generados por los impactos de electrones de alta energía con el blanco metálico del ánodo enfriado con agua, y salen del tubo a través de ventanas de berilio (Be), como se ve en la figura 4.1.

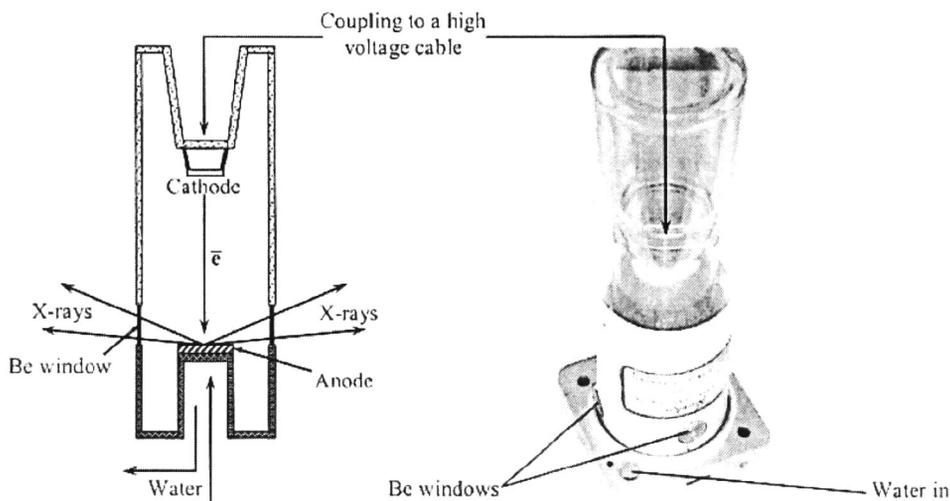


Figura 4.1: Representación esquemática (izquierda) y fotografía (derecha) de un tubo de rayos X [1].

4.1.2. Ley de Bragg.

Cuando los rayos X, o en general rayos de onda corta cercana a las distancias interatómicas, se hacen incidir sobre cristales, ocurre el fenómeno de difracción por los planos

de la red. En este proceso primeramente tenemos un arreglo regular de átomos y rayos X incidentes, los cuales interactuarán con los electrones de los átomos. Cuando los fotones de los rayos X colisionan con las nubes electrónicas de los átomos de la red, existe una cierta cantidad de ellos que serán desviados de la dirección de incidencia. Si la longitud de onda de los rayos X dispersados no cambia debido a la colisión, se dice que sufrió una dispersión elástica, en la que únicamente se ha modificado su dirección de propagación. Los rayos X dispersados llevan entonces información relacionada con la distribución electrónica en el cristal. Además, como la distribución electrónica está altamente ligada a la posición de los átomos en el cristal, podemos estimar las estructuras cristalinas examinando los patrones de difracción. En la figura 4.2 se muestra como los rayos X son reflejados por la estructura cristalina, la longitud de onda de haz incidente, distancia interplanar y ángulo de incidencia se muestran respectivamente como λ , d y θ . Si la diferencia de camino óptico de las ondas difractadas es un múltiplo entero de la longitud de onda, entonces presentarán interferencia constructiva intensificando la señal, satisfaciendo la ecuación $2d\sin\theta = n\lambda$, conocida como *la ley de Bragg* [2]. En donde n indica el orden de reflexión. Ésta es una de las leyes de mayor importancia para la interpretación de los patrones de difracción.

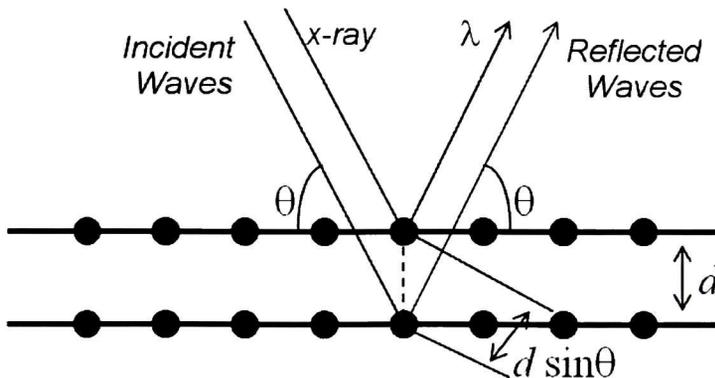


Figura 4.2: Reflexión de los rayos X por los planos de la red.

Entonces, si los átomos en un material están ordenados regularmente a largo alcance, el patrón de difracción debe contener picos de interferencia estrechos. Dichos patrones de

difracción pueden ayudarnos a hacer deducciones sobre la estructura cristalina, tamaño de cristal, esfuerzos internos y composición. Existe una gran base de datos de diagramas de difracción para muchos materiales [3], por lo que podemos identificar materiales desconocidos y sus estructuras comparándolos con los patrones de difracción de los materiales ya identificados.

4.2. Perfilometría.

Un perfilómetro puede usarse para medir espesores de películas delgadas, rugosidad y cualquier detalle topográfico de una superficie. El perfilómetro mecánico consta de dos partes, el cabezal de medida y una computadora que se utiliza para controlar el sistema. El cabezal cuenta con una punta móvil, la cual baja lentamente y se pone en contacto con la superficie de la muestra, después el portamuestras motorizado se desplaza lentamente de forma que la punta recorre la superficie de interés aplicando sobre ella una fuerza constante. La computadora registra el movimiento vertical de la punta y el perfil obtenido se visualiza en la pantalla, proporcionándonos así información topográfica de la superficie. El rango de barrido de la aguja es variable se ajusta según la conveniencia. La resolución del perfilómetro varía de acuerdo con el grosor de la punta, entre más delgada sea mayor será el rango de medida, y pueden alcanzar una resolución de hasta 10 \AA .

4.3. Espectroscopía de rayos X por dispersión de longitudes de onda (WDS).

Cuando un electrón primario en un SEM entra en la muestra analizada, tiene una pequeña probabilidad de ser dispersado inelásticamente por un electrón de una capa interna (por ejemplo la capa K), causando que éste último sufra una transición a un nivel de energía más alto y deje un hueco en la capa interna, sin embargo, el átomo solo permanece en este estado excitado por un breve periodo de tiempo. pues otro electrón de una capa superior experimentará una transición hacia la capa interna y ocupará el hueco.

En este proceso de desexcitación del átomo existe una liberación de energía, que puede darse en forma de un fotón, cuya energía será igual a la diferencia de energías entre las capas atómicas involucradas. Por lo tanto, dicha energía depende del número atómico Z , así como de los números cuánticos de los niveles energéticos entre los cuales se llevó a cabo la transición electrónica, lo que quiere decir en pocas palabras, que la emisión de energía será característica de cada elemento. Generalmente, cuando se trata de transiciones electrónicas hacia las capas más internas del átomo, las emisiones de energía se dan en forma de rayos X, por lo que se les conoce como *rayos X característicos* [4]. Las técnicas de microanálisis de rayos X por sonda electrónica (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy WDS y Energy Dispersive X-ray spectroscopy EDS), usan los rayos X característicos generados por una muestra bombardeada por electrones para identificar los constituyentes elementales que la componen. Ambas técnicas generan un espectro en el que los picos corresponden a líneas específicas de rayos X con las que los elementos pueden ser fácilmente identificados. También pueden obtenerse datos cuantitativos de los componentes comparando la altura y área de los picos del espectro del material desconocido con los de una muestra estándar. Sin embargo WDS tiene una mayor resolución que EDS y tiene tasas de conteo más altas, por lo que es entonces una técnica más precisa [5]. En WDS, los rayos X característicos son distinguidos entre sí por su longitud de onda, lo cual es posible tomando ventaja de que un cristal se comporta como una rejilla de difracción tridimensional, y refleja (difracta fuertemente) los rayos X si su longitud de onda λ satisface la ecuación de Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$, en donde n es el orden de la reflexión, d es la distancia interplanar en el cristal y θ es el ángulo entre el haz incidente y los planos atómicos. Por lo que al modificar θ continuamente, se pueden seleccionar diferentes longitudes de onda, y así con un detector apropiado, la intensidad de los rayos X puede ser medida como una función de la longitud de onda [4].

4.4. Espectroscopía Raman.

Cuando hacemos incidir luz sobre un cierto material, existe una porción del haz que se dispersa en todas direcciones. La mayor parte de la luz dispersada conserva la longitud

de onda del haz incidente, pero existe una pequeña fracción de esta radiación dispersada que no lo hace. Es decir, cambia su longitud de onda respecto a la de la del haz incidente, ya sea hacia mayores o menores valores. A este fenómeno se le conoce como el *efecto o dispersión Raman*, en honor a su descubridor, mientras que al cambio en la longitud de onda se le conoce como el *corrimiento Raman*. C. V. Raman también descubrió que los corrimientos en la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión [3]. Es decir, la teoría de la espectroscopía Raman está basada en el hecho de que dentro de cada molécula o cristal, los átomos vibran con unas cuantas frecuencias bien definidas que son características de cada material [6]. Para que una vibración sea activa en Raman, ésta debe producir un cambio en la polarización de la nube electrónica de la molécula [6]. Entonces debido a que los fotones incidentes pueden interactuar vibracionalmente con las moléculas o con las redes cristalinas, un fotón incidente puede ceder o absorber energía del material, cambiando así su longitud de onda al ser dispersado, pero debido a que dichas energías vibracionales están cuantizadas y son características del material, los corrimientos Raman del haz dispersado serán también propios de dicho material. Por lo tanto, la radiación incidente puede experimentar tres tipos de dispersión: la dispersión Rayleigh, en la que la longitud de onda del haz dispersado es igual a la del incidente; la dispersión Stokes, en la que la longitud de onda de la luz dispersada es mayor que la de la luz incidente, es decir, los fotones ceden energía al material; y la dispersión anti-Stokes, en la que la longitud de onda de la luz dispersada es menor que la de la luz incidente, es decir absorbe energía del material. El efecto Raman comprende tanto la dispersión Stokes como la anti-Stokes, aunque generalmente en los espectros Raman solo se muestra la parte correspondiente a la dispersión Stokes, esto se debe a que generalmente las líneas Stokes son más intensas que las anti-Stokes [3]. Es importante mencionar que la magnitud de los corrimientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación. En la actualidad, la espectroscopía Raman se ha convertido en una herramienta esencial para el estudio y elucidación de las estructuras moleculares de materiales orgánicos e inorgánicos.

4.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia.

La emisión de luz desde un semiconductor se conoce generalmente como luminiscencia, este fenómeno ocurre cuando un electrón y un hueco se recombinan radiativamente, a menudo por una transición desde la banda de conducción a la banda de valencia, o bien, desde algún estado intermedio en la banda de energía prohibida a la banda de valencia. La recombinación banda-banda usualmente ocurre desde un estado cercano al mínimo de la banda de conducción hacia un estado cercano al máximo de la banda de valencia. Dependiendo de la manera en que los pares electrón-hueco son inicialmente creados en la muestra, la luminiscencia recibe varios nombres. Por ejemplo, cuando los portadores son excitados ópticamente, es llamada *fotoluminiscencia* [7]. La espectroscopía de fotoluminiscencia en la región del visible y del cercano infrarrojo es ampliamente usada para estudios de defectos en sólidos no metálicos [6]. Esto se debe a que los defectos en los semiconductores y aislantes comúnmente introducen estados electrónicos en la banda de energía prohibida [6]. Cuando el estado electrónico se encuentra “profundo” dentro de la banda de energía prohibida, la función de onda electrónica tiende a ser localizada en el espacio, en tal caso, la energía electrónica tiende a ser sensible al acomodo local de los átomos, este efecto es conocido como un acoplamiento electrón-red fuerte [6].

4.6. Espectroscopía de Reflectancia y Transmitancia UV-Visible.

Cuando un haz de luz incide sobre la superficie de un material y pasa a través de él, una cierta cantidad de luz se refleja en la superficie, mientras que el resto se propaga a través del material. Durante esta propagación la luz puede atenuarse debido a la absorción o a la dispersión Fig.4.3. Los coeficientes de reflexión R y transmisión T están definidos como la razón de la intensidad de la luz reflejada o la de la luz transmitida entre la intensidad de la luz incidente, respectivamente. Si no existe absorción o dispersión entonces $R + T = 1$. Tales coeficientes dependen de la longitud de onda de la luz incidente o bien, de su

frecuencia, es decir $T = T(\lambda)$ y $R = R(\lambda)$ ó $T = T(\omega)$ y $R = R(\omega)$ [6]. Si un haz se propaga en la dirección x , su intensidad $I(x)$ en la posición x satisface la relación: $I(x) = I_0 \exp(-\alpha x)$, donde I_0 es la intensidad del haz incidente y α es conocido como el *coeficiente de absorción*. Esta relación es conocida como la ley de Beer. Si la dispersión es despreciable, la transmitancia está dada por $T = (1 - R_1) \exp(-\alpha l) (1 - R_2)$, donde R_1 y R_2 son las reflectividades de la superficie frontal y trasera de la muestra respectivamente, y l es el espesor de la misma. Es claro que α está relacionado entonces con R y T , sin embargo, R y T dependerán tanto de la manera en la que inciden sobre la muestra, así como del arreglo de la superficie, o superficies, por las que el haz tenga que pasar. Existe una gran variedad de escenarios posibles para tal fenómeno, pero de igual manera existen ecuaciones que nos dicen como se comportarán las partes reflejada y transmitida al incidir sobre una superficie y propagarse sobre un cierto material, a tales relaciones se les conoce como las *ecuaciones o coeficientes de Fresnel*. El coeficiente de absorción α es una de las llamadas *constantes ópticas*, entre las que se encuentran también el índice de refracción complejo, el coeficiente de extinción y la constante dieléctrica (real y compleja) [6].

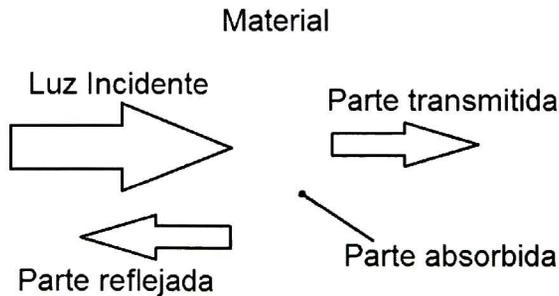


Figura 4.3: Interacción de la luz con la materia.

Al igual que α , las otras constantes ópticas también están relacionadas con los coeficientes de transmisión y reflexión, y son dependientes de la longitud de onda. Dichas constantes son de gran importancia al diseñar componentes ópticos, y pueden ser conocidas a partir de los datos de reflectancia y transmitancia utilizando métodos de aproximación, de aquí la importancia de este tipo de espectroscopía.

4.7. Método de las cuatro puntas.

Las mediciones de conductividad en semiconductores están generalmente diseñadas para materiales a volumen, esto es, obleas semiconductoras, películas, etc. La conductividad (σ) se relaciona con la resistencia específica o resistividad como $\sigma = 1/\rho$. El método estándar para medir resistividades de materiales a volumen, o de películas delgadas, es el método de las cuatro puntas. En este método se tiene un cabezal de medición que cuenta con cuatro agujas de resorte, las cuales están igualmente espaciadas entre sí por una distancia s . Dicho cabezal se presiona contra la muestra semiconductor, con una presión suficiente como para asegurar que exista un buen contacto óhmico, pero no tan grande como para causarle algún daño. La medición de la corriente es alimentada por las agujas externas, mientras que el voltaje se mide entre las agujas interna (véase Fig.4.4). La resistividad específica de la muestra estará dada por $\rho = c(V/I)$, en donde c es un

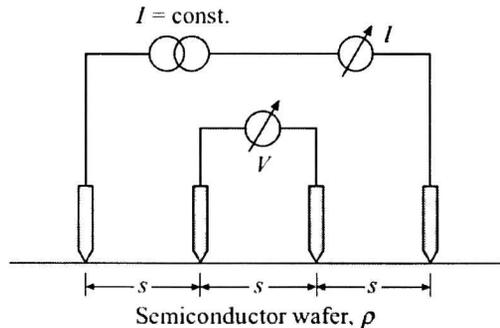


Figura 4.4: Método de las cuatro puntas para una película semiconductor semiinfinita con resistividad ρ [6].

factor de corrección que depende de la geometría de la muestra. Para obtener mediciones precisas con un error menor al 1%, se debe cumplir con las siguientes restricciones:

- debe haber contactos óhmicos o cuasi-óhmicos entre las agujas y el semiconductor,
- el calentamiento de la muestra debido a la corriente de medición debe ser despreciable,

- no debe haber una inyección excesiva de portadores, pues esto llevaría a una conducción excesiva (medición en oscuro),
- no debe haber un potencial superficial extremo [6].

4.8. Efecto Hall.

El efecto Hall es una consecuencia de las fuerzas que se ejercen sobre cargas en movimiento debidas a campos magnéticos y eléctricos. Este efecto es usado para medir experimentalmente varios parámetros de transporte de carga de los semiconductores, tales como la resistividad, la concentración de portadores mayoritarios, su movilidad y su signo [8]. Para obtener dicha información se utiliza un método de dos pasos aplicando la prueba de estructuras de van der Pauw [6], en donde primeramente se mide la resistividad, después se determina la concentración de portadores, y por último se deduce la movilidad de la expresión $\sigma = 1/\rho = qn\mu$. Consideremos una muestra delgada y larga de longitud a , donde se hace circular una corriente I a lo largo del eje y , la dirección de la corriente es convencional, contraria a la dirección del movimiento de los electrones. Supongamos que se aplica al mismo tiempo un campo magnético uniforme \mathbf{B} perpendicular a la superficie de la muestra, como se aprecia en la figura 4.5.

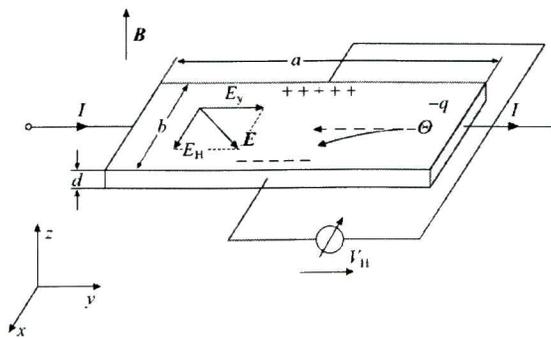


Figura 4.5: Efecto Hall a lo largo de una muestra de dimensiones $a \times b \times d$ [6].

Los portadores de carga (electrones o huecos) experimentan una fuerza magnética

deflectora $\mathbf{F}_B = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}$, lo que los hace dirigirse hacia el extremo de la muestra en la dirección x , nótese que independientemente del tipo de portadores mayoritarios que estemos considerando, la fuerza \mathbf{F}_B se ejercerá en la misma dirección. La acumulación de carga en el extremo x de la muestra, y una deficiencia de carga del mismo signo en el extremo opuesto ($-x$), provocarán la creación de un campo eléctrico E_H entre ambos extremos del material, este es el llamado efecto Hall [9], la creación de tal campo también implica una diferencia de potencial entre los dos extremos que está dada por $V_H = E_H b$, este es el llamado voltaje de Hall. El campo eléctrico E_H debido a la acumulación de carga en el costado de la muestra se opondrá al movimiento lateral de los portadores adicionales, hasta que se alcance un equilibrio y el voltaje de Hall alcance su máximo. Supongamos que los portadores de carga se mueven con una velocidad de arrastre \mathbf{v} , en el momento que se alcanza el equilibrio la fuerza magnética $\mathbf{F}_B = q\mathbf{v}_d \times \mathbf{B}$ se iguala con la fuerza eléctrica lateral ($q\mathbf{E}_H$), lo que nos lleva a la expresión (escalar) $E_H = v_d B$. Pero la velocidad de arrastre viene dada por $v_d = j/nq$, donde j es la corriente I por unidad de superficie transversal, es decir $j = I/bd$, entonces al sustituir E_H por V_H/b obtendremos:

$$V_H = \frac{1}{qn d} I B = R_H \frac{1}{d} I B \quad (4.1)$$

donde R_H se conoce como el *coeficiente de Hall*, entonces al conocer la resistividad y V_H es posible conocer la concentración de portadores y por lo tanto su movilidad, además, el signo de V_H nos indicará que tipo de conducción tiene el material: si es positivo será tipo p , y si es negativo será tipo n . El método experimental por el cual se miden estos parámetros utilizando el efecto Hall es el de las estructuras de van der Pauw [10] para un disco de forma arbitraria (véase Fig.4.6), el cual se usa en dos diferentes configuraciones de medición:

- **Para la medición de la resistencia específica.** La corriente I se alimenta en los contactos M y N, y el voltaje se mide en los contactos P,O. Entonces se crean dos resistencias: $R_{MN,OP}$ y $R_{NO,PM}$, la resistencia específica obedece la ecuación de van der Pauw

$$e^{-[(\frac{\pi d}{\rho})R_{MN,OP}]} + e^{-[(\frac{\pi d}{\rho})R_{NO,PM}]} = 1. \quad (4.2)$$

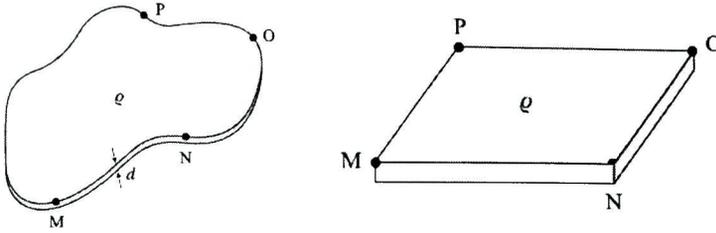


Figura 4.6: Muestras de pruebas de van der Pauw de geometría arbitraria (izquierda) y rectangular (derecha), cada una de ellas con resistividad ρ , espesor d y con contactos idealmente pequeños M, N, O y P [6].

Esta ecuación puede ser resuelta gráfica o numéricamente. Para una muestra con geometría rectangular (véase Fig.4.6), que es la más usada por ser la más práctica, la resistividad puede deducirse de la fórmula [6]:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{MN,OP}. \quad (4.3)$$

En este caso simétrico, la configuración $I - V$ puede ser rotada 90° cuatro veces, y los cuatro valores de voltajes resultantes pueden ser promediados. Adicionalmente, polaridad de la corriente puede ser invertida y los valores obtenidos pueden ser promediados nuevamente. Entonces, las pequeñas asimetrías de la muestra se promedian tomando el valor medio de las ocho mediciones.

- **Para la medición de la concentración de portadores.** Para la determinación de este parámetro, a partir de una medición de efecto Hall a una estructura de van der Pauw, el arreglo $I - V$ se modifica de tal manera que ahora los contactos de la corriente y del voltaje se cruzan. La constante de Hall se encuentra en este caso obteniendo el promedio de dos mediciones

$$R_H = \frac{d}{B} \left(\frac{R_{NP,OM} + R_{OM,PN}}{2} \right) \quad (4.4)$$

De igual manera que en la configuración anterior, este esquema puede ser mejorado tomando un promedio de los ocho términos de la resistencia que se obtienen al rotar

los contactos e invertir la polaridades, una vez obtenido R_H se puede hacer el cálculo de la concentración de portadores y de la movilidad.

4.9. Experimento de la punta caliente.

El experimento de la punta caliente nos proporciona un método simple y eficiente de distinguir entre un semiconductor tipo p y uno tipo n , usando una sonda o punta caliente y un multímetro convencional. El experimento se realiza poniendo en contacto una punta fría y otra caliente con la superficie del semiconductor, en donde ambas puntas están conectadas a un electrómetro o voltímetro. La punta caliente se conecta a la terminal positiva del medidor, mientras que la punta fría se conecta a la terminal negativa. Al colocarle las puntas fría y caliente a un semiconductor tipo n , se obtendrá una lectura de voltaje positivo, mientras que para un semiconductor tipo p el voltaje será negativo. Una explicación sencilla de este experimento es que los portadores (libres) mayoritarios de carga son térmicamente excitados, lo que provoca que dichos portadores se trasladen de la punta caliente a la punta fría. El mecanismo de este movimiento dentro del semiconductor es un tipo de difusión, puesto que el material está uniformemente dopado debido al constante calentamiento del contacto de la punta caliente. Este traslado de cargas mayoritarias define el signo del potencial eléctrico de la corriente medida en el multímetro. Entonces, la zona que rodea la punta caliente está cargada con portadores minoritarios, mientras que la punta fría permanece neutra [10].

Bibliografía

- [1] Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials, V. K. Pecharsky and P. Y. Zavalij, Ed. Springer, 2003.
- [2] Materials Characterization Techniques, S. Zhang, L. Li and A. Kumar, Ed. CRC Press, 2009.
- [3] Principios de Análisis Instrumental, D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman, Quinta Edición, Ed. Mc Graw Hill, 2001
- [4] Physical Principles of Electron Microscopy, R. F. Egerton, Ed. Springer, 2005
- [5] Wavelength Dispersive X-ray Microanalysis, Oxford Instruments Analytical – technical briefing, 2002.
- [6] Springer Handbook of Materials Measurement Methods, H. Czychos, T. Saito and L. Smith, Ed. Springer, 2006.
- [7] Optical Techniques for Solid State Materials Characterization, R. P. Prasankumar and A. J. Taylor, Ed. CRC Press, 2012.
- [8] Semiconductor Physics and Devices Basic Principles, D. A. Neamen, 3rd Edition, Ed. McGraw Hill, 2003.
- [9] Física, R. Resnick, D. Halladay y K. S. Krane, Vol. 2, 4ta edición en español, 4ta reimpresión, Ed. CECSA, 2005
- [10] Microelectronics Journal 37 (2006) 910–915.

Capítulo 5

Experimentación.

De acuerdo con los objetivos de la tesis el trabajo experimental se dividió en dos partes, la primera se centró en obtener y caracterizar una película estequiométrica de ZnS, mientras que la segunda parte consistió en dopar estas películas con diferentes concentraciones de halogenuros de Yb y Er, así como en obtener las propiedades físicas de dichas películas.

5.1. Adaptación del equipo para crecimientos con temperatura.

Lo primero que se realizó, fue la adaptación de un calefactor para nuestro sistema de erosión catódica, así como el diseño de un portasustrato y un obturador para el mismo. Todo esto con la finalidad de poder realizar crecimientos a diferentes temperaturas y cumplir con los objetivos de esta tesis. Tanto el portasustrato como el obturador se fabricaron de acero inoxidable. También se agregó una barrera térmica al portasustrato para evitar el calentamiento excesivo del sistema. Gracias a esto, el equipo de erosión catódica tiene la posibilidad de realizar crecimientos de hasta 400°C. La figura 5.1 nos muestra el diseño del portasustrato, así como una imagen del plato terminado con el calefactor montado, el obturador y una vista superior del equipo con todos los aditamentos mencionados antes.

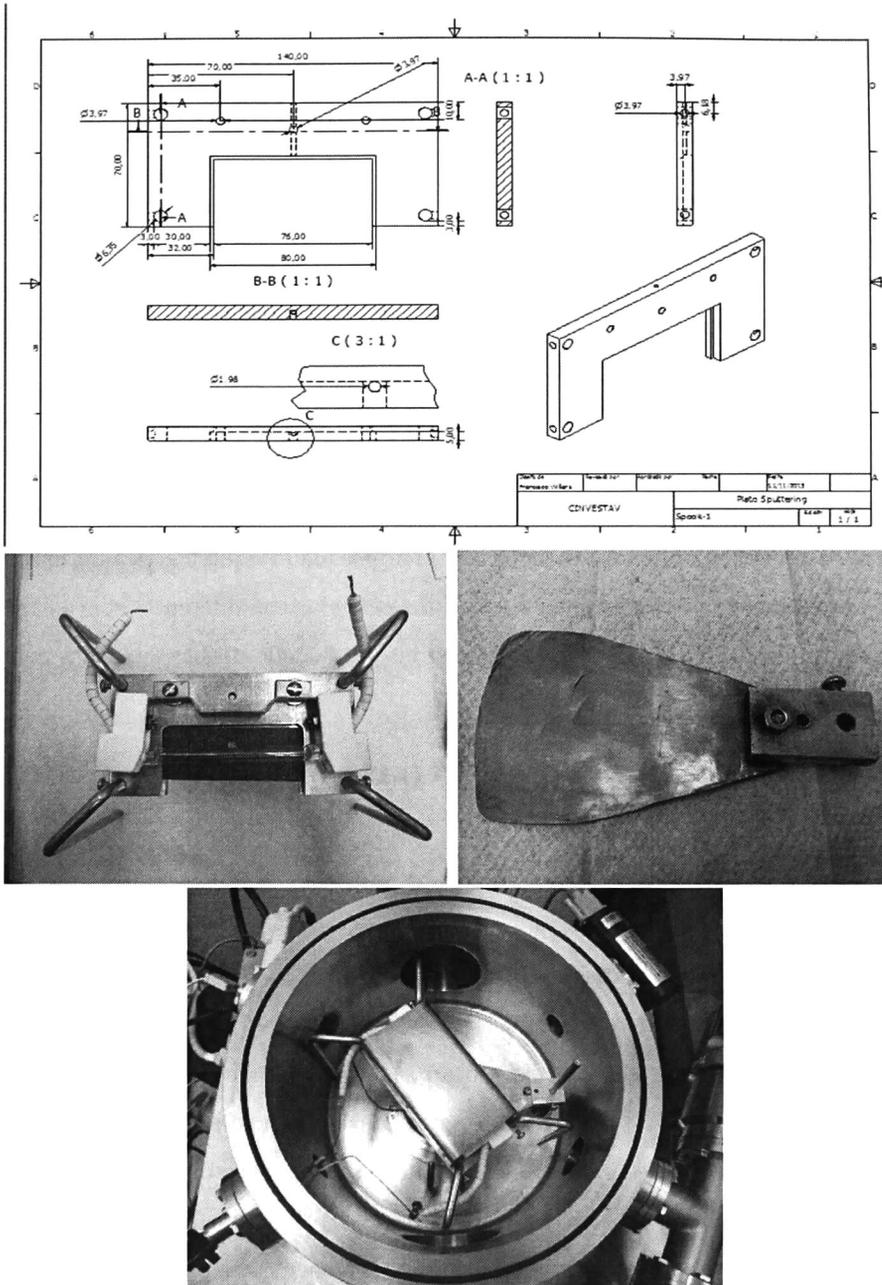


Figura 5.1: Diseño del portasubstrato, fotografía del portasubstrato con el calefactor montado, obturador y vista superior del sistema de erosión catódica.

5.2. Limpieza de Sustratos.

Las películas se crecieron sobre sustratos de vidrio Corning, sin embargo, para asegurar la adherencia de la película, dichos sustratos tuvieron que pasar por un proceso de limpieza previo. Primeramente, los sustratos fueron lavados con agua y un jabón neutro, para después ser enjuagados con agua destilada. Después de esto, los sustratos se sumergían 24 horas en mezcla crómica, para después ser enjuagados nuevamente con agua destilada. Una vez hecho esto, eran sumergidos en una solución 3:1 de agua y ácido nítrico, en donde se ponían a hervir durante una hora. Se esperaba a que la solución con los sustratos se enfriara lo suficiente y se volvían a enjuagar con agua destilada, para después guardarlos en alcohol etílico hasta que fueran usados.

5.3. Parte I.

5.3.1. Preparación de blancos.

Se elaboraron los blancos para el sistema de erosión catódica mezclando polvo de ZnS y S, variando la concentración de S en 0, 0.5, 1, 2, 3 y 5% at. La cantidad en peso que se agregó de ZnS fue de 15 g. Después se colocó la mezcla en la prensa hidráulica y se prensaron con una fuerza de 5 toneladas durante 5 minutos. Usualmente el blanco quedaba muy débil y se fracturaba, por lo que se tenía que volver a moler y prensar en varias ocasiones (alrededor de 8 veces) para obtener un blanco lo suficientemente fuerte como para manipularlo y colocarlo en el sistema.

5.3.2. Crecimiento de películas delgadas.

Todas las películas fueron fabricadas en el mismo sistema de erosión catódica bajo los siguientes parámetros de crecimiento:

- Presión de crecimiento: 10 mTorr.
- Potencia de Radiofrecuencia: 55 W.

- Tiempo de crecimiento: 90 minutos.
- Distancia blanco-sustrato: 5 cm.
- Temperaturas de crecimiento: T.A, 200°C y 300°C.
- Presión base: $1.5-5 \times 10^{-5}$ Torr.

5.4. Parte II.

5.4.1. Elaboración de Blancos.

Los blancos se elaboraron exactamente con el mismo procedimiento que en la primera parte. De acuerdo con los resultados del análisis químico realizados a las películas de la parte I (que se muestran en el capítulo de resultados), se decidió que las películas dopadas serían crecidas a partir de blancos de ZnS+2% at. de S+A, siendo A cloruros de Er y Yb. Las concentraciones de dopantes que se manejaron fueron: 2.5 y 5% at. de ErCl₃, 2.5 y 5% at. de YbCl₃, así como 5% at. de ErCl₃ +5% at. de YbCl₃.

5.4.2. Crecimiento de las películas.

Las condiciones de crecimiento de las películas dopadas fueron los mismos que para las de la parte I, con la excepción de que para las concentraciones de 2.5% at. de ErCl₃ y de 2.5% at. de YbCl₃ se crecieron películas con una temperatura de sustrato de 400°C.

Capítulo 6

Resultados.

6.1. Parte I.

6.1.1. Películas obtenidas.

En la figura 6.1 se pueden observar las películas que se obtuvieron en la primera parte de la experimentación, en la imagen las películas elaboradas se encuentran agrupadas de acuerdo a la concentración de azufre agregado al blanco de ZnS a partir del cual fueron crecidas, y se acomodan de izquierda a derecha en orden ascendente de temperatura de crecimiento.

6.1.2. WDS a películas hechas a temperatura ambiente.

Mediante una microsonda electrónica para microanálisis JXA-8530F se realizó un análisis de WDS a las películas que fueron crecidas a temperatura ambiente, en el que se encontró que la película crecida a partir del blanco de ZnS+2% at. de S resultó ser bastante estequiométrica, con una composición atómica de 49.81% de Zn y 50.19% de S (Fig. 6.2), por lo que esta concentración nominal de ZnS y S fue la elegida para agregar los dopantes. Igualmente, en esta parte del capítulo se presentarán los resultados de las caracterizaciones hechas a las películas crecidas a partir de dicho blanco.

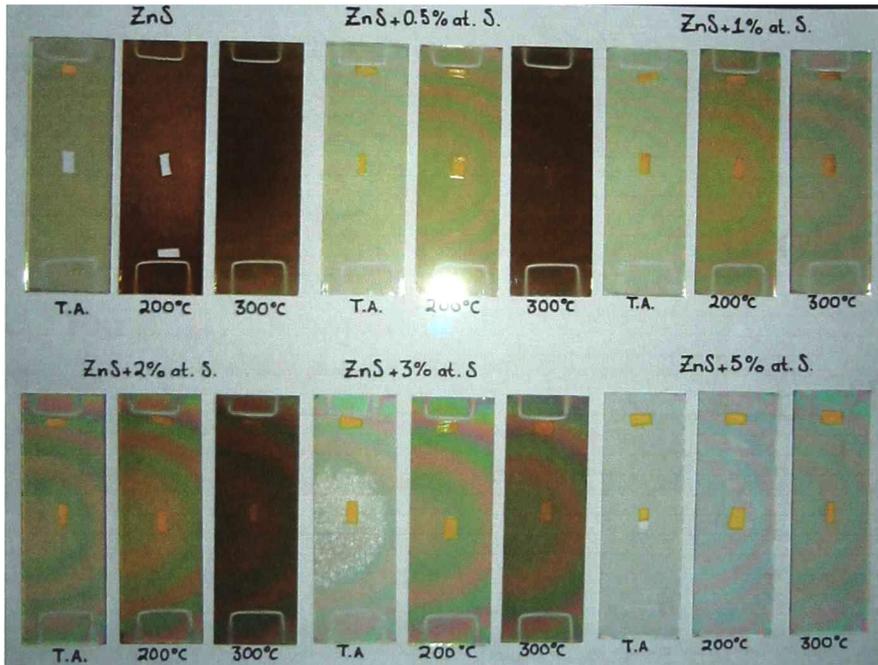


Figura 6.1: Películas de ZnS obtenidas a diferentes temperaturas y concentraciones de S en el blanco.

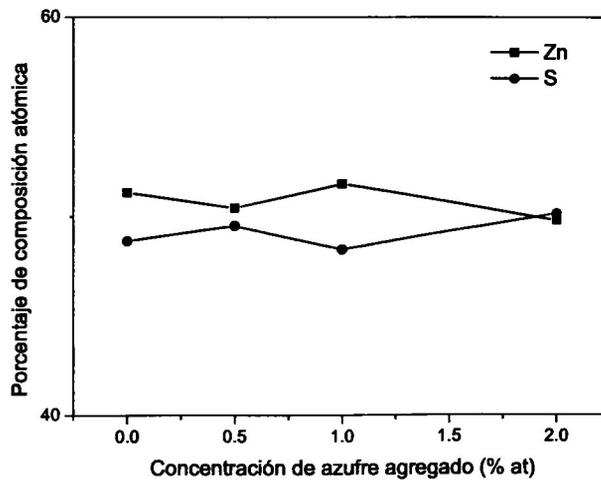


Figura 6.2: Composición de las películas fabricadas a temperatura ambiente.

6.1.3. Perfilometría.

Los espesores de las películas fueron medidos con perfilómetro mecánico marca Sloan modelo Dektak II. Para las muestras crecidas a partir del blanco de ZnS+2% at. de S a temperatura ambiente, 200°C y 300°C, sus espesores en el centro de la película fueron de $0.658 \pm 0.016 \mu\text{m}$, $0.492 \pm 0.047 \mu\text{m}$ y $0.543 \pm 0.006 \mu\text{m}$ respectivamente. Usualmente para las películas elaboradas por erosión catódica, al aumentar la temperatura del sustrato al momento del crecimiento hace que las películas sean más delgadas, es decir, a mayor temperatura menor espesor tendrá la muestra, lo cual se debe en parte a una reevaporación de los materiales y a la reducción del coeficiente de pegado entre el sustrato y las partículas eyectadas por el blanco. Esto nos haría pensar que la muestra crecida a 200° debería de ser más gruesa que la que se hizo a 300°C, pero esto no sucedió así. La diferencia sin embargo, no fue substancialmente grande (51 nm \sim 9%) cuyo origen pudo haber estado asociado a ligeros cambios en el acople de impedancia o a fluctuaciones en la presión durante los crecimientos, las cuales tienen un efecto en la energía con la que llegan los átomos al sustrato y, por lo tanto, en la probabilidad de reevaporación.

6.1.4. Difracción de Rayos X.

Con el fin de obtener información estructural de nuestras películas, se realizaron mediciones de difracción de rayos X con un difractómetro marca Rigaku modelo Dmax 2100. Los difractogramas que se muestran en la figura 6.3 fueron hechos con un ángulo de incidencia de 1.5°, con una fuente de cobre ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). En ellos se puede ver que todas las películas mostraron una buena calidad cristalina (desde el punto de vista del ancho medio de los picos), y que lo más probable es que exista una mezcla de fases cúbica y hexagonal, ya que los picos principales de ambas estructuras tienen posiciones en 2θ muy similares, por lo que no es posible resolver experimentalmente los picos asociados a ambas fases. A su vez, es notable que haya una orientación preferencial en la dirección (111) de la esfalerita y (002) de la wurtzita. Al revisar cuidadosamente los difractogramas, podemos ver que al aumentar la temperatura de crecimiento existen varios cambios en la estructura de las películas, el más notable de ellos es que la intensidad del pico principal va

disminuyendo, y otros picos que no se visualizaban o que eran muy pequeños se hacen más intensos, esto quiere decir que al aumentar la temperatura estamos disminuyendo la orientación preferencial en las películas. Otra tendencia que se encontró en la mayoría de las muestras crecidas a partir de los blancos de ZnS+S es que al aumentar la temperatura el ancho medio de los picos se hacia un poco más grande, por ejemplo, para la muestra crecida a temperatura ambiente el ancho medio del pico principal es de 0.4617° , mientras que para la elaborada a 300° es de 0.5299° , lo que significa que de acuerdo con la ecuación de Scherrer [1] existe una disminución en el tamaño de cristalito, es decir, las películas son más policristalinas a mayor temperatura de crecimiento.

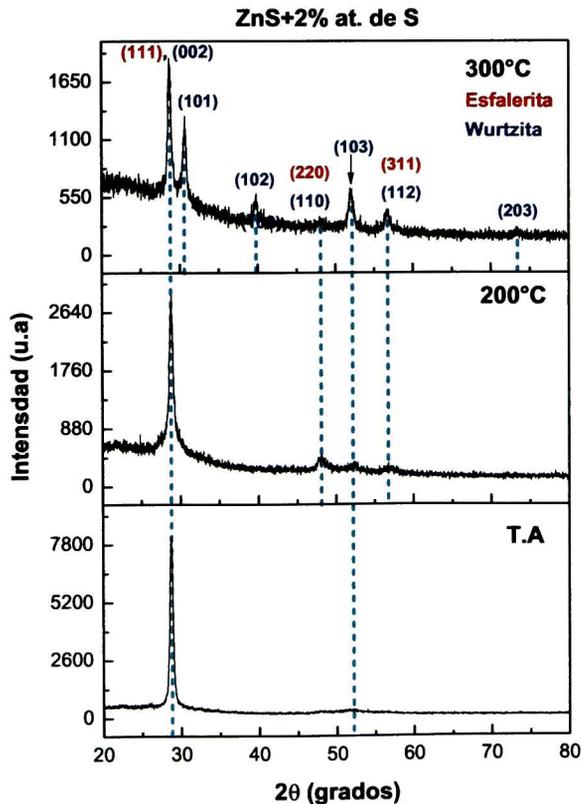


Figura 6.3: Difractograma de las películas crecidas a partir del blanco: ZnS+2% at. de S.

6.1.5. Microespectroscopía Raman.

Usando un microespectrómetro Raman marca Dilor modelo Labram II, se obtuvieron los espectros Raman de las películas (Fig.6.4), en ellos se puede notar que para todas las muestras existe una banda centrada alrededor de los 353 cm^{-1} , la cual coincide con lo reportado en la literatura para las estructuras cristalinas del ZnS [2], es decir, dicha banda corresponde a las frecuencias vibracionales tanto de la estructura esfalerita como de la wurtzita, por lo que una vez más, es imposible discernir por esta técnica entre ambas estructuras, sin embargo, estamos confirmando que el material que tenemos en nuestras películas es ZnS, ya que las otras bandas que se ven en los espectros son debidas al sustrato de vidrio. A su vez se observa que al aumentar la temperatura de crecimiento de la película, la señal del espectro Raman se vuelve un poco más ruidosa y menos intensa, lo cual puede ser un indicador de una disminución en la cristalinidad de la muestra, en concordancia con los resultados de Rayos X.

6.1.6. Espectroscopía de Fotoluminiscencia.

Los espectros de fotoluminiscencia (Fig.6.5) fueron obtenidos a temperatura ambiente con el mismo equipo que se hicieron las mediciones de espectroscopía Raman, la longitud de onda de la luz del láser que se utilizó para excitar la muestra fue de 488 nm (azul). En dichos espectros podemos notar que en todos los casos existen varias bandas de emisión, las más notables son una centrada alrededor de los 545 nm, otra alrededor de los 677 nm y una más aproximadamente en 730 nm, sin embargo la banda centrada en los 677 nm y la ubicada en los 545 nm corresponden ambas a la fotoluminiscencia del sustrato. Por lo que solo podemos asociar a fotoemisiones de nuestro material la banda centrada en 730 nm. Energéticamente esta emisión corresponde a la desexcitación radiativa de un electrón entre dos niveles con una diferencia de energía de alrededor de 1.7 eV. Debido a que la longitud de onda de la luz utilizada fue de 488 nm, no pudimos haber excitado electrones hacia un nivel de energía mayor que 2.54 eV, lo que descarta transiciones electrónicas que provengan de niveles energéticos mayores a dicho valor. Entonces, de acuerdo con la referencia [3], las emisiones alrededor de los 730 nm que se observan en los espectros,

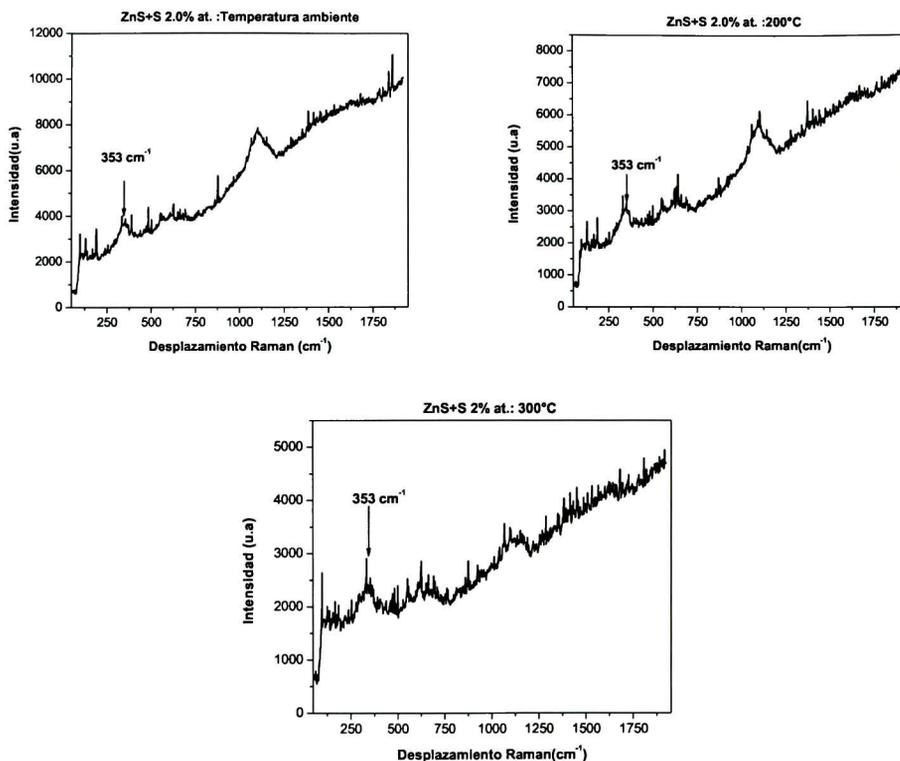


Figura 6.4: Espectros Raman de las películas crecidas a partir del blanco: ZnS+2% at. de S.

pueden ser asociadas a la transición electrónica desde niveles energéticos creados por vacancias de azufre tipo V_S^{2+} y V_S^+ hacia la banda de valencia, pues dichos niveles se encuentran dentro de la banda de energía prohibida en 1.4 y 1.75 eV respectivamente, lo cual coincide aproximadamente con la energía de la fotoluminiscencia observada y además están dentro del rango de niveles hasta los cuales se pudo realizar la excitación electrónica. Igualmente, se puede notar que existe un decremento en la intensidad de las bandas al ir aumentando la temperatura de crecimiento de la película, esto puede deberse a que la formación de defectos en la red cristalina, tales como dislocaciones y fronteras de grano, estén creando diversos niveles energéticos intermedios entre los niveles de las vacancias y la banda de valencia, los cuales no permiten que exista una desexcitación radiativa, sino

que propician una desexcitación vía procesos de termalización.

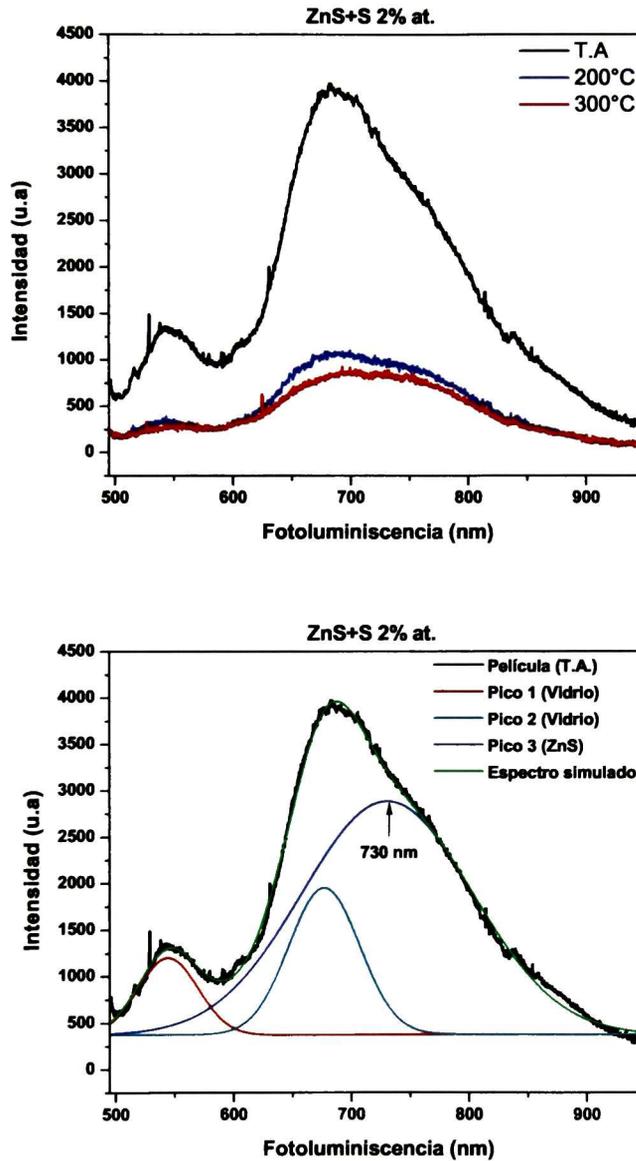


Figura 6.5: Espectros de fotoluminiscencia tomados a T.A. para las películas crecidas a partir del blanco: ZnS+2% at. de S (arriba) y deconvolución del espectro de la película crecida a T.A. (abajo).

6.1.7. Reflectancia y Transmitancia.

Con un espectrofotómetro marca Scientific Computing Inc, modelo FilmTek 3000, se midió el porcentaje de reflectancia y transmitancia de las películas crecidas a partir del blanco de ZnS+2% at. de S. El rango de las longitudes de onda con las que se hizo la medición fue de 250 a 850 nm. En los espectros de transmisión y reflexión (Fig. 6.6), se observa que para la película crecida a temperatura ambiente su transmitancia en la región de transparencia oscila alrededor del 70%. De igual manera, podemos notar como al aumentar la temperatura de crecimiento de la película hay una marcada disminución de la transmitancia así como de la región de transparencia en el rango de medición. Este fenómeno puede notado con el simple hecho de observar la serie de películas, ya que claramente se ve como se oscurecen en función de la temperatura de crecimiento. En base a los resultados obtenidos de la difracción de rayos X, podemos relacionar esta pérdida de transparencia con la disminución en la cristalinidad de las películas al incrementar la temperatura de crecimiento, ya que al disminuir el tamaño de cristalito se fomenta la formación de defectos en la red, tales como las fronteras de grano y las dislocaciones, que pueden absorber o dispersar la luz de distintas frecuencias y por lo tanto oscurecer las muestras. Es poco probable que se pueda relacionar esta pérdida de transparencia con otros defectos de la red tales como vacancias de S y Zn, así como con átomos o iones de S o Zn en sitios intersticiales, ya que este tipo de defectos dan lugar a niveles energéticos dentro de la banda prohibida con energías bien definidas o muy cercanas a un cierto valor (Véase Ref.[3]), lo que ocasionaría solamente absorciones en un pequeño rango de longitudes de onda, es decir, solamente aparecerían bandas de absorción en ciertos valores de longitud de onda. Nosotros por el contrario observamos un decremento del porcentaje de transmisión en todo el rango de longitudes de onda que abarca la medición, es por esto que asociamos tal fenómeno con la disminución del tamaño de cristalito en las películas y a los defectos de la red cristalina que esto acarrea. Por otra parte, la reflectividad no se ve muy afectada con la temperatura de sustrato, lo que nos habla de que al parecer no hay grandes cambios en la rugosidad de las películas en función de la temperatura de crecimiento.

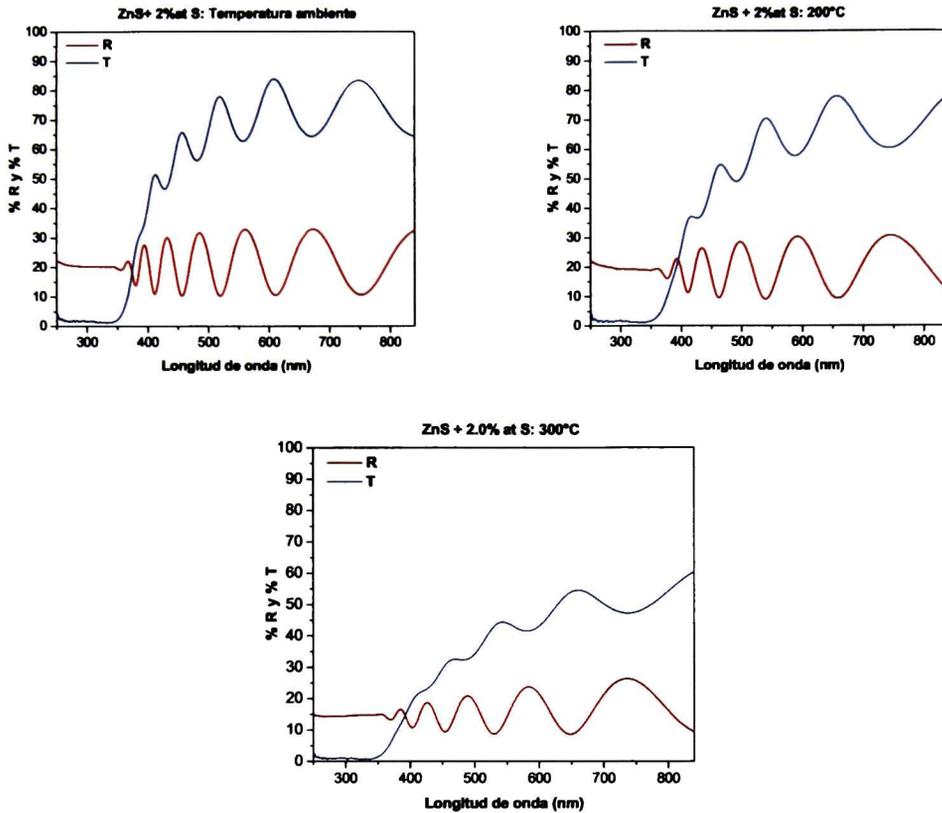


Figura 6.6: Porcentaje de Reflectancia y Transmitancia.

6.1.8. Propiedades eléctricas.

Primeramente se trató de medir las propiedades eléctricas de las muestras con un equipo de Efecto Hall, pero debido a la alta resistividad de las muestras, no fue posible para el equipo realizar las mediciones. Posteriormente se intentó medir la resistividad por el método de cuatro puntas, pero nuevamente las muestras tuvieron resistividades superiores al rango de medición del equipo. De estos intentos de medición se dedujo que las resistividades de las películas eran mayores a los $10^7 \Omega\text{-cm}$, ya que éste es el límite de medición para ambos equipos. Entonces se utilizó un medidor de alta resistencia Hewlett 4329A; de dichas mediciones se confirmó que nuestras películas tienen resistividades del orden de los $10^7 \Omega\text{-cm}$, las cuales son bastante altas.

6.2. Parte II. Películas impurificadas con cloruros de Yb y Er.

6.2.1. Películas obtenidas.

En la figura 6.7 podemos ver una imagen de las películas dopadas que se obtuvieron. Se encuentran agrupadas de acuerdo a la concentración nominal de dopantes en el blanco y ordenadas conforme a la temperatura de crecimiento.

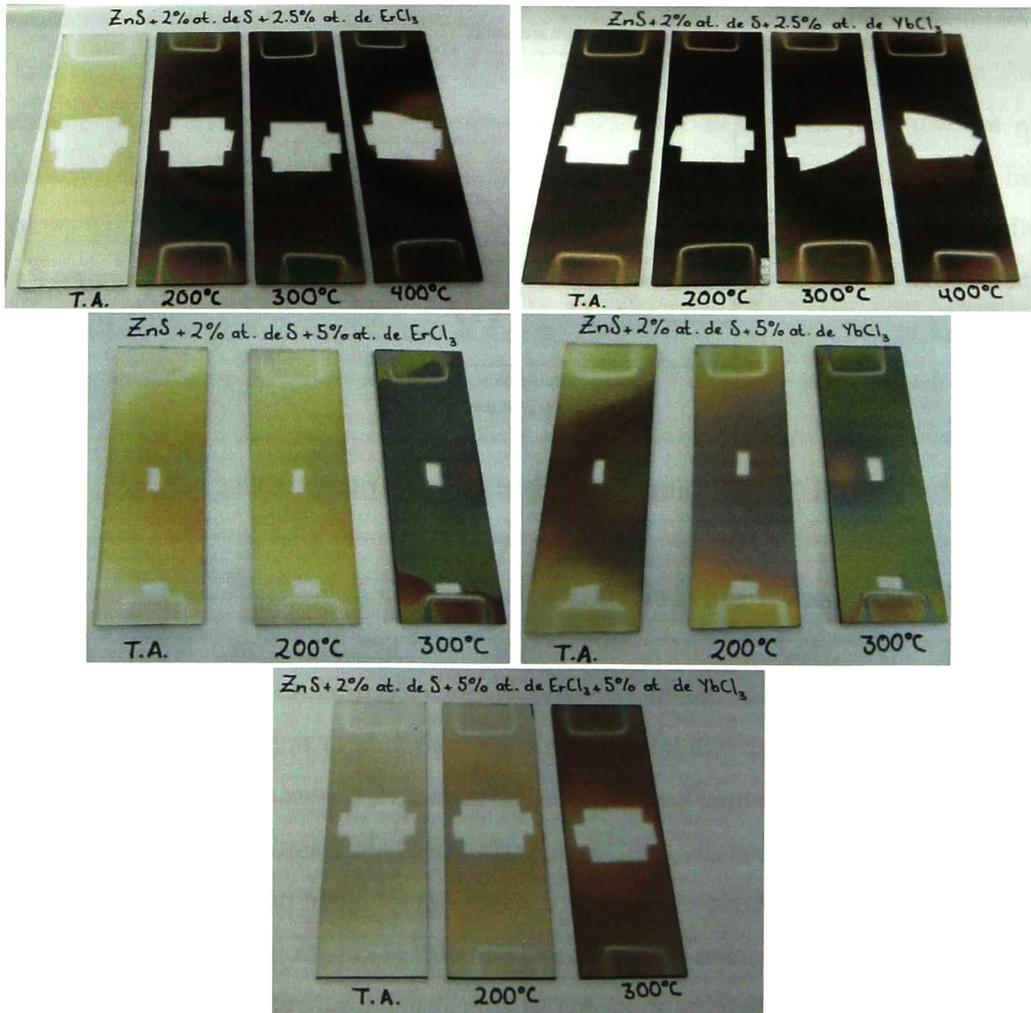


Figura 6.7: Películas dopadas.

6.2.2. Perfilometría.

El espesor de las muestras se midió con el mismo perfilómetro que las películas sin dopar, figura 6.8. Un resultado notorio es que las películas dopadas fueron mucho más delgadas que las películas sin impurificar, incluso se puede percibir en la figura 6.8 como al ir aumentando la cantidad de dopantes en el blanco, las películas van siendo cada vez más delgadas. Esto puede asociarse al hecho de que los átomos de Er e Yb son más pesados que los de Zn y S ya que, al ser la erosión catódica un fenómeno de transferencia de momento, la eficiencia de la erosión es disminuida. Esta hipótesis concuerda con el hecho de que las películas de menor espesor fueron aquellas impurificadas con los cloruros de ambos lantanoides (Fig. 6.8). A su vez se puede observar que al aumentar la temperatura de sustrato en el crecimiento las películas son más delgadas debido a la disminución del coeficiente de pegado entre sustrato y el material, así como a la re-evaporación del mismo.

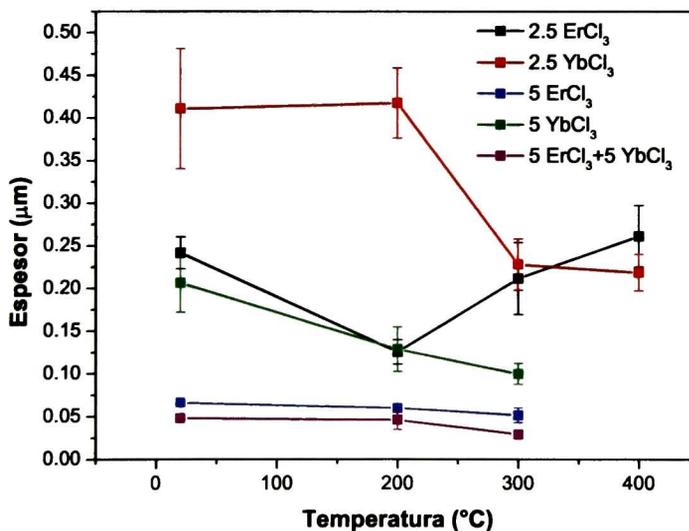


Figura 6.8: Espesores de películas dopadas.

6.2.3. Difracción de Rayos X.

En los difractogramas de las películas dopadas (Figs. 6.9, 6.10 y 6.11) lo primero que se puede observar es que la cristalinidad de todas las muestras es mucho menor que la de las películas no dopadas. Esto quiere decir que los impurificantes que agregados modificaron la red cristalina del ZnS de tal manera que se comienza a perder el orden a largo alcance. Analizando primeramente los difractogramas de las películas crecidas a partir de los blancos a los que se les agregó un 2.5 % at. de impurificantes (Fig.6.9), se observa que las que se elaboraron a temperatura ambiente resultaron ser amorfas, pero al hacer crecimientos a 200 y 300°C las muestras mostraron una cierta cristalinidad. De hecho, en las impurificadas con ErCl_3 vemos que hasta la que se creció a 300°C, su cristalinidad mejoraba con el aumento de la temperatura de depósito. Por esta razón se decidió hacer un cuarto crecimiento a 400°C para dicha concentración de impurificantes, y así analizar si se podía mejorar la cristalinidad de las muestras aumentando aún más la temperatura de crecimiento. Sin embargo esto no sucedió, pues es claro que las películas crecidas a 400°C son menos cristalinas que las que se elaboraron a 300°C. Con el incremento de la temperatura solo se logró modificar ligeramente la orientación preferencial en la que crecen los cristalitos, pues aparecen algunos picos que no fueron evidentes en las demás muestras.

En los difractogramas de las películas crecidas a partir de los blancos con 5 % at. de impurificantes, se observa que las muestras resultaron ser totalmente amorfas (Fig. 6.10). Lo mismo sucedió con las que se crecieron a partir del blanco con 5 % at. de ErCl_3 +5 % at. de YbCl_3 (Fig.6.11). Esto quiere decir que al ir aumentando la concentración de dopantes se va perdiendo la cristalinidad del material, hasta llegar a una cierta concentración en la que se vuelve completamente amorfo sin importar la temperatura del sustrato al momento del depósito. Existen varias posibles explicaciones de cómo y por qué es que esto sucede, primeramente hay que tener en cuenta que además del ZnS dopado podemos obtener pequeños agregados de otros materiales, sobre todo en las que tienen mayor concentración de impurificantes. Analizando los posibles materiales que se podían llegar a formar se encontró que existe una alta probabilidad de tener ZnCl_2 en nuestras películas, ya que es

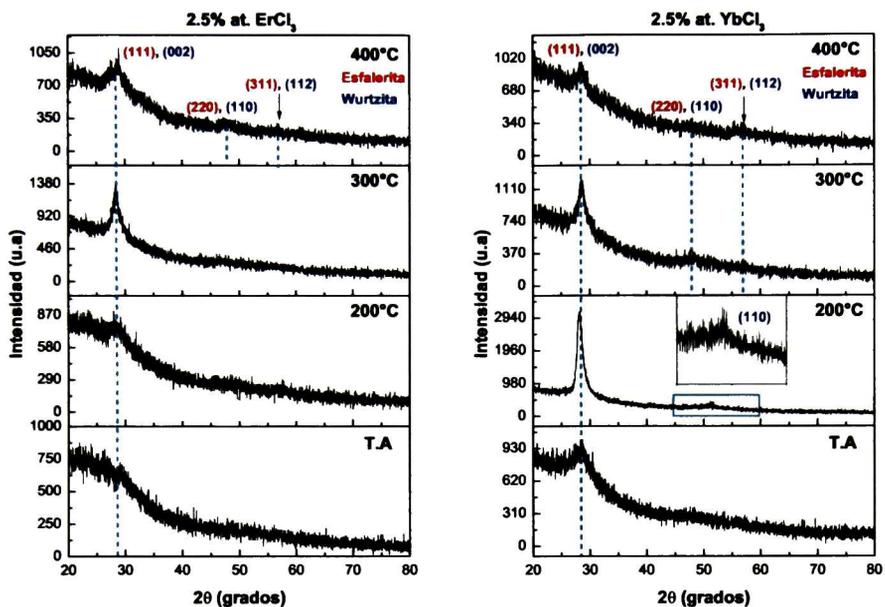


Figura 6.9: Difractogramas de las películas dopadas (2.5% at.).

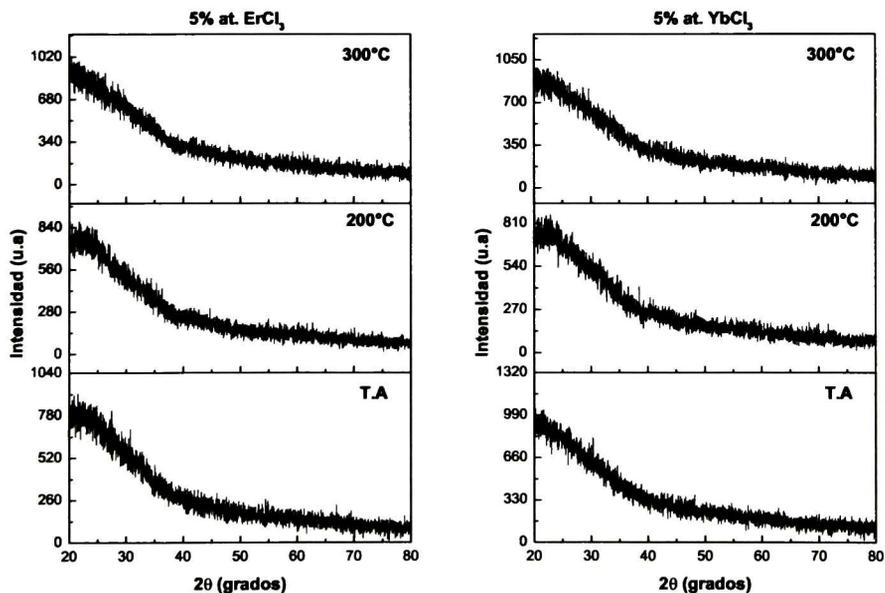


Figura 6.10: Difractogramas de las películas dopadas (5% at.).

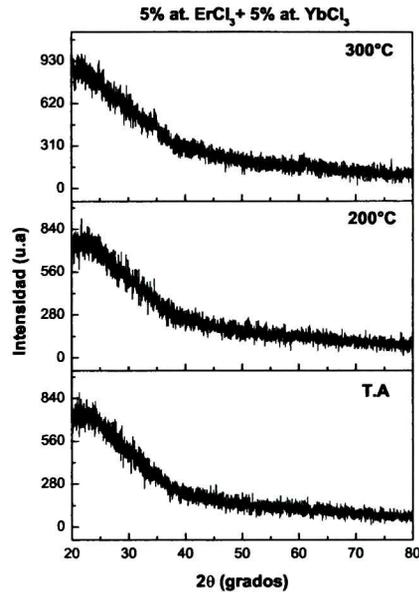


Figura 6.11: Difractogramas de las películas dopadas (5% at. ErCl_3 +5% at. YbCl_3).

un material sólido cuya estructura cristalina más común tiene una entalpía de formación de -415.1 KJ/mol , la cual es menor (más negativa) que las reportadas para las estructuras de ZnS , lo que quiere decir que tiene una gran probabilidad de formarse, sobre todo en aquellas películas con más alta concentración de impurificantes. Por tanto, no obstante que no se observaron picos de difracción relacionados al ZnCl_2 , no es posible descartar la existencia de formaciones nanométricas de este compuesto. Adicionalmente, puesto que las estructuras cristalinas del ZnCl_2 , así como sus parámetros de red, son bastante diferentes a los del ZnS , la formación de este compuesto en nuestras películas podría causar un desorden en la red del ZnS . Otro factor que puede contribuir a la pérdida de la cristalinidad de las películas es la entrada del Er y el Yb en la red del ZnS , es decir, para que un átomo entre en una red cristalina, ésta debe de tener el espacio adecuado para que el impurificante se integre a ella. Analizando las estructuras cristalinas del ZnS podremos ver cuáles son las posibilidades que tienen el Yb y el Er para entrar en la red. Primeramente, hay que recordar que en la esfalerita los iones S^{2-} forman una red fcc, y los cationes Zn^{2+} ocupan la mitad de los huecos tetraédricos, mientras que en la

wurtzita los iones S^{2-} forman una red hcp y los cationes Zn^{2+} ocupan la mitad de los huecos tetraédricos. Sin embargo, ambas redes tienen también huecos octaédricos que están todos vacíos, y es sabido que la relación de radios entre un catión y un anión de la red (r^+/r^-) debe de tener un valor entre 0.225 y 0.414 para que el catión quepa en un hueco tetraédrico de la red de aniones, y de entre 0.414 y 0.732 para que quepa en un hueco octaédrico [4]. Hay que recordar además que los huecos tetraédricos tienen un número de coordinación (N.C.) de 4 y los octaédricos de 6. Entonces analizando los radios de los iones en cuestión (S^{2-} , Zn^{2+} , Yb^{3+} y Er^{3+}), veremos que para un N.C.=6, la relación de radios entre el S^{2-} y el Er^{3+} es de $r^+/r^-=1.03 \text{ \AA}/1.70 \text{ \AA}=0.606$, mientras que para el S^{2-} y el Yb^{3+} es de $r^+/r^-=1.008 \text{ \AA}/1.70 \text{ \AA}=0.593$ (radios iónicos tomados de [5]), lo cual nos dice que los iones Yb^{3+} y Er^{3+} podrían caber perfectamente en uno de los huecos octaédricos de las redes del ZnS. Es decir, tienen una gran posibilidad de entrar en una posición intersticial de la red, lo cual, si llegara a suceder sin duda alguna modificaría y desordenaría la estructura cristalina del ZnS. Otra posibilidad es que como vimos en los espectros de fotoluminiscencia, existen vacancias de S en la red, por lo que los iones lantánidos podrían entrar en dichas posiciones, lo que también desordenaría la red, sin embargo, es poco probable que esto ocurra, debido a que se estaría sustituyendo un anión por un catión, lo que causaría repulsión entre los iones de Er y Zn. Desafortunadamente, debido a la naturaleza amorfa de las muestras, no es posible establecer cambios en los parámetros de red debidos a la impurificación (como usualmente se hace a través de la posición de los picos de difracción).

6.2.4. Microespectroscopía Raman.

No nos fue posible detectar ninguna señal Raman en ninguna de nuestras muestras, esto puede deberse a dos cosas, la primera es que nuestras películas son demasiado delgadas, y por lo tanto muy probablemente la intensidad de las emisiones era tan débil que resultaba indetectable para el equipo, y la segunda es que como se pudo ver en los experimentos de difracción de rayos X las muestras son poco cristalinas o amorfas, por lo que no se pueden medir sus modos normales de vibración. La figura 6.12 es un ejemplo de

la señal que se obtuvo para todas las películas. Se presentan los espectros de las muestras crecidas a partir de los blancos con 2.5% de dopaje a una temperatura de sustrato de 400°C, debido a que ambas tenían cierta cristalinidad y por lo tanto era probable que mostraran modos Raman. Además se comparan con la señal del sustrato de vidrio para mostrar que las pequeñas bandas que se pueden apreciar en los espectros de las películas, corresponden a la señal atenuada del espectro del vidrio.

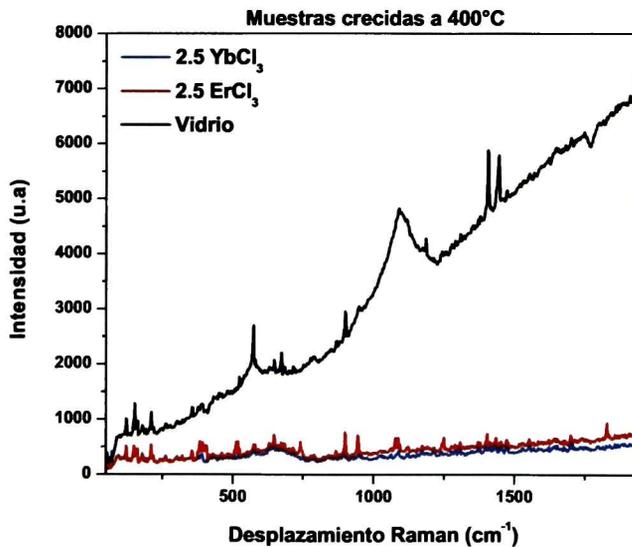


Figura 6.12: Espectro Raman de algunas películas dopadas.

6.2.5. Espectroscopía de Fotoluminiscencia ($\lambda_{laser} = 980 \text{ nm}$).

Se midió la fotoluminiscencia de las películas con un láser de longitud de onda en el infrarrojo ($\lambda = 980 \text{ nm}$), con la finalidad de ver si en nuestras películas existía el efecto de conversión ascendente; sin embargo, no se pudo detectar señal alguna en ninguna de las películas. En la figura 6.13 podemos ver un ejemplo representativo de la señal que se obtuvo en el resto de las películas. Se muestra el espectro de la película crecida a 300°C debido a que se supondría que las películas impurificadas con ambos dopantes son las que tienen mayor probabilidad de mostrar conversión ascendente. Adicionalmente, se compara con

la señal de la película sin dopar, de un sustrato de vidrio y de una oblea de silicio pulida. Podemos ver que el espectro de fotoluminiscencia que aparece con mayor intensidad en la figura corresponde al silicio, y que la señal de la película parece ser el mismo espectro del silicio pero atenuado. Es bien sabido que el silicio no tiene fotoluminiscencia alguna, por lo que lo que se muestra en la gráfica es solo el ruido del sistema y del entorno. Este resultado indica que no logramos obtener el efecto de conversión ascendente en nuestras películas.

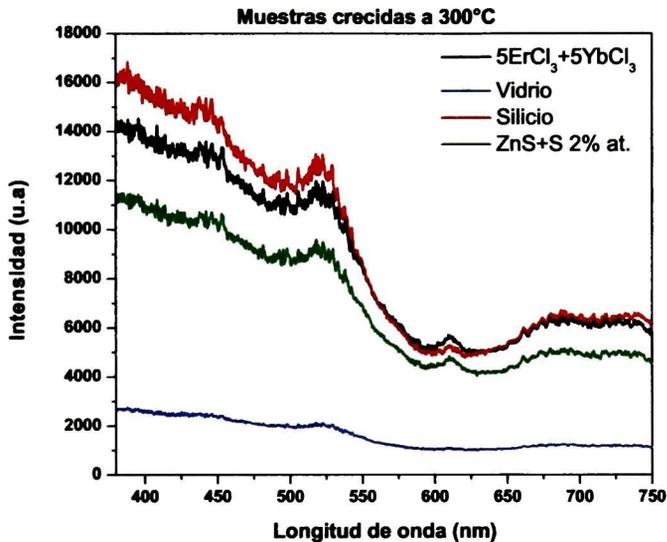


Figura 6.13: Espectro de Fotoluminiscencia ($\lambda_{laser} = 980 \text{ nm}$).

6.2.6. Espectroscopía de Fotoluminiscencia ($\lambda_{laser} = 488 \text{ nm}$).

Se midió la fotoluminiscencia de las muestras excitándolas con un la linea azul ($\lambda = 488 \text{ nm}$) de un láser de Argón. No se encontró ninguna señal de fotoluminiscencia en ninguna de las películas, ni en las que se crecieron sobre vidrio ni sobre silicio, lo que nos dice que nuestras muestras no presentan fotoluminiscencia o que son muy delgadas como para poder detectar sus emisiones. En la parte superior de la figura 6.14 se ven algunos ejemplos de los espectros que se obtienen al hacer las mediciones en las películas crecidas sobre

vidrio. Como se puede observar, toda la señal detectada es debida al sustrato de vidrio. La ausencia de emisión de las películas se corrobora en la parte inferior de la figura 6.14, donde se muestran algunos espectros tomados de películas crecidas sobre silicio. Este comportamiento es el que se ve en todas las muestras. La posible razón por la que se pierde la fotoluminiscencia es que, como las películas son amorfas, tienen muchos estados localizados dentro de la banda prohibida, esto propicia a que las desexcitaciones de los electrones sean por procesos de termalización y no radiativamente.

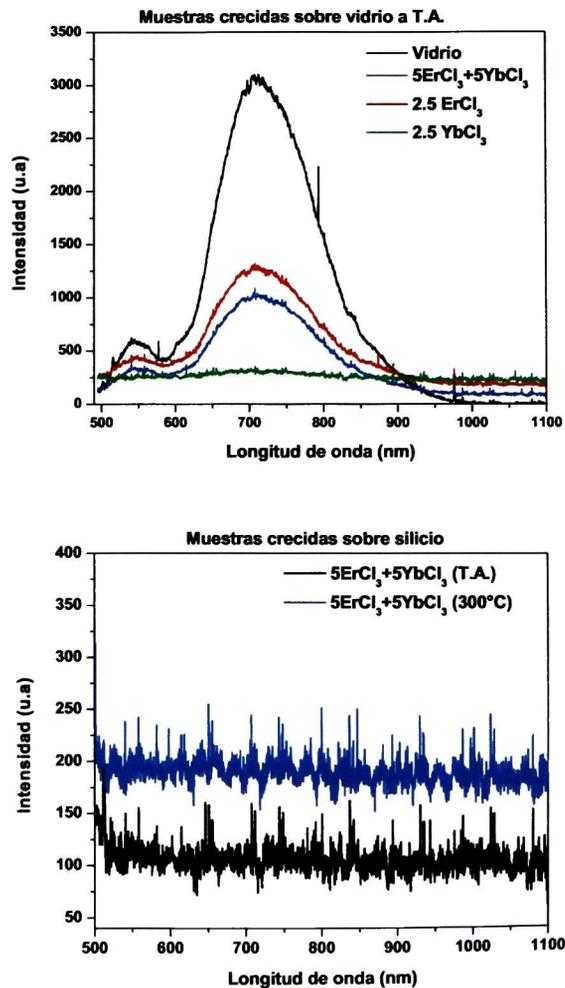


Figura 6.14: Espectros de Fotoluminiscencia de películas dopadas: sobre vidrio (arriba) y sobre silicio (abajo) ($\lambda_{laser} = 488 \text{ nm}$).

6.2.7. Propiedades eléctricas.

Efecto Hall

Se hicieron mediciones de efecto Hall a todas las películas dopadas, obteniéndose las resistividades, movilidades y concentración de portadores de cada una de ellas.

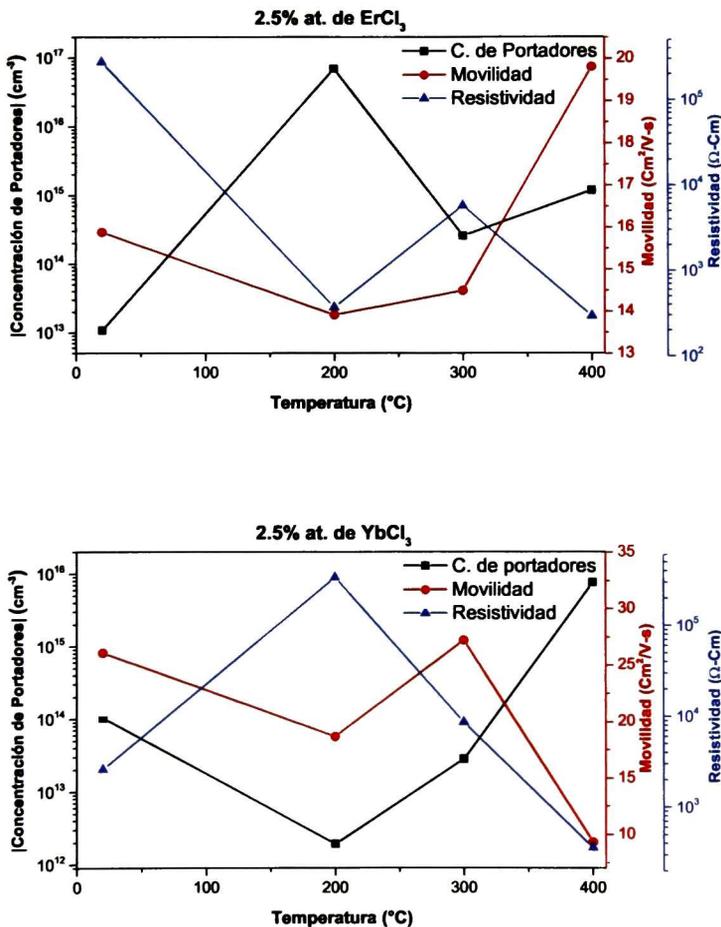


Figura 6.15: Mediciones de efecto Hall (2.5 % at. ErCl₃ y 2.5 % at. YbCl₃).

En las figuras 6.15, 6.16 y 6.17 se muestran todos los datos obtenidos de las mediciones de efecto Hall para las películas. De entre todos los resultados podemos destacar que existen varias películas cuya resistividad se disminuyó en varios órdenes de magnitud en

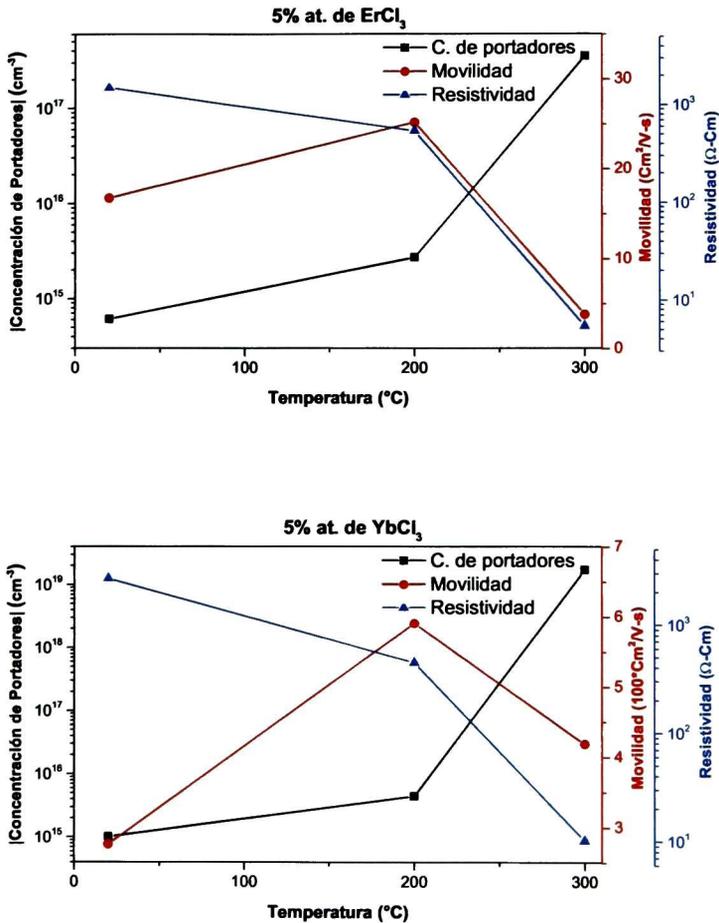


Figura 6.16: Mediciones de efecto Hall (5 % at. ErCl₃ y 5 % at. YbCl₃).

comparación con las películas sin dopar, cuya resistividad era del orden de los 10⁷ Ω-cm. De éstas la que obtuvo el valor más bajo de resistividad fue la crecida a 300°C a partir del blanco con 5% at. de ErCl₃, con un valor de 5.44 Ω-cm. La muestra con la mayor concentración de portadores es la crecida a 300°C a partir del blanco con 5% at. de YbCl₃, con un valor de 1.71×10¹⁹ cm⁻³, mientras que la que obtuvo la mayor movilidad fue la que se fabricó a partir del blanco con 2.5% at. de YbCl₃ a 300°C, con un valor de 27.2 cm²/V-s. El signo de los portadores mayoritarios no pudo ser determinado mediante esta

prueba.

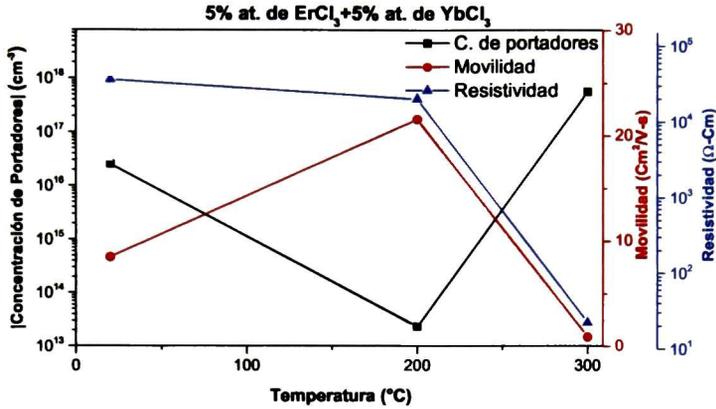


Figura 6.17: Mediciones hechas por efecto Hall (5 % at. ErCl_3 + 5 % at. YbCl_3).

Cuatro Puntas.

Para corroborar los resultados obtenidos en el equipo de efecto Hall, realizamos la medición de la resistividad de las muestras en un equipo de cuatro puntas.

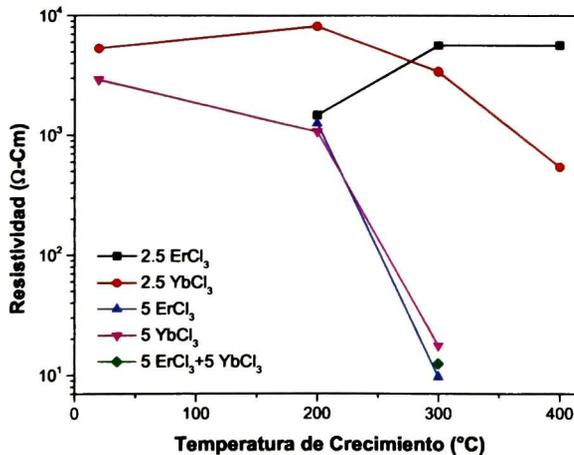


Figura 6.18: Medición de resistividad por Cuatro Puntas.

En general los resultados de ambas técnicas fueron coincidentes, a pesar de que algunas de las películas no pudieron ser medidas en este equipo, resultó que éstas eran las más resistivas en las mediciones realizadas por efecto Hall. Por otra parte, las que sí pudieron medirse dieron valores de resistividad del mismo orden de magnitud que las mediciones Hall (Fig. 6.18). La muestra con la menor resistividad resultó ser nuevamente la crecida a 300°C a partir del blanco con 5% at. de ErCl_3 , con un valor de 9.72 $\Omega\text{-cm}$.

Mediciones por punta caliente.

Para poder conocer el signo de los portadores mayoritarios recurrimos a la prueba de la punta caliente, ya que en los materiales amorfos, el signo del coeficiente Hall no necesariamente da el tipo de portadores responsables de la conductividad. Esto se conoce como la anomalía del signo del coeficiente Hall en materiales amorfos [6]. Todas las muestras mostraron comportamiento tipo n (Fig. 6.19), lo cual era de esperarse por el efecto del cloro en nuestro material.

Resumen de propiedades eléctricas.

La resistividad de todas las películas disminuyó por lo menos en un par de órdenes de magnitud con respecto a aquellas sin impurificar. De éstas, la más conductiva fue la elaborada a 300°C a partir del blanco impurificado con 5% at. de ErCl_3 , cuya resistividad tuvo un valor de 5.44 $\Omega\text{-cm}$ según las mediciones de efecto Hall. Esta misma muestra registró la resistividad más baja en las mediciones hechas por cuatro puntas, con un valor de 9.72 $\Omega\text{-cm}$. A su vez, las mediciones de punta caliente muestran que todas las películas son tipo n . La disminución en la resistividad de las muestras se asocia a la incorporación del cloro en el material, y no a los elementos lantanoides. Ya que en un trabajo de tesis previo [7], en el que las películas de ZnS sólo se impurificaron con Yb y Er, no se encontró ninguna disminución en la resistividad del material. Una explicación de esto, es que los niveles energéticos de los iones Er^{3+} e Yb^{3+} (Fig. 2.5), son demasiado profundos dentro de la banda de energía prohibida del ZnS como para contribuir con el transporte de carga. Según la literatura, el menor valor de resistividad reportado para

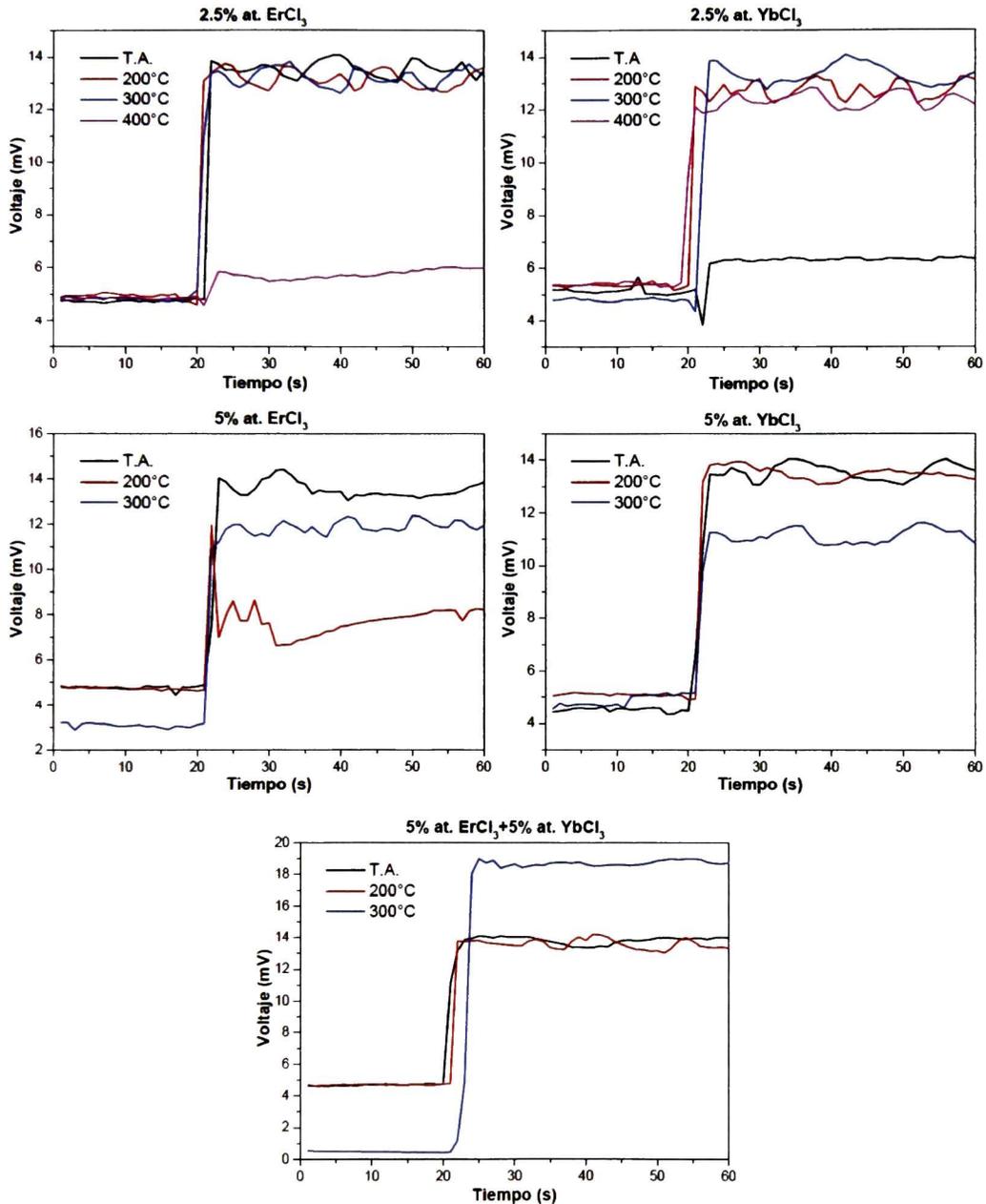


Figura 6.19: Mediciones de punta caliente.

películas de ZnS dopadas tipo n , es de $0.045 \Omega\text{-cm}$ [8]; dichas muestras fueron fabricadas mediante evaporación por haz de electrones y fueron dopadas con In. Por otra parte, para películas de ZnS dopadas con Cl, la resistividad más baja que se tiene reportada es de

0.2 Ω -cm [9], la cual es menor que la obtenida en el presente trabajo, sin embargo, estas muestras fueron crecidas por MOCVD.

6.2.8. Reflectancia y Transmitancia (250-850 nm).

Mediante un espectro fotómetro marca Scientific Computing Inc, modelo FilmTek 3000, se midió el porcentaje de luz transmitida y reflejada por las películas en un rango de longitudes de onda de 250 a 850 nm (Figs. 6.20, 6.21 y 6.22). Se puede ver de las gráficas de transmitancia que a pesar de que la mayoría de las películas son bastante absorbentes, hubo algunas, como la crecida a partir del blanco con 2.5 % at. de ErCl_3 a T.A, que tuvieron un alto porcentaje de luz transmitida, incluso mayor del 75 % en la región de transparencia, otras películas mostraron un porcentaje más reducido, de alrededor del 55 %. Sin embargo hubo algunas películas que resultaron más absorbentes, sobre todo las crecidas a 300°C, que no presentaron una región de transparencia en el rango de medición, sino que la transmitancia mostró una pendiente decreciente hacia menores longitudes de onda. Este comportamiento, en el que no se observa claramente un borde de absorción, es típico de los materiales amorfos, los cuales presentan niveles electrónicos distribuidos dentro de la banda prohibida que producen absorción en un intervalo amplio de longitudes de onda. En estas mediciones se notan dos fenómenos interesantes, uno es que la transmitancia de las muestras crecidas con temperatura (200, 300 y 400°C), es menor que la de las películas elaboradas a temperatura ambiente; el otro es que al aumentar la concentración de dopantes la transmitancia también se ve reducida. Lo cual nos quiere decir primeramente, que la temperatura de sustrato puede propiciar a la formación de defectos que ayudan a la absorción de la luz, tales como dislocaciones, vacancias y fronteras de grano (en las películas con algo de cristalinidad), entre otros posibles, y en segunda, nos habla de que los dopantes contribuyen con la absorción de la película de varias maneras, una de ellas es que al introducirse en la red cristalina la deforma y provoca la creación de niveles dentro de la banda prohibida.

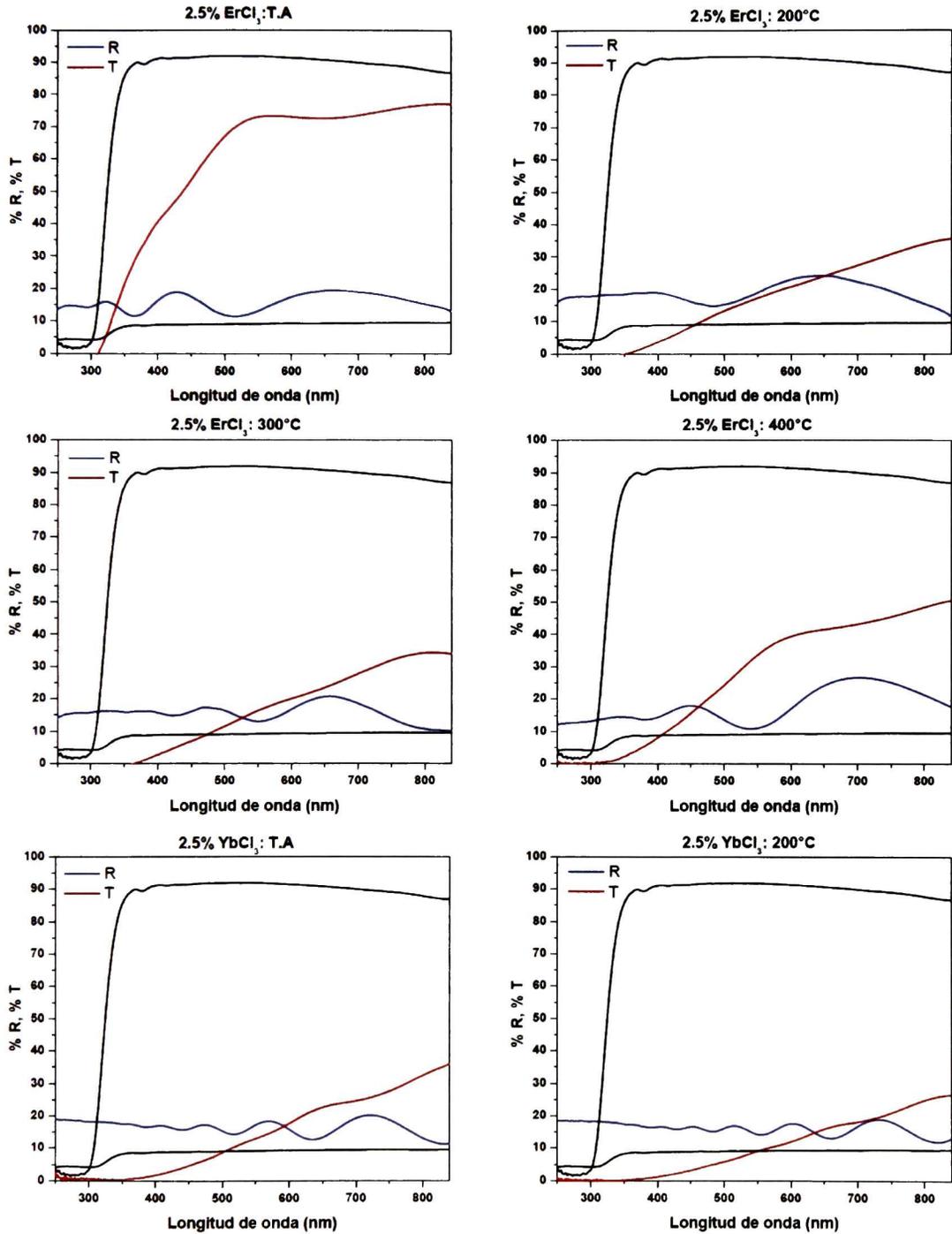


Figura 6.20: Reflectancia y Transmitancia 1 (250-850 nm).

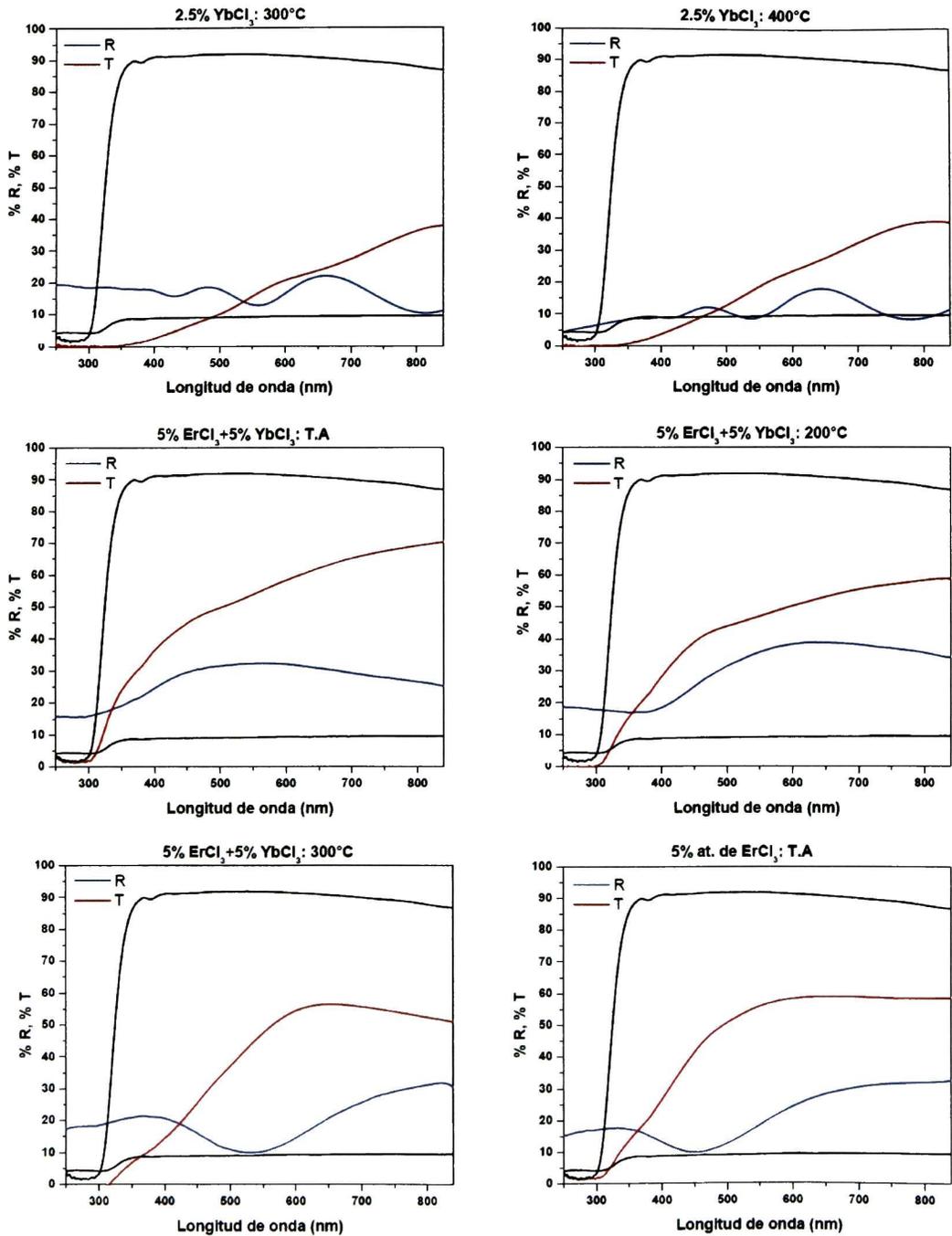


Figura 6.21: Reflectancia y Transmitancia 2 (250-850 nm).

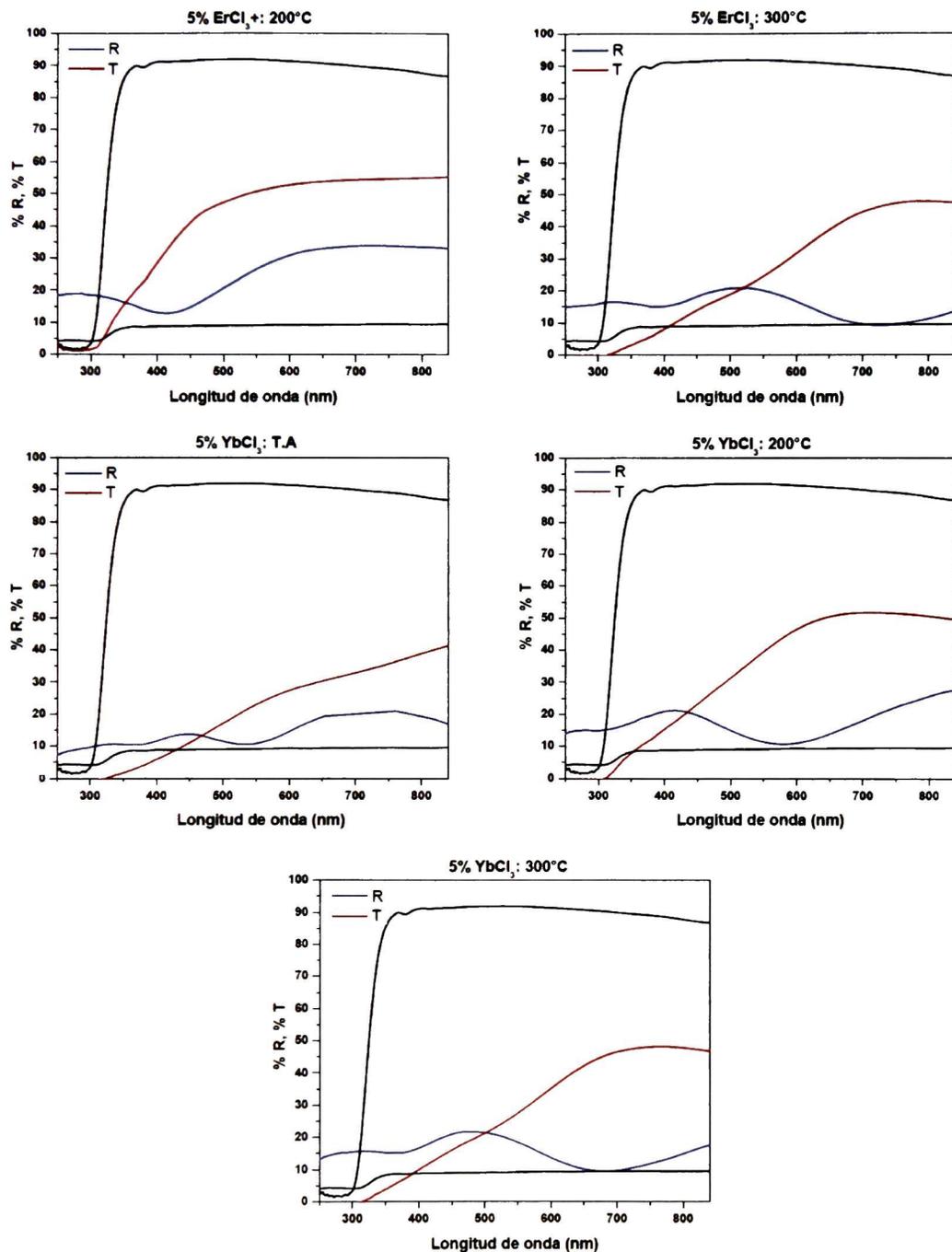


Figura 6.22: Reflectancia y Transmitancia 3 (250-850 nm).

6.2.9. Transmitancia (200-2750 nm).

Con un espectrofotómetro marca Aligent Technologies, modelo Cary 5000, se hizo otra medición de la transmitancia de las películas, pero esta vez en un rango de longitudes de onda de 200 a 2750 nm (Véanse Figs. 6.23, 6.24 y 6.25). En estas mediciones se pudo corroborar que la mayoría de las muestras son absorbentes en las regiones ultravioleta y visible, pero al avanzar hacia el infrarrojo las muestras presentaron una región de transparencia, en la que la transmitancia osciló entre el 50 % y el 80 %. Esto quiere decir que las películas poseen niveles energéticos en los rangos UV y visible, los cuales producen la opacidad observada. Igualmente, se puede ver la disminución del porcentaje de luz transmitida de las muestras crecidas a 200, 300 y 400°C, con respecto a las elaboradas a temperatura ambiente. A su vez, la transmitancia disminuye con el aumento de la concentración de dopantes, solo que en este rango de medición, dicho efecto lo podemos ver como un corrimiento de la región de transparencia hacia el infrarrojo. Algo que podría parecer contradictorio a la observación de que al aumentar la concentración de dopantes se disminuye la transmitancia de las películas, es que las muestras crecidas a partir del blanco dopado con 5 % at de ErCl_3 +5 % at. de YbCl_3 parecen tener buena transparencia (Fig. 6.24). Sin embargo, no se debe de olvidar que estas películas fueron las más delgadas de todas, y que según la ley de Beer [10], el porcentaje de la luz transmitida depende exponencialmente como el inverso del espesor de la muestra. Dicho en otras palabras, al disminuir el espesor de la muestra la transmitancia aumentará exponencialmente. A su vez esto sugiere cómo es que se puede aumentar la transparencia de nuestras películas.

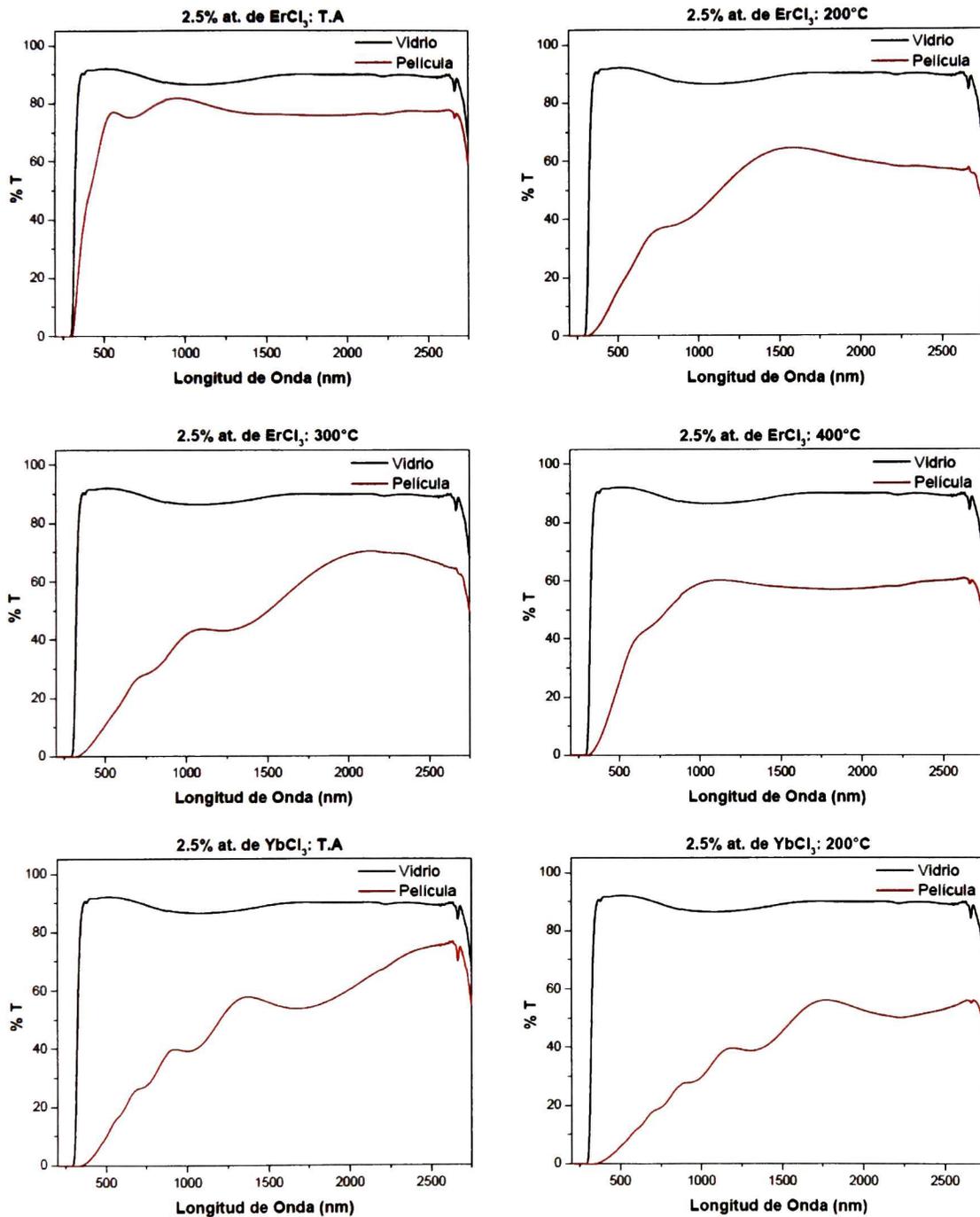


Figura 6.23: Transmitancia 1 (200-2750 nm).

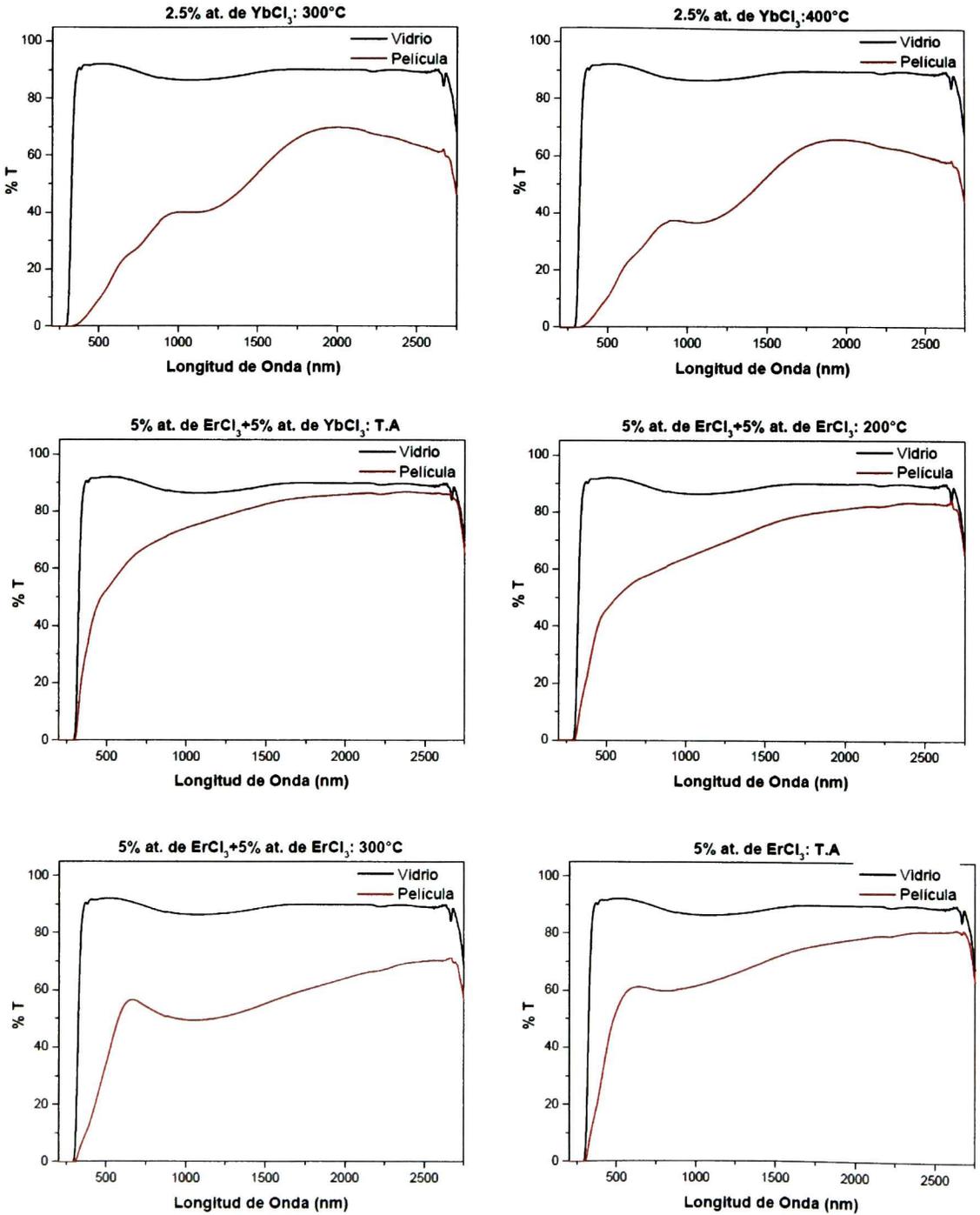


Figura 6.24: Transmitancia 2 (200-2750 nm).

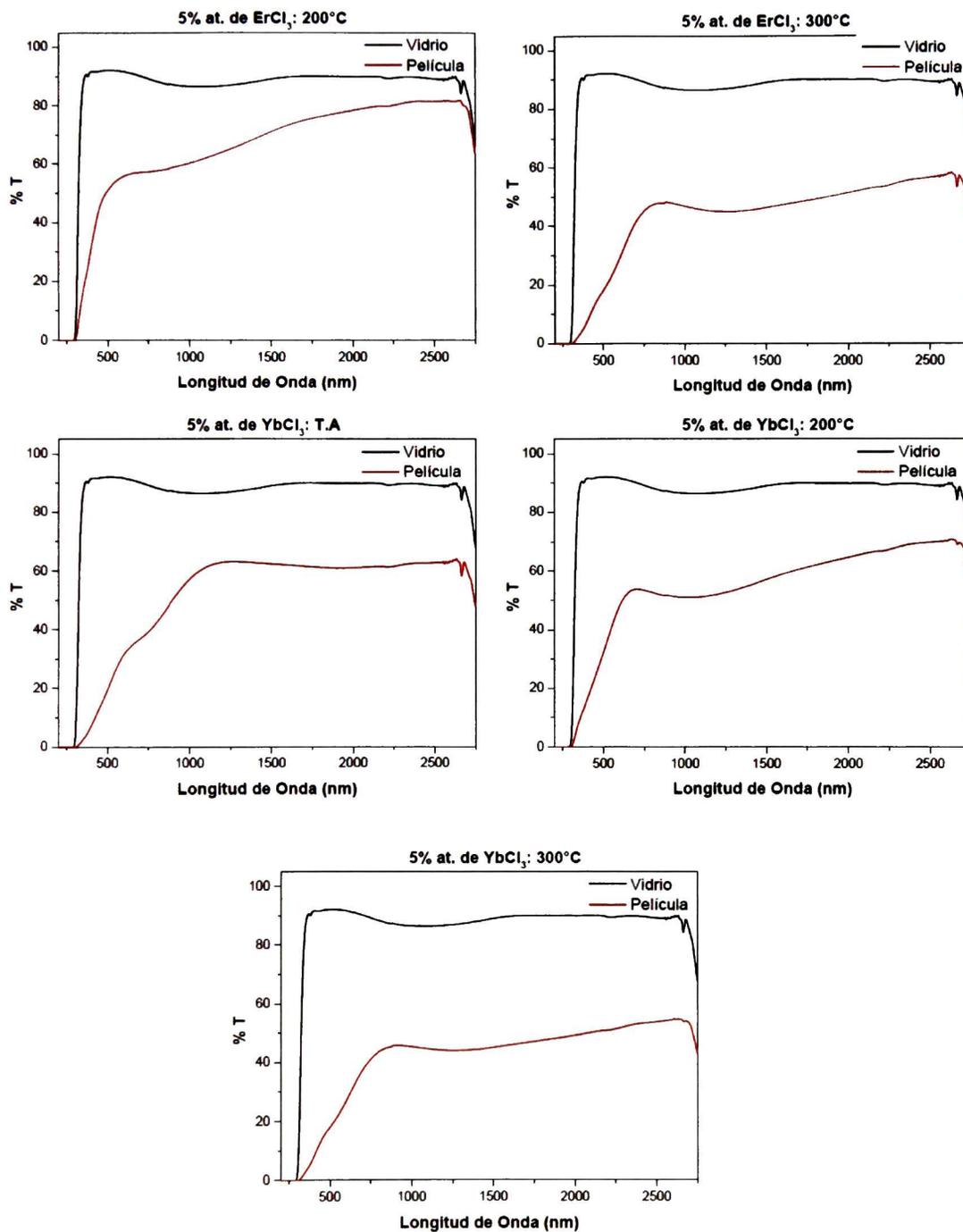


Figura 6.25: Transmitancia 3 (200-2750 nm).

Bibliografía

- [1] X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies, A. Guinier, Ed. W.H. Freeman and Company, 1963
- [2] Journal Of Applied Physics 106, 123505 (2009)
- [3] Physica B 404 5002–5005 (2009).
- [4] Química Inorgánica: Intruducción a la Química de Coordinación, del Estado Sólido y Descriptiva, G. E. Rodgers, Ed. McGraw Hill, 1995
- [5] Química Inorgánica: Principios de Estructura y Reactividad. J. E. Huheey, 4^{ta} Edición, 1997.
- [6] Advances in Amorphous Semiconductors, J. Singh and K. Shimakawa, Ed. Taylor & Francis, 2003.
- [7] Propiedades físicas de películas delgadas de ZnS impurificadas con elementos lantaniodes, C. A. Ortiz Cardona, Tesis de Maestría, POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES, Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.
- [8] ECS Solid State Letters, 2 (12) P120-P122 (2013).
- [9] Journal of Crystal Growth, Volume 86, Issue 1, p. 252-256, 1990.
- [10] Springer Handbook of Materials Measurement Methods, H. Czichos, T. Saito and L. Smith, Ed. Springer, 2006.

Capítulo 7

Conclusiones.

A continuación se presenta un pequeño resumen de los resultados más relevantes obtenidos en este proyecto de investigación.

Parte I.

Para las muestras sin dopar se obtuvo lo siguiente:

- Fue posible obtener una película estequiométrica crecida a temperatura ambiente a partir del blanco de $\text{ZnS}+2\% \text{ at. de S}$.
- Todas las muestras presentaron picos de difracción de rayos X con ancho medio pequeño, lo cual es indicativo de una buena calidad cristalina. También fue evidente la existencia de orientación preferencial a lo largo de las direcciones $[111]_{\text{C}}$ y $[002]_{\text{H}}$.
- Lo más probable es que exista una mezcla de fases cúbica y hexagonal en todas las películas.
- Se encontró que al aumentar la temperatura de crecimiento, cambió la orientación preferencial. Adicionalmente, los anchos medios de los picos tendieron a hacerse más grandes.
- Todas las películas mostraron modos activos en espectroscopía Raman, los cuales coincidieron con los reportados en la literatura [1].

- Se encontró que las películas presentan fotoluminiscencia al ser excitadas con un láser de luz de 488nm longitud de onda, y muestran una banda de emisión alrededor de los 760 nm, cuyos valores de energía coinciden con los reportados en la literatura para vacancias tipo V_S^{2+} y V_S^+ [2].
- En general, la mayoría de las películas crecidas a temperatura ambiente presentaron buena transmitancia ($\sim 70\%$ para la película estequiométrica), la cual iba disminuyendo al aumentar la temperatura de crecimiento.
- Las películas resultaron ser poco conductoras, con resistividades del orden de $\sim 10^7$ Ω -cm.

Parte II

Para las muestras dopadas se obtuvieron los siguientes resultados:

- Las películas dopadas resultaron ser muy delgadas en comparación con las películas sin dopar, el espesor disminuyó aún más con el aumento de la temperatura de crecimiento y la concentración de dopantes.
- Las películas impurificadas resultaron ser poco cristalinas o amorfas, dependiendo de la temperatura de crecimiento y de la concentración de dopantes; en general a mayor concentración de dopantes fueron más amorfas.
- Debido al desorden estructural no fue posible detectar modos Raman activos.
- Al excitar con el láser IR ($\lambda=980$ nm) no se encontró ninguna evidencia del fenómeno de conversión ascendente, lo cual posiblemente esté asociado a una baja concentración de elementos lantanoides en las películas.
- Al excitar con el láser azul ($\lambda=488$ nm) no se encontró fotoluminiscencia ni señales provenientes de las transiciones electrónicas entre los niveles energéticos del Er^{3+} y del Yb^{3+} . Muy probablemente esto se debe a que los niveles dentro de la banda de

energía prohibida no permitieron una desexcitación radiativa de los electrones, sino más bien por termalización.

- Se pudo reducir la resistividad del ZnS en varios órdenes de magnitud, las películas más resistivas, según el equipo de Efecto Hall, tuvieron valores de resistividad de $\sim 10^5 \Omega\text{-cm}$, mientras que la menos resistiva tuvo un valor de $5.44 \Omega\text{-cm}$. Los datos de resistividad fueron corroborados con el método de cuatro puntas.
- Según la prueba de punta caliente las películas mostraron comportamiento tipo n .
- A pesar de que en la mayoría de las muestras la transmitancia se vio substancialmente disminuida en comparación con las muestras sin dopar, en ciertas películas (dopadas) fue mayor del 75 %, o incluso cercano al 80 % en la región de transparencia.
- La región de transparencia se corrió hacia valores en el infrarrojo conforme aumentó la temperatura de crecimiento y concentración de dopantes. A su vez el porcentaje de luz transmitida disminuyó en muchos casos.

Haciendo un análisis de los resultados obtenidos, así como de los antecedentes mencionados con anterioridad, podemos obtener algunas conclusiones con respecto al presente trabajo:

- La estructura cristalina del ZnS es afectada y distorsionada al impurificarla con altas concentraciones de dopantes como las que se usaron en esta investigación. Esta modificación en la red del material trae consigo grandes cambios en sus propiedades físicas, sobre todo en las ópticas, ya que como se pudo apreciar no se obtuvo señal de fotoluminiscencia ni de dispersión Raman, a su vez la transmitancia decayó notablemente. Como se explicó en el capítulo anterior, dichos cambios se han asociado con la deformación de la red cristalina del material y la generación de niveles electrónicos dentro de la banda prohibida del ZnS.
- Se corroboró que es posible reducir la resistividad del ZnS dopándolo con los impurificantes correctos en la concentración adecuada. El valor más bajo de resistividad

fue de $5.44 \Omega\text{-cm}$ para la muestra crecida a 300°C a partir del blanco con 5 % at. de ErCl_3 .

- El cloro por si solo podría ser una buena opción para impurificar el ZnS y hacerlo más conductor, aunque existen reportes de películas de ZnS dopadas con Cl crecidas por métodos químicos (e.g. Ref. [3]), actualmente hay pocas referencias de éste tipo de películas crecidas por erosión catódica.
- A pesar de que no fue posible obtener el fenómeno de conversión ascendente en nuestras películas, no se descarta que ésta siga siendo una opción para mejorar la respuesta en el infrarrojo de las celdas solares, ya que éste es un campo relativamente nuevo en la investigación sobre materiales para aplicaciones fotovoltaicas [4], por lo que aún queda mucho por estudiar respecto al tema.
- Con respecto a la aplicación de nuestras películas como capa ventana en celdas solares de heterounión, podríamos decir que basándonos en los resultados obtenidos, probablemente las películas tal y como las obtuvimos no serían buenas candidatas para esta tarea, debido a que en general perdieron transparencia con los dopantes. Sin embargo, se pudo observar que para las películas crecidas a partir del blanco con 5 % at. de ErCl_3 +5 % at. de YbCl_3 su transmitancia fue alta (entre 80 y 70 % dependiendo de la temperatura de crecimiento). Por supuesto que en general el porcentaje de luz transmitida tiene una alta dependencia del espesor de las muestras, por lo que posiblemente, se podrían crear películas adecuadas para funcionar como capa ventana en celdas solares si se ajustan tanto con la concentración de impurificantes como con el espesor de las muestras.
- Existen muchas variables en el crecimiento de las películas que podrían ser modificados para hacer más estudios en algún trabajo futuro. Igualmente es posible que existan tratamientos posteriores al crecimiento de las películas, como tratamientos térmicos en diversas atmósferas, que puedan ayudar a mejorar sus propiedades físicas para aplicaciones en el ámbito de los fotovoltaicos.

Bibliografía

- [1] Journal Of Applied Physics 106, 123505 (2009)
- [2] Physica B 404 5002–5005 (2009).
- [3] Journal of Crystal Growth, Volume 86, Issue 1, p. 252-256
- [4] Solar Energy Materials & Solar Cells 91 (2007) 238–249.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. AARÓN HERNÁN BARAJAS AGUILAR TITULADA: "PROPIEDADES ÓPTICAS Y DE TRANSPORTE DE CARGA EN PELÍCULAS DE ZnS IMPURIFICADAS CON CLORUROS DE Yb Y Er", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS ONCE DÍAS DE DICIEMBRE DEL AÑO 2014.



DR. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL



DR. JOSÉ MARTÍN YÁÑEZ LIMÓN



DR. GERARDO TORRES DELGADO



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012977