

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Tesis

**“Síntesis y caracterización de películas delgadas
semiconductoras de CdS y CdS:Cr depositadas por
baño químico”**

Que para obtener el grado de:
Licenciatura en Física

Presenta

Contreras-Rodríguez Roxana Rebeca

Teniendo como director y codirector a:

Dr. Ramón Ochoa Landín
Dr. Jesús Santos Castillo

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Agradecimientos

Le dedico el presente trabajo a mis padres, José Roberto Contreras Duarte y Blanca Olivia Rodríguez Medina, por los valores y enseñanzas que aprendí a su lado y me han ayudado a llegar a esta etapa de mi vida. Les agradezco su respeto, confianza y apoyo.

A Roberto Jr. y Oscar por ser siempre un apoyo para mí, mostrando sentido del humor ante toda adversidad y unión ante cualquier situación.

A mi director de tesis Ramón Ochoa Landín y mi co-director Santos Jesús Castillo, gracias por su infinita paciencia, enseñanza y consejos. Agradezco también a mi comité de tesis por disposición y consejos.

A Lucia, Paola, Gaby y Cristina por su amistad, a su lado he compartido grandes momentos, aprendí muchas cosas y sobre todo me han mostrado su apoyo.

Contenido

Resumen.....	5
Antecedentes	6
1. Marco Teórico	8
1.1. Semiconductores.....	8
1.1.1 Modelo de Kronig- Penney.....	9
1.1.2 Teoría de bandas	13
1.1.3 Clasificación de los semiconductores.....	14
1.2 Método de Depósito por Baño Químico (DBQ).....	15
1.2.1 Generalidades del Método.....	16
1.2.2 Constante del product de solubilidad (Kps).....	16
1.2.3 Compuestos utilizados como Fuente de Ion Cadmio y Ion Azufre	17
1.2.4 Formación de complejos y constantes de estabilidad (k_f) de complejos.....	18
1.2.5 Crecimiento Ion por Ion	20
1.2.6 Crecimiento por formación de hidróxidos	21
2. Objetivos	23
2.1. Objetivo General	23
2.2. Objetivos Particulares	23
3. Técnicas de caracterización.....	24
3.1. Espectroscopía UV-VIS	24
3.1.1. Ley de Beer-Lambert	25
3.1.2. Coeficiente de absorción.....	27
3.1.3. Índice de refracción.....	28
3.1.4. Coeficiente de Reflexión	30
3.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	31
3.3. Técnica para obtener alta Resistencia eléctrica (109Ω)	33
4. -Desarrollo Experimental	35
5.2 Banda de Energía Prohibida.....	41
5.3.- Índice de refracción (n) de las películas de CdS y CdS:Cr.....	42
5.4.- Coeficiente de extinción (k) de las películas de CdS y CdS:Cr.....	43
5.5.- Profundidad de penetración de la luz (Δ_p).....	44

Figura 5.5.1 Muestra la profundidad de penetración de la luz cuando la intensidad de la luz incidente decae un 37% .	45
5.6.- Resistividad Eléctrica (ρ) de las películas de CdS:Cr y CdS.	45
Conclusiones	50
Perspectivas	51
Referencias	52

Resumen

En esta investigación se reporta la síntesis de películas delgadas semiconductoras de sulfuro de cadmio (CdS) y de películas de CdS con diferentes concentraciones de cromo (CdS:Cr) sobre sustratos de vidrio Corning elaboradas por la técnica de baño químico. Además, se muestran sus propiedades morfológicas, eléctricas, ópticas y banda de energía prohibida.

Para la obtención de las propiedades ópticas de todas las películas se procedió de la siguiente manera, de los espectros de transmisión obtenidos se calcularon los espectros de absorción de las películas sintetizadas, los espectros de reflexión se obtuvieron a partir de los espectros de transmisión y absorción; los índices de refracción se calcularon haciendo uso de los espectros de reflexión calculados, los coeficientes de extinción, banda de energía prohibida y así como la profundidad de penetración de la luz fueron calculadas haciendo uso de los espectros de absorción. Las micrografías tanto de las películas de CdS y CdS con diferentes concentraciones de Cr se obtuvieron haciendo uso de un microscopio electrónico de barrido.

Para la obtención de la propiedad eléctrica de las películas de CdS:Cr y CdS se utilizó un circuito electrónico elaborado en el departamento de física de la universidad de Sonora para obtener una gráfica de voltaje contra tiempo, de esta gráfica se obtuvieron las resistencias eléctricas de cada una de las películas de CdS y CdS:Cr. Haciendo uso de la resistencia eléctrica obtenida se calcularon la resistividad eléctrica de todas las películas sintetizadas.

Antecedentes

Los semiconductores tienen la característica de cambiar sus propiedades eléctricas y ópticas dependiendo del tipo de dopaje, de la temperatura y de la radiación recibidas. Por la característica anterior son usados en el área de la electrónica, los podemos encontrar en circuitos, sistemas o equipos electrónicos modernos.

Los semiconductores se comenzaron a utilizar con fines técnicos, su uso común en el siglo XX era en los radioreceptores de esa época. Para 1940 Russell Ohl quien era investigador de los Laboratorio Bell descubrió que al añadir impurezas a los cristales éstos presentaban una conductividad eléctrica variante al exponerlos a la luz solar, dando así inicio al desarrollo de las celdas fotoeléctricas. En 1987 William Shockley, Walter Houser Brattain y John Bardeen desarrollaron el primer dispositivo semiconductor de germanio, a dicho dispositivo le denominaron transistor.

En la actualidad el uso de transistores es indispensable en la industria electrónica, a diferencia de los años cuarenta podemos notar que el tamaño se redujo considerablemente, así mismo son más eficientes y no producen pérdidas térmicas.

Los semiconductores tienen un sinnúmero de aplicaciones, uno de ellos son las celdas fotovoltaicas. Las celdas fotovoltaicas obtienen energía renovable partir de energía solar, aún se realizan investigaciones para mejorar la eficacia de dichas celdas al usar diferentes semiconductores, CdS como capa ventana, CdTe o CdSe como capa absorbedor.

Sulfuro de Cadmio (CdS)

Las películas delgadas de CdS han sido estudiadas y caracterizadas a lo largo del tiempo, esto debido a su aplicación potencial en la industria electrónica. La fabricación de películas delgadas tiene aplicaciones en el uso de celdas solares, dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, foto-detectores entre otros dispositivos. Las películas delgadas están constituidas de capas de materiales delgados que se miden en nanómetros hasta algunos cientos de micrómetros [1]. La síntesis de CdS se ha llevado a cabo mediante diferentes métodos físicos como la técnica de sputtering, sublimación en espacio cercano,

el pirólisis por pulverización y método químicos como la técnica Silar y deposición por baño químico (CBD). El CBD es una de las técnicas de deposición de películas finas mejor establecidas. En este método, la deposición de películas finas se lleva a cabo a partir de soluciones acuosas a bajas temperaturas. [2]

Hernández-Borja et al. (2011) Construyeron y estudiaron un nuevo tipo de celda solar con estructura de vidrio/ITO/CdS/PbS/conductor de grafito. Tanto las capas de ventana (CdS) como las de absorción (PbS) se depositaron mediante la técnica de deposición química en baño (CBD). La temperatura máxima empleada durante el procesamiento de la celda solar fue de 70 °C y no incluyó ningún tratamiento posterior. En el caso de la capa de CdS, se emplearon agentes complejantes alternativos al amoníaco en el proceso de DCB y se estudiaron sus efectos en las propiedades de las películas de CdS [3]

En el departamento de física aplicada de la universidad de Ogbomoso, Nigeria. Sintetizaron una película óptima y homogénea de sulfuro de cadmio mediante la técnica de deposición por baño químico (CBD) utilizando un baño que contenía cloruro de cadmio, cloruro de amonio, hidróxido de amonio y tiourea. Se observó que la película tenía un valor medio de transmisión de aproximadamente el 67,8% en el rango de longitudes de onda de 500-1100 nm y una baja transmitancia cerca de la región de absorción fundamental. Se observó que la absorbencia de la película de CdS era baja en las regiones VIS/NIR y alta en la región UV[4]. Willars-Rodriguez et al. (2017) describe la fabricación de películas delgadas de sulfuro de cadmio dopadas con una baja concentración de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mediante la técnica de deposición en baño químico asistida por iluminación ultravioleta sobre diferentes sustratos [5]. Otros trabajos, tal como el presentado por Marek J. estudian las propiedades de una celda fotovoltaica a partir de la influencia de la concentración de portadores de CdS [6].

Algunos investigadores no utilizan amonio para reducir la toxicidad del proceso. Por su parte Hariskos y colaboradores (2001) producen películas delgadas de CdS reutilizando el amoniaco y la tiourea que no reaccionaron, reduciendo drásticamente los residuos [7]. M. Kostoglou y colaboradores (2003), implementaron un sistema libre de amoniaco y de baja

concentración de Cd en sus residuos, pero este sistema es muy complicado, lo cual lo limita para aplicarse a gran escala [8].

Sulfuro de Cadmio dopado con Cromo (CdS:Cr)

El grupo de Yilmaz utiliza el cromo como dopaje para las películas de CdS. Las películas delgadas de CdS:Cr con átomos de Cr del 0 al 8% se producen por deposición en baño químico. Las conclusiones de la difracción de rayos X muestran que todas las muestras crecen en estructura cúbica y que el dopaje de Cr conduce a la formación de una estructura nanocrystalina de CdS, además obtiene una banda de energía prohibida que varía de 2.9 a 3.4 eV [2]. En nuestro trabajo se trabaja con la variación de concentración molar.

1.Marco Teórico

1.1. Semiconductores

Los semiconductores tienen la cualidad de poseer conductividad intermedia entre los aislantes y los conductores. Los semiconductores son sensibles a varios factores, tales como temperatura, iluminación, campo magnético y cantidades mínimas de átomos de impurezas agregadas. Por los factores de sensibilidad mencionados anteriormente los semiconductores son utilizados en aplicaciones electrónicas.

La conductividad de los semiconductores varía entre 10^4 y 10^{-10} (ohm cm)⁻¹. Otra característica a resaltar es su propiedad de comportarse como metal o aislante dependiendo de la temperatura o grado de dopaje sometido. Los materiales semiconductores pueden producir campos eléctricos intensos ya que tienen posibilidad de obtener conductividad positiva y negativa.

El movimiento del electrón entre átomos conlleva al transporte de una carga negativa, mientras que el movimiento a través de los átomos (saltando de un átomo a otro) es equivalente al transporte de una carga neta positiva. Por lo tanto, un hueco es resultado del movimiento particular de varios electrones en la red. [9]

Es necesario estudiar la estructura del átomo y como éste afecta las características eléctricas del material semiconductor. El átomo está compuesto por tres elementos: electrón, protón y neutrón. El núcleo está conformado por los protones y neutrones, mientras que los electrones orbitan alrededor del núcleo. Dependiendo del elemento tendrá cierto número de electrones orbitando, pero nuestro estudio se centrará en los electrones que se encuentran en la última capa de valencia, para remover dichos electrones se necesitará un potencial de ionización menor que el requerido para arrancar otro electrón en la estructura.

Cuando un átomo comparte sus electrones de valencia con otros átomos recibe el nombre de enlace covalente.

1.1.1 Modelo de Kronig- Penney

El modelo de Kronig- Penney fue tomado del libro “Física de Semiconductores” [10]. Dicho modelo fue formulado en 1931 por los físicos Ralph Kronig y William George Penney y describe los estados de energía de un electrón perteneciente a un cristal, se modela como sucesión periódica de pozos de potencial separados por barreras, siendo el centro de cada pozo la posición de uno de los átomos de la red.

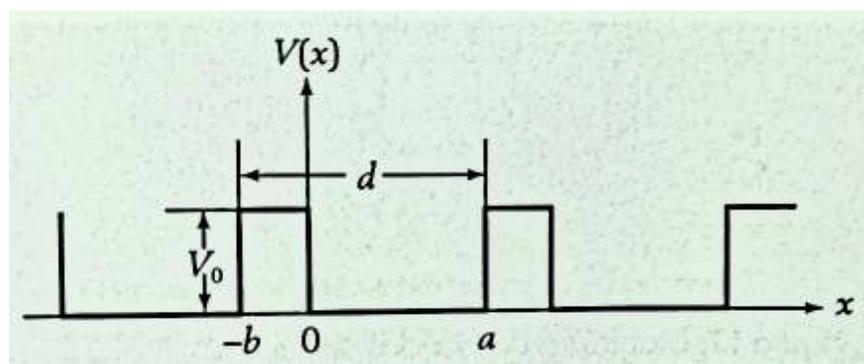


Figura 1.1.1.1.- Potencial periódico: Modelo de Kronig Penney

El modelo de Kronig-Penney considera pozos rectangulares y se resuelve mediante la ecuación de Schrödinger para un potencial. Como el potencial $V(x)$ es periódico, las soluciones satisfacen el teorema de Bloch:

$$\Psi(x + d) = e^{i\phi}\Psi(x)$$

El potencial $V(x)$ es periódico, d es la distancia entre la barrera inicial de dos pozos y $\phi = k_x d$.

El teorema de Bloch nos indica que los autoestados Ψ de un electrón son dados por el producto de una onda plana y una función periódica.

Acotando el periodo $-b < x < a$ obtenemos las dos regiones para el potencial:

$$V(x) = V_0 \text{ si } -b < x < 0$$

$$V(x) = 0 \text{ si } 0 < x < a$$

Se aprecia que en la región $-b < x < 0$ corresponde a la barrera de potencial V_0 , mientras que en la región $0 < x < a$ la energía potencial es igual a cero, por ende, solo se considerará energía cinética.

Separando la ecuación de Schrödinger para cada región:

$$\left(-\frac{\hbar^2 d^2}{2mdx^2} + V_0\right)\Psi(x) = E\Psi(x) \text{ para } -b < x < 0$$

$$-\frac{\hbar^2 d^2 \Psi(x)}{2mdx^2} = E\Psi(x) \text{ para } 0 < x < a$$

Despejando

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \beta^2\Psi(x) = 0; \beta = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}$$

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \alpha^2\Psi(x) = 0; \alpha = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Haciendo uso de las notaciones anteriores obtenemos la siguiente solución:

$$\Psi(x) = e^{i\phi} \begin{cases} Ae^{i\beta x} + Be^{-i\beta x} & \text{para } -b < x < 0 \\ De^{i\alpha x} + Fe^{-i\alpha x} & \text{Para } 0 < x < a \end{cases}$$

Para obtener el periodo $a < x < d$ hacemos uso del teorema de Bloch, entonces tendremos las siguientes soluciones:

$$\Psi(x) = e^{i\phi} \begin{cases} Ae^{i\beta(x-d)} + Be^{-i\beta(x-d)} & \text{para } a < x < d \\ De^{i\alpha(x-d)} + Fe^{-i\alpha(x-d)} & \text{Para } d < x < a + d \end{cases} \quad (1)$$

Derivando $x = 0$, recordando que la función de onda es continua. Obtenemos

$$A + B = D + F$$

$$\beta(A - B) = \alpha(D - F) \quad (2)$$

Aplicando la condición de continuidad en $x = a$ a las ecuaciones (1) y (2), obtenemos

$$\begin{aligned} e^{i\phi}(Ae^{-ib\beta} + Be^{ib\beta}) &= De^{-ib\alpha} + Fe^{ib\alpha} \\ \beta e^{i\phi}(Ae^{-ib\beta} - Be^{ib\beta}) &= \alpha(De^{-ib\alpha} - Fe^{ib\alpha}) \end{aligned} \quad (3)$$

El determinante de las ecuaciones se tomará como nulo, esto con la finalidad de obtener las soluciones no triviales. Esto nos lleva a las condiciones:

$$\cos\phi = \begin{cases} \cos(a\alpha) \cosh(b\delta) - \frac{\alpha^2 - \delta^2}{2a\delta} \operatorname{sen}a\alpha \operatorname{senh}(b\delta) & \text{para } 0 < E < V_0 \\ \cos(a\alpha) \cosh(b\beta) - \frac{\alpha^2 - \beta^2}{2a\delta} \operatorname{sen}a\alpha \operatorname{senh}(b\beta) & \text{para } V_0 < E \end{cases}$$

Donde:

$$\delta = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

Como la función coseno es una función acotada los coeficientes deben ser tales que:

$$-1 \leq \cos\phi \leq +1 \quad (4)$$

Teniendo en cuenta el caso $0 < E < V_0$, y además el ancho de las barreras es despreciable $b \rightarrow 0$, así el producto $b\delta^2$ se mantenga constante. Al aplicar este producto definimos la penetrabilidad P como:

$$P = \lim_{b \rightarrow 0, \delta \rightarrow \infty} \frac{ab\delta^2}{2} \quad (5)$$

Al considerar la ecuación anterior, obtenemos:

$$b\delta = \frac{cte}{\delta} \xrightarrow{b \rightarrow 0, \delta \rightarrow \infty} 0$$

Obteniendo así:

$$\cosh(b\delta) \phi = 1$$

$$\sinh(b\delta) \phi = 0$$

$$\frac{\sinh(b\delta)}{b\delta} = 1$$

$$-\frac{\alpha}{2\delta} \text{sen}(a\alpha) \text{sen } h(b\delta) = 0$$

$$\frac{\delta^2}{2\alpha\delta} \text{sen}(a\alpha) \text{sen } h(b\delta) = \frac{ab\delta^2}{2} \frac{\text{sen } a\alpha}{a\alpha} \frac{\text{sen } h(b\delta)}{b\delta} = P \frac{\text{sen}(a\alpha)}{a\alpha}$$

La ecuación (4), se convierte en:

$$-1 \leq \cos a\alpha + P \frac{\text{sen } a\alpha}{a\alpha} \leq 1 \quad (6)$$

La condición anterior permite encontrar los valores de la energía para los electrones.

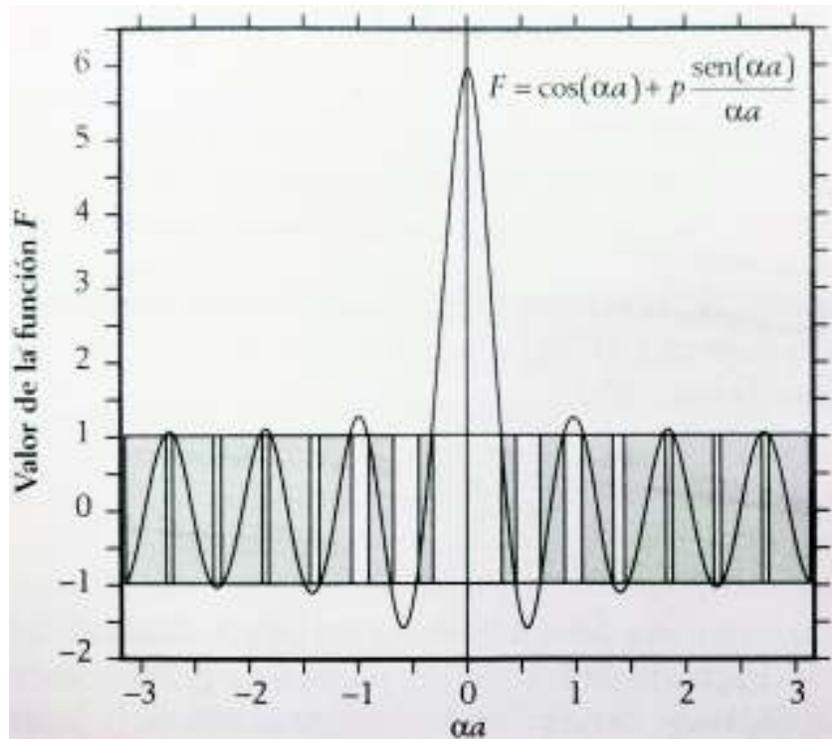


Figura 1.1.1.2.- Representación de la ecuación trascendente en el modelo de Kronig y Penney.

En el gráfico podemos observar regiones sombreadas las cuales corresponden a las energías permitidas. Representan la descomposición de los niveles de energía cuando se tiene una sucesión infinita de pozos iguales separados por barreras.

1.1.2 Teoría de bandas

Un semiconductor es un sólido cristalino que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a temperatura cero, se separa de otra que está totalmente vacía al cero absoluto, por medio de una región angosta de energías prohibidas [11]. Al aumentar la temperatura los electrones de la banda de valencia adquieren energía para excitarse a través de la banda prohibida, convirtiéndose así en electrones libres en la banda de conducción que anteriormente estaba vacía. Al irse los electrones de la banda de valencia deja huecos con carga positiva.

Se dice que los electrones en un semiconductor poseen niveles de energía permitidas asociados ya sea con su estado ligado o libre dentro del semiconductor [11]. El electrón al

estar ligado posee un nivel de energía correspondiente a la banda de valencia, si se desea liberar un electrón es necesario una cierta cantidad de energía y éste al absorber dicha energía pasa a ser un electrón libre (no ligado), esto le permite moverse dentro de la banda de conducción.



Figura 1.1.2.1.- Banda de energía prohibida correspondiente a los materiales: conductor, semiconductor y aislante.

1.1.3 Clasificación de los semiconductores

Los semiconductores pueden clasificarse en dos tipos: Semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos se conforman por un solo tipo de átomos y forman una estructura cristalina, mientras que los semiconductores extrínsecos contienen átomos de diferentes elementos, lo anterior da como resultado impurezas en su estructura cristalina.

Los semiconductores presentan resistencia al paso de corriente eléctrica intermedia, si se aumenta la temperatura los semiconductores se vuelven conductores, mientras que a temperaturas bajas se vuelven aislantes. Estos semiconductores son llamados intrínsecos, sus bandas de conducción y valencia se encuentran separadas por una barrera de energía (banda prohibida) [12].

Cuando los semiconductores transfieren un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, se produce un espacio vacío (hueco) que actúa como “transportador” de carga positiva.

En los semiconductores intrínsecos, el número de electrones disponibles para la conducción y los correspondientes huecos formados, se encuentran en igual número y los materiales de este tipo son de poca utilidad para la electrónica. Sin embargo, cuando se agregan ciertos átomos (impurezas) a estos materiales, sus propiedades eléctricas cambian notablemente. Así, cuando se agrega una impureza “donadora de electrones”, la proporción de electrones será mayor que la de huecos, y el material se comportará como un “portador de carga negativa” 1 (electrónica), aunque los huecos estarán presentes en menor proporción. De la misma forma, cuando se agrega una impureza “aceptora de electrones”, el material semiconductor se convertirá en un semiconductor “portador de carga positiva” (huecos), con electrones presentes en menor proporción. Al proceso de controlar la calidad y la cantidad de las impurezas, de una clase o de otra, se denomina “dopaje”. A los materiales semiconductores con impurezas de un tipo u otro, se conocen como semiconductores extrínsecos [4].

1.2 Método de Depósito por Baño Químico (DBQ)

El método de depósito por baño químico es una técnica utilizada para la elaboración de películas delgadas. Dicho método consiste en adherir una película delgada sobre un sustrato sólido mediante reacciones que ocurren en una solución acuosa y en condiciones determinadas.

El método DBQ permite fabricar películas delgadas a bajo costo y es muy utilizado a la hora de trabajar con películas delgadas semiconductoras. La complejidad que el método presenta consiste en seleccionar adecuadamente los reactivos a utilizar, así como fijar las condiciones a las cuales se someterá la reacción.

1.2.1 Generalidades del Método

Primeramente, se estableció un sistema de reacciones y un conjunto de condiciones experimentales que permitieron un depósito lento y gradual sobre un sustrato; lo anterior con la finalidad de evitar la precipitación del material deseado por la formación de cúmulos.

Es determinante e imprescindible que se cumpla la condición básica: El producto de las concentraciones iónicas en disolución que no corresponda a condiciones de equilibrio (Q) debe ser igual o muy ligeramente superior a la constante del producto de solubilidad (K_{ps}) del material a obtener $Q \geq K_{ps}$ [5].

1.2.2 Constante del product de solubilidad (Kps)

La constante del producto de solubilidad K_{ps} representa el equilibrio en función de concentraciones, es decir, la constante K_{ps} indica el valor de equilibrio que se establece entre un sólido y sus iones en una disolución.

Introduciendo el concepto de Constante de producto de solubilidad tenemos que: *Es el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio*, esto con el fin de evaluar cuantitativamente la solubilidad de tales sustancias muy poco solubles [13].

La siguiente ecuación química describe el proceso de disolución de sustancias poco solubles, se tomará el CdS como ejemplo:



La ecuación anterior representa el equilibrio existente entre la parte del CdS que se disuelve y también la parte que quedó sin disolver. La constante del producto de solubilidad se puede obtener en todo equilibrio químico y a una temperatura determinada. Se define como:

$$K_{ps}\text{CdS} = [\text{Cd}^{2+}_{(ac)}] [\text{S}^{2-}_{(ac)}] \quad (\text{II})$$

Cuando el CdS se encuentra a temperatura ambiente, la constante del producto de solubilidad toma un valor de $K_{ps} = 10^{-29}$. El valor que toma la constante anterior es sumamente bajo, por lo tanto, el CdS debe ser un material muy poco soluble, así que al

tener pequeñas concentraciones de sales que contengan iones Cd^{2+} y S^{2-} que se mezclen su producto alcanza el valor indicado, por lo anterior el equilibrio (I) inmediatamente se desplaza hacia la izquierda precipitando incontroladamente el CdS. No se pueden preparar disoluciones de sales simples de los iones Cd^{2+} y S^{2-} con concentraciones tal que su Q no sea superior al valor de K_{ps} del CdS, por ello debemos encontrar forma de disminuir estas concentraciones en disolución.

Para los iones metálicos, esto se logra en la mayoría de los casos por formación de compuestos complejos con sustancias que se le agregan al sistema. *Como formadores de complejos para el CdS se han empleado el Amoniaco, Citrato de Sodio, Tartrato de Sodio y Tiosulfato entre los más comunes.*[13]

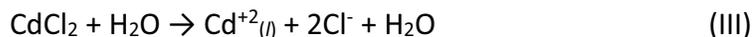
1.2.3 Compuestos utilizados como Fuente de Ion Cadmio y Ion Azufre

Fuente de ion Cadmio:

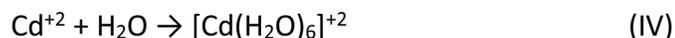
El ion cadmio es obtenido a partir las siguientes sales: Nitrato de Cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), Sulfato de Cadmio (CdSO_4), Acetato de Cadmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) entre otras sales.

En nuestro trabajo se utilizo Cloruro de Cadmio (CdCl_2) como fuente para obtener los iones Cd^{+2} .

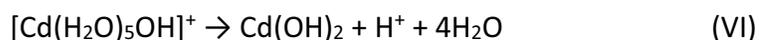
La ecuación III representa el estado del CdCl_2 en solución acuosa.



La ecuación III implica que todo el Cd esta disponible en forma ionizada, sin embargo sabemos que esta especie no se encuentra libre como Cd^{+2} , sino en su forma hidratada, como se muestra en la ecuación IV.



Los iones Cadmio en su estado hidratado, se comportan de acuerdo a las siguientes ecuaciones químicas.



La solución fuente de Cd se compone fundamentalmente de especies hidratadas de Cd ionizado e Hidróxido de cadmio. Para facilitar la notación continuaremos

utilizando Cd^{+2} para representar la forma ionizada del Cadmio interactuando con la solución de reacción.

Fuente de ion Azufre: Para obtener el ion sulfuro se suelen emplear compuestos que contienen al átomo de azufre enlazado covalentemente a otros átomos. Ejemplo de estos compuestos son la tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) y varios de sus derivados, la tioacetamida ($\text{H}_3\text{C-CS-NH}_2$) y el ion tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), aunque éste último ya no se emplea con tanta frecuencia como en los inicios del desarrollo del método de DBQ.

Como en estos compuestos el azufre está enlazado covalentemente, al disolverlos en agua no se obtiene de inmediato una alta concentración de ion sulfuro como ocurriría de emplear una sal simple, ya que deben romperse los enlaces que mantienen al azufre unido a otros átomos. Los procesos que llevan a la formación de ion sulfuro libre a partir de estos compuestos, por lo general son procesos de hidrólisis que tiene lugar en disolución acuosa. Podemos ejemplificar la hidrólisis de la tiourea, proceso que se favorece en un medio básico, como el que proporciona el propio amoníaco que se adiciona para formar el complejo con el cadmio.

En la solución de crecimiento, los iones S^{2-} se obtienen luego de la hidrólisis completa de la Tiourea, la cual se lleva a cabo bajo condiciones de pH alcalino y calentamiento.

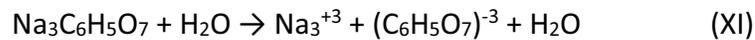


1.2.4 Formación de complejos y constantes de estabilidad (k_f) de complejos

La formación de complejos tiene lugar cuando un átomo, generalmente metálico, tiene orbitales de alta energía desocupados e interactúa con una especie química que tiene electrones libres, o sea, no comprometidos en ningún enlace con otros átomos, que puede donar o compartir con el átomo metálico.

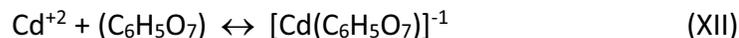
El cadmio tiene la estructura electrónica siguiente $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$. Cuando se forma el ion Cd^{2+} se remueven los dos electrones $5s$, quedando entonces este orbital s disponible para aceptar electrones de otra especie que actúe como donante electrónico, como es el caso del amoníaco ($:\text{NH}_3$), cuya estructura electrónica presenta un par de electrones libres sobre el átomo de nitrógeno. Entonces se forma un nuevo enlace entre el ion cadmio y el amoníaco que da lugar a la formación de una especie compleja o complejo, simplemente. Este proceso en equilibrio se lleva a cabo de la siguiente manera:

El Citrato de Sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) en una disolución acuosa en equilibrio es representado por la siguiente ecuación.



de la ecuación XI podemos apreciar que de esta reacción se obtiene los iones Citratos.

La reacción de formación de complejo con el ion Citrato es mostrado por la siguiente ecuación.



En la reacción los iones Cd^{+2} libres interaccionan con iones Citratos ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) formando iones complejos que regulan su concentración en el baño químico.

Como todo proceso de equilibrio químico, el proceso (XII) de formación del complejo Citrato es reversible, por lo que si un agente externo hace disminuir la concentración de ion Cd^{+2} en la disolución, según el principio de Le Chatelier, el complejo se destruye gradual y controladamente para mantener una concentración de Cd^{+2} en el equilibrio que satisfaga el valor de su constante. De esta manera, el complejo Citrato se convierte en un reservorio de liberación controlada de iones cadmio libres para participar en la formación del sulfuro de cadmio.

Debemos dejar bien claro que el agente acomplejante debe formar con el ion en cuestión complejos estables, pero no demasiados estables, ya que, de ser así, la liberación posterior del ion metálico sería muy difícil, lo cual impediría la formación de la película.

1.2.5 Crecimiento Ion por Ion

La teoría es obtenida de la tesis doctoral de Ochoa, R [13].

Para que se realice la nucleación en un proceso que transcurra sin formación de partículas en la disolución, se requiere que haya sobre saturación de las concentraciones iónicas respecto al valor del *K_{ps}*, pero que ésta no sea excesiva, pues de lo contrario la precipitación se realizará en todo el volumen en vez de sobre las superficies deseadas.

Las superficies de los sustratos, así como de los recipientes de reacción, introducen heterogeneidades de muy diversas clases que favorecen energéticamente la atracción de los iones sobre esta superficie, por lo que de hecho pueden considerarse un catalizador de estos procesos. De este modo, cuando se produce la nucleación ion por ion, se obtiene el depósito sobre las superficies con preferencia en el seno de la disolución, como ocurre en el otro mecanismo que discutiremos posteriormente.

Una vez que se han formado los primeros núcleos del depósito deseado, tiene lugar el crecimiento de la película, en el cual es un factor de primordial importancia la manera en que ésta se adhiere a la superficie deseada. Se ha demostrado que las fuerzas de Van der Waals son las más importantes fuerzas que intervienen en la adhesión de un depósito con independencia de que puedan existir otras interacciones químicas específicas entre el depósito y el sustrato en las etapas del crecimiento, o que existan interacciones químicas y electrostáticas entre las superficies de los cristales individuales que se forman en la nucleación. Generalmente son suficientes las Fuerzas de Van der Waals para la adhesión de las películas. Una prueba de ello es que se pueden obtener películas razonablemente bien adheridas sobre sustratos aparentemente inertes tales como ciertos polímeros, y hasta sobre teflón, bien conocido por ser un material inerte e hidrófobo.

Una vez que la nucleación se ha iniciado sobre el sustrato, se facilita el crecimiento de la película a partir de estos puntos. Los cristales entonces comienzan a crecer hasta que su crecimiento es bloqueado por algún proceso, tal como el impedimento estérico de cristales vecinos o la absorción de sustancias de la disolución que inactiven la superficie del cristal.

En la Figura 17 se muestra el esquema de nucleación y crecimiento mediante el proceso de ion a ion.

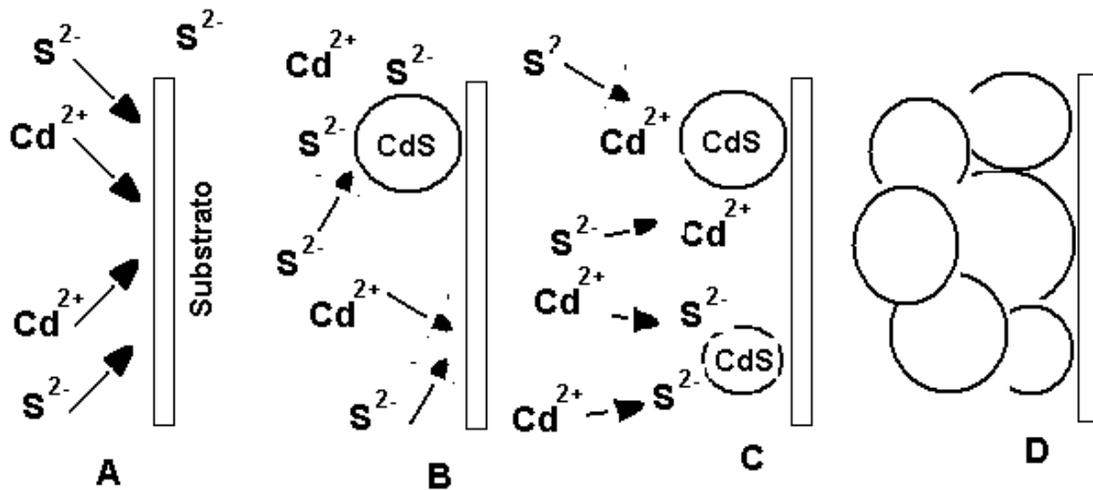


Figura 1.2.5.1. Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de ion a ion. A: Difusión de los iones Cd^{2+} y S^{2-} hacia el sustrato. B: Nucleación de los iones sobre el sustrato formando núcleos de CdS . C: Crecimiento de los núcleos de CdS por adsorción de los iones Cd^{2+} y S^{2-} presentes en la disolución y formación de nuevos núcleos cristalinos. D: Crecimiento continuo de los cristales, los que se adhieren unos a otros por fuerzas de Van der Waals.

1.2.6 Crecimiento por formación de hidróxidos

La teoría es obtenida de la tesis doctoral de Ochoa, R [13].

En dependencia del sistema de reacción y de las condiciones seleccionadas, en algunos procesos de depósito puede tener lugar la formación inicial de hidróxidos metálicos en forma coloidal. Esto implica la presencia inicial de una fase sólida en el sistema, lo cual hace mucho más simple el proceso de nucleación, puesto que el crecimiento transcurrirá por sustitución de una fase sólida por otra.

En este caso, la etapa inicial del proceso es la adhesión de las partículas sólidas del hidróxido a la superficie, lo cual se logra mediante las interacciones de Van der Waals ya mencionadas. El hidróxido se transforma por reacción química en el calcogenuro, digamos CdS, formándose un depósito primario de clusters de CdS. En la medida que procede la reacción de transformación del Cd(OH)_2 en CdS, se van adheriendo a la superficie libre o a las ya depositadas, nuevas partículas del material.

Puesto que la nucleación inicial del hidróxido ocurre homogéneamente en la disolución, el CdS también se forma homogéneamente y precipita en el seno de la disolución en gran extensión, sobre todo cuando se forman clusters de gran tamaño. Es relevante entonces tener en cuenta que *la formación de la película tiene lugar solamente cuando las partículas de mayor energía superficial, o sea, las de menor tamaño (nanocristales aislados o pequeños agregados), alcanzan la superficie del sustrato antes de formar grandes agregados.*

Puede comprenderse que la agregación y formación del precipitado puede controlarse mediante una selección inteligente de los parámetros de crecimiento.

En la figura 18 puede verse un esquema del proceso de nucleación y crecimiento por el mecanismo de hidróxidos.

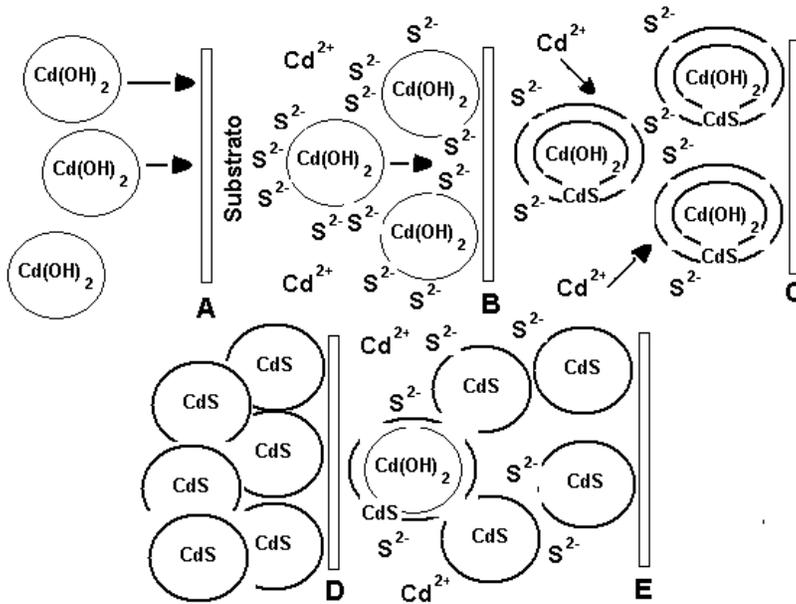


Figura 1.2.6.1. Esquema de los pasos involucrados en el mecanismo de hidróxidos. A: difusión de partículas coloidales hacia el sustrato. B: reaccionan con los iones sulfuro produciendo el cambio del CdOH en CdS. C: esta reacción ocurre tanto en las partículas coloidales adheridas a la superficie del sustrato, como en las que están dispersas en la disolución. D: la reacción continúa hasta que la mayoría del hidróxido se convierte en CdS. E: las partículas CdS así formadas se adhieren unas a otras dando lugar a una película de CdS, pero usualmente las partículas no adheridas también se agregan y precipitan en la disolución.

Existe una diferencia esperable entre el tamaño de cristales que se obtiene mediante cada tipo de proceso. En el crecimiento por vía de hidróxidos, como el depósito inicial está determinado por clusters de tamaño dado, la transformación hacia el calcogenuro no cambia apreciablemente el tamaño del cristal durante el tiempo del depósito. En cambio, en la nucleación ion a ion, se van agregando nuevos iones al núcleo inicial, con lo que el tamaño de partícula aumenta durante el depósito.

Para terminar este tema, es conveniente analizar brevemente la influencia que puede tener el sustrato en el proceso de nucleación y crecimiento de las películas en el método de DBQ.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Elaboración y caracterización morfológica, eléctrica y óptica de películas CdS:Cr depositadas por baño químico.

2.2. Objetivos Particulares

- Depositar películas delgadas semiconductoras de CdS sobre sustratos de vidrio Corning utilizando la técnica de baño químico, con el fin de tomarla como referencia.
- Depositar películas de CdS con diferente concentración de Cr sobre sustratos de vidrio Corning utilizando la técnica de baño químico.
- Obtener experimentalmente los espectros de transmisión de todas las películas delgadas.

- A partir de los espectros de transmisión obtenidos calcular los espectros de absorción de todas las películas delgadas.
- A partir de los espectros de transmisión y absorción calcular los espectros de reflexión de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr.
- A partir de los espectros de reflexión calcular el índice de refracción de todas las películas delgadas.
- A partir de los espectros de absorción calcular el coeficiente de extinción, profundidad de penetración de la luz y banda de energía prohibida de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr.
- Obtener la resistencia eléctrica de todas las películas con el fin de calcular la resistividad eléctrica de las mismas.
- Se obtuvieron las micrografías y la composición química de la película de CdS y CdS:Cr utilizando un microscopio electrónico de barrido.

3. Técnicas de caracterización

3.1. Espectroscopía UV-VIS

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) esta basada en el proceso de absorber radiación por una molécula, por ello también es conocida como espectroscopia de absorción. Esta técnica de caracterización utiliza la longitudes de onda entre 160nm y 780nm, es decir, las regiones de luz visible, ultravioleta cercana e infrarroja cercana. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto [14].

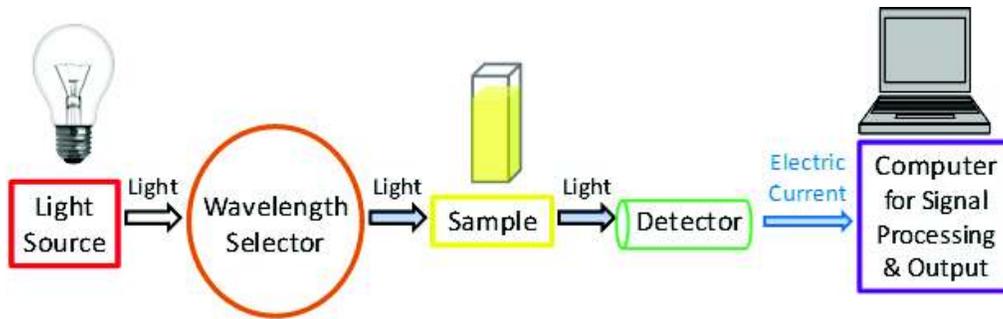


Figura 3.1.1.- Funcionamiento de la técnica de espectroscopía UV-VIS

Al iluminar una muestra con diferentes longitudes de onda dentro de los rangos establecidos anteriormente, la muestra absorberá parcialmente la radiación UV-Vis, el resto de la luz transmitida es registrada como una función de la longitud de onda mediante un detector, dicho detector produce el espectro UV-Vis único de la muestra. El espectro producido será único para cada elemento, por tanto, la espectroscopia es utilizada para identificar elementos en una sustancia desconocida.

3.1.1. Ley de Beer-Lambert

La ley de Beer-Lambert establece que la energía absorbida por una solución es proporcional al paso de luz y a la concentración. Es decir, una solución concentrada absorberá más luz que una solución diluida.

Al incidir un haz de luz sobre la muestra se va atenuando a medida que la atraviesa, esto debido a la absorción de las moléculas de la muestra. La absorción depende de la intensidad inicial de la luz y de la concentración de moléculas. Cuando un haz de luz de intensidad I recorre una distancia dL en una muestra con una concentración de moléculas c , se produce una atenuación de dicha intensidad a medida que va atravesando la muestra y está dada por:

$$dI = -kcl dL$$

Donde k representa el coeficiente de extinción. Integrando la ecuación anterior, tenemos:

$$\frac{dI}{I} = -kcdL$$

$$\int_{I_0}^{I_f} \frac{dI}{I} = -kc \int_0^L dL$$

$$\ln \frac{I_f}{I_0} = -kcL$$

De lo anterior obtenemos la ley de Beer- Lambert, la absorción que relaciona la intensidad final e inicial, la concentración de moléculas y la distancia recorrida L por la luz en la muestra:

$$I_f = I_0 \exp(-kcL)$$

El espectrofotómetro, en lugar de la intensidad, mide la absorbancia **A** que se define por:

$$A = \log \frac{I_0}{I_f}$$

Al incidir un haz de luz en el rango de UV-Vis, y al medir la intensidad inicial y final del haz al pasar por la muestra se puede definir la transmitancia (T)

$$T = \frac{I}{I_0}$$

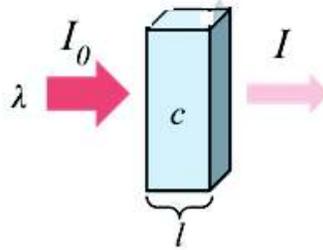


Figura 3.1.1.1 - Muestra la luz incidente I_0 sobre un material y su relación con la transmitancia.

Si ponemos la absorbancia en función de la transmitancia obtendremos

$$A = \log \frac{1}{T} = -\log T$$

En el caso de las películas semiconductoras, los fotones que son absorbidos transmiten energía a los electrones que se encuentran en la banda de valencia, permitiendo así que pasen a la banda de conducción.

Para encontrar que tanto penetra la luz monocromática que viaja en la dirección x en un medio podemos reescribir la ecuación I_f como:

$$I_f = I_0 \exp(-\alpha x)$$

El coeficiente de absorción es representado por α . La intensidad de la luz es directamente proporcional al cuadrado del campo eléctrico. La ecuación anterior tomará la siguiente forma

$$E^2 = E_0^2 \exp(-\alpha x)$$

Para conocer la profundidad de penetración de la luz cuando el campo eléctrico decae el 37% ($1/e$), se introduce la condición $E = \frac{E_0}{e}$ en la ecuación anterior

$$\left(\frac{1}{e}\right)^2 E_0^2 = E_0^2 \exp(-\alpha x)$$

$$\left(\frac{1}{e}\right)^2 = \exp(-\alpha x)$$

$$\frac{1}{e} = \{\exp(-\alpha x)\}^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1}{e} = \frac{1}{e^{\left(\frac{\alpha x}{2}\right)}}$$

$$x = \frac{2}{\alpha} = 2\Delta p$$

Donde Δ_p es la profundidad de penetración de la luz.

3.1.2. Coeficiente de absorción

Tomando la radiación como una onda plana que se propaga en una dirección x , cuya frecuencia es ν y la velocidad v

$$E = E_0 \exp\left\{i 2\pi \nu \left[t - \left(\frac{x}{v}\right)\right]\right\}$$

En un semiconductor la velocidad de propagación tiene un índice complejo de refracción

$$n_c = n - ik$$

La velocidad de propagación en el vacío (c) es

$$v = \frac{c}{n_c}$$

Por lo tanto,

$$\frac{1}{v} = \frac{n}{c} - \frac{ik}{c}$$

Sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación de E, tenemos

$$E = E_0 \exp(i2\pi vt) \exp(-i2\pi x n/c) \exp(2\pi vk x/c)$$

Hay que tener presente que el último término de la ecuación anterior es un factor de amortiguación. La fracción de la potencia incidente disponible después de propagar una distancia x a través de un material con una conductividad σ es:

$$\frac{I(x)}{I(0)} = \frac{\sigma E^2(x)}{\sigma E^2(0)} = \exp(-4\pi vk x/c)$$

En términos del coeficiente de absorción α obtenemos:

$$\frac{I(x)}{I(0)} = \exp(-\alpha x)$$

Por lo tanto

$$\alpha = 4\pi vk/c$$

Donde k, la parte imaginaria de n_c se denomina "coeficiente de extinción".

3.1.3. Índice de refracción

El índice de refracción está definido como el coeficiente de la velocidad de la luz al pasar a través de dos medios. En otras palabras, el índice de refracción define la rapidez con la que un haz de luz se propaga a través de los medios

En el caso de los semiconductores homogéneos sin carga, la radiación que se propaga tiene una permeabilidad magnética μ , una constante dieléctrica ϵ y una conductividad eléctrica σ . Utilizando las ecuaciones de Maxwell

$$\nabla \times E = -\frac{\mu}{c} \frac{dH}{dt} \text{----} 3.1.3.1$$

$$\nabla \times H = \frac{4\pi\sigma}{c} J + \frac{\epsilon}{c} \frac{dE}{dt} \text{----} 3.1.3.2$$

$$\nabla \cdot H = 0 \text{----} 3.1.3.3$$

$$\nabla \cdot E = 0 \text{----} 3.1.3.4$$

Aplicando el rotacional a la ecuación 3.1.3.1, obtenemos:

$$\nabla \times \nabla \times E = -\frac{\mu}{c} \frac{d(\nabla \times H)}{dt} \text{----3.1.3.5}$$

Sustituyendo la ecuación 3.1.3.2 en la ecuación 3.1.3.5:

$$\nabla \times \nabla \times E = -\frac{\mu 4\pi\sigma}{c^2} \frac{dE}{dt} - \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \frac{d^2E}{dt^2} \text{----3.1.3.6}$$

Sabemos que $\nabla \times \nabla \times E = \nabla(\nabla \circ E) - \nabla^2 E$ y sustituyéndola en la ecuación 3.1.3.6, tenemos:

$$\frac{d^2E}{dx^2} = \frac{\mu 4\pi\sigma}{c^2} \frac{dE}{dt} - \frac{\mu\varepsilon}{c^2} \frac{d^2E}{dt^2} \text{----3.1.3.7}$$

Introduciendo la ecuación 1 en la ecuación diferencial 3.1.3.7, obtenemos:

$$-\frac{(2\pi\nu)^2}{v^2} = i2\pi\nu \frac{\mu}{c} 4\pi\sigma - \frac{\mu\varepsilon}{c^2} (2\pi\nu)^2 \text{----3.1.3.8}$$

La cual se puede reducir a:

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\mu\varepsilon}{c^2} - i \frac{\mu 2\sigma}{vc^2} \text{----3.1.3.9}$$

Para todos los semiconductores se considera que $\mu = 1$; la ecuación 3.1.3.9 se torna como:

$$\frac{1}{v^2} = \frac{\varepsilon}{c^2} - i \frac{2\sigma}{vc^2} \text{----3.1.3.10}$$

De la ecuación 3.1.3.2 y 3.1.3.4 obtenemos la siguiente relación

$$\frac{1}{v^2} = \frac{n_c^2}{c^2} = \frac{(n-ik)^2}{c^2} = \frac{(n^2-k^2)}{c^2} - \frac{i2nk}{c^2} \text{----3.1.3.11}$$

Al igualar las ecuaciones 3.1.3.10 y 3.1.3.11, tenemos:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon \text{----3.1.3.12}$$

$$nk = \frac{\sigma}{v} \text{----3.1.3.13}$$

Ahora podemos resolver n y para k:

$$n^2 - k^2 = (n+k)(n-k)$$

$$\varepsilon^2 = (n^2 + k^2 + 2nk)(n^2 + k^2 - 2nk)$$

$$\varepsilon^2 = (n^2 + k^2)^2 - (2nk)^2$$

$$\varepsilon^2 = (n^2 + k^2)^2 - \left(\frac{2\sigma}{v}\right)^2$$

$$n^2 + k^2 = \left[\varepsilon^2 - \left(\frac{2\sigma}{v}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \text{----3.1.3.14}$$

Haciendo uso de las ecuaciones 3.1.3.12 y 3.1.3.14 podemos obtener:

$$n^2 = \frac{1}{2} \varepsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\sigma}{v\varepsilon}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + 1 \right\} \text{----3.1.3.15}$$

$$k^2 = \frac{1}{2} \varepsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\sigma}{v\varepsilon}\right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} \text{----3.1.3.16}$$

Cuando σ tiende a cero, como en los materiales aislantes, n tiende a $\sqrt{\varepsilon}$ y el coeficiente de extinción k tiende a cero. De ahí que el material se vuelva transparente.

3.1.4. Coeficiente de Reflexión

El coeficiente de reflexión describe la amplitud que tiene una onda reflejada con respecto a la onda incidente.

El coeficiente de reflexión para incidencia normal, se expresa como:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \text{----3.1.4.1}$$

Cuando el rango es transparente, $k=0$, tenemos:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \text{----3.1.4.2}$$

Si $n = 0$, $R = 1$ el semiconductor refleja totalmente.

Cuando n o k es nulo, es decir, que el medio no tenga pérdidas. Si σ no es cero, el material tampoco es perfectamente transparente ni perfectamente reflectante, y la radiación experimenta pérdidas. Las pérdidas se manifiestan a través del coeficiente de absorción como vimos en la ecuación $\alpha=4\pi\nu k/c$. Por lo tanto

$$k = \frac{c\alpha}{4\pi\nu} \text{----3.1.4.3}$$

Substituyendo el valor de k de la ecuación $n k = \frac{\sigma}{v}$ a la ecuación anterior obtenemos:

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{nc} \text{ ----3.1.4.4}$$

Cuando σ es grande, las ecuaciones (3.1.3.15) y (3.1.3.16) tienden al aumento de n y k , ambas se toman el mismo valor. También en ese caso, la reflectancia se aproxima a la unidad.

Retomando la ecuación 3.1.4.2

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}$$

Sacando raíz cuadrada en ambos lados y despejando n obtenemos:

$$\sqrt{R} = \frac{(n - 1)}{(n + 1)}$$

$$n = \frac{(1 + \sqrt{R})}{(1 - \sqrt{R})} \text{ ----3.1.4.5}$$

De la ecuación anterior se puede obtener n a partir de los espectros de reflexión de un semiconductor transparente.

3.2. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

El Microscopio Electrónico de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tienen una gran profundidad de campo, permitiendo así que se enfoque gran parte de la muestra. El MEB produce imágenes de alta resolución (~ 1 nm), características espacialmente cercanas de la muestra pueden ser examinada a una alta magnificación. Las muestras se preparan relativamente fácil ya que solo se requiere que dichas muestras sean conductoras.[15]

El MEB está equipado con varios detectores, uno de ellos es el detector de electrones secundarios que permite obtener imágenes de alta resolución; otro detector es el de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie; finalmente otro detector a mencionar es el de energía dispersiva que colecta los rayos x generados por la muestra y con ello, se puede realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

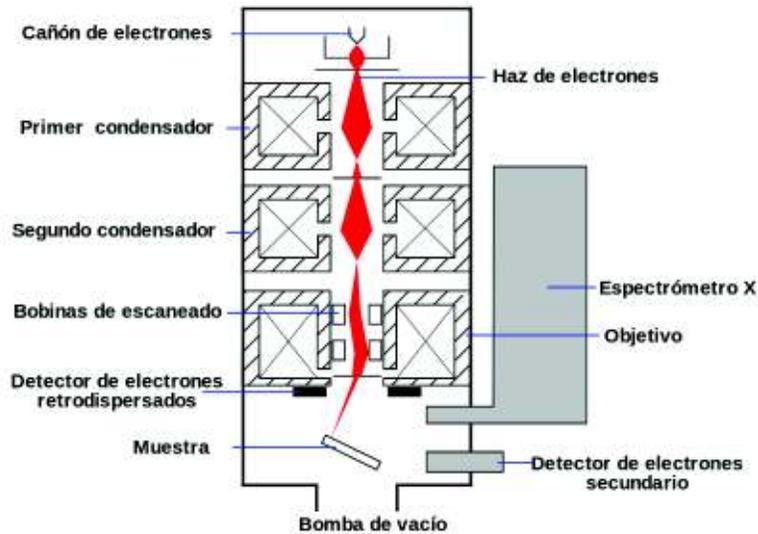


Figura 3.2.1. Esquema del microscopio de barrido

Todos los componentes de un MEB se alojan, por lo general, en una unidad. A la derecha está la columna de óptica electrónica montada sobre la cámara del espécimen. En el gabinete inferior está el sistema de vacío. El canon electrónico en la parte superior produce un haz de electrones que se enfoca en un fino punto menor de 4 nm de diámetro sobre el espécimen. Además de otras interacciones con el espécimen, se producen electrones secundarios y estos son detectados por un detector adecuado. La amplitud de la señal de los electrones secundarios varía con el tiempo de acuerdo con la topografía de la superficie del espécimen. La señal se amplifica y se usa para hacer que varíe en concordancia con la brillantez del haz electrónico de un tubo de rayos catódicos (CRT). Tanto el haz del microscopio, como el del CRT, son explorados a la misma frecuencia y hay una relación unívoca entre cada punto en la pantalla del CRT y el punto correspondiente del espécimen.

El voltaje que utiliza el MEB está entre 200 a 30,000 voltios.

El microscopio MEB nos permite estudiar la morfología de distintos materiales mediante imágenes obtenidas. La muestra a utilizar se prepara de manera muy sencilla, pero deben tener las siguientes características: la muestra debe ser sólida y conductora. De no ser así, la muestra debe recubrirse con una capa de carbón o una capa delgada de metal, así la muestra adquirirá propiedades conductoras a la dicha muestra.

Los resultados que se pueden obtener del MEB son utilizados en áreas variadas, por ejemplo, la industria petroquímica, metalurgia, etc.

3.3. Técnica para obtener alta Resistencia eléctrica ($10^9 \Omega$)

Para caracterizar y obtener la resistencia eléctrica de las películas de CdS, se utilizará un megómetro sencillo construido en el departamento de física de la Universidad de Sonora, y también, haremos uso de la teoría involucrada [16]. La técnica consiste en aplicar un voltaje conocido (V) al dispositivo y medir la corriente (I) que lo atraviesa. El valor de la Resistencia se puede determinar de la relación $R=V/I$. La dificultad de la técnica surge cuando el valor de la resistencia R es muy grande, más de $10^7 \Omega$.

Para lograr lo anterior se construyó un circuito como el mostrado en la siguiente figura:

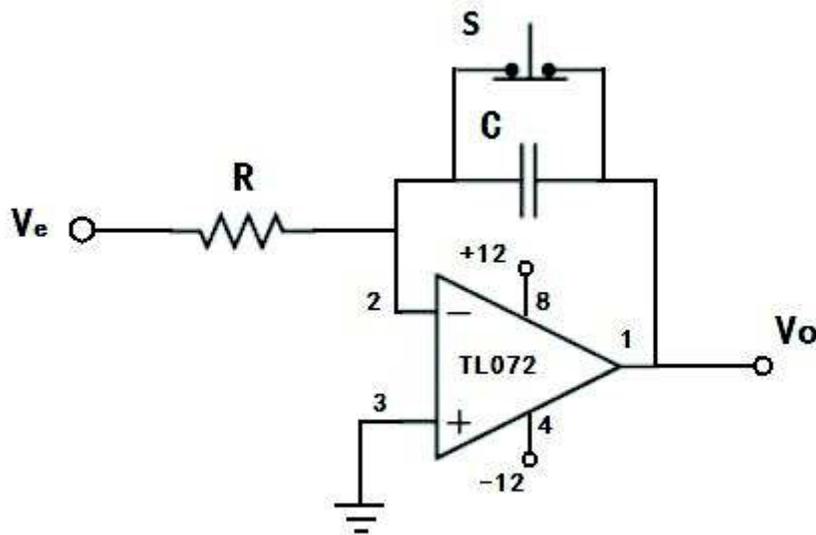


Figura 3.3.1.- Circuito integrador

Este circuito nos permite medir la resistencia hasta $10^9 \Omega$. El circuito es un amplificador operacional configurado como integrador, la relación entre V_0 (voltaje de salida) y V_e (voltaje de entrada) con el interruptor S abierto es:

$$V_0 = \frac{-1}{RC} \int V_e dt$$

Sí el voltaje de entrada es constante y el interruptor S es abierto en $t=0$, el voltaje de salida inicia un proceso de carga lineal en el capacitor C que termina cuando el amplificador está saturado. Cuando el voltaje de entrada es igual a $-V_e$ la salida será:

$$V_0 = \frac{V_e}{RC} t$$

La relación anterior es cierta mientras V_0 no llegue al nivel de saturación. Cuando el voltaje de entrada es de 12v alcanza una saturación de 11 voltios.

La tensión debe registrarse en un osciloscopio en modo de barrido lento, puesto que la pendiente (m) es muy pequeña. Lo anterior nos permitirá medir la pendiente de la recta, con ello podemos obtener el valor de R al ser V_e y C conocidos. Si la pendiente medida es m , el valor de la resistencia será determinada por la siguiente ecuación:

$$m = \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

Al sustituir m en la ecuación de V_0 y despejando R , tenemos

$$R = \frac{V_e}{mC}$$

La siguiente imagen es la obtenida en el osciloscopio

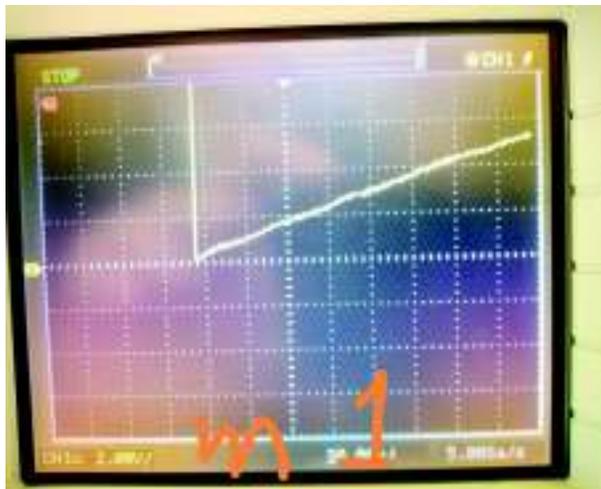


Figura 3.3.2 - El Osciloscopio muestra como varía el voltaje de salida del amplificador operacional en función del tiempo.

Finalmente, para calcular la resistividad eléctrica de las películas delgadas de CdS se debe hacer uso de la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{RA}{L}$$

Donde ρ es la resistividad eléctrica, R la resistencia eléctrica, L es la longitud de las películas y A es la sección transversal.

4. -Desarrollo Experimental

En este trabajo se sintetizaron películas delgadas de CdS y CdS dopadas con diferentes concentraciones de Cromo (CdS:Cr) utilizando la técnica de depósito por baño químico (DBQ). La formulación utilizada para la elaboración de las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr son libre de amonio, es decir que esta formulación es más amigable al medio ambiente que la formulación convencional utilizada para la elaboración de películas de CdS.

Para la deposición de películas de CdS por DBQ se utilizaron substratos de vidrio Corning, y como contenedores de la reacción, vasos de precipitado de vidrio de 100 ml. Los substratos y los contenedores fueron previamente lavados con agua y jabón, inmediatamente después se enjuagaron con agua deionizada y finalmente secados a temperatura ambiente.

Para regular la temperatura de reacción en la deposición de las películas de CdS y CdS:Cr se utilizó un baño de agua de temperatura controlada marca Lauda Brinkman, ecoline REZZO. Los precursores utilizados para la síntesis de las películas de CdS y CdS:Cr por DBQ son mostrados en la tabla 4.1.A:

Tabla 4.1.A – Tabla que muestra los precursores utilizados para la síntesis de las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr.

Reactivos	CdS	CdS:Cr
Cloruro de cadmio Hidratado, CdCl ₂ .2.5H ₂ O, cristales. Reactivo Baker 79.7 %,PM = 228.34 g/mol	✓	✓
Cromato de Potasio		✓

K ₂ CrO ₄ , cristales. Reactivo Baker 90 % , PM=258.323 g/mol		
Citrato de Sodio Hidratado , C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃ ·2H ₂ O, cristales. Reactivo Baker 99.1%, PM = 294.10 g/mol	✓	✓
Hidróxido de Potasio , KOH, perlas. Reactivo Baker, 89.13%, PM = 56.11 g/mol	✓	✓
Tiourea , (NH ₂) ₂ CS, cristales. Reactivo Baker 99.2%, PM = 76.12 g/mol	✓	✓

A continuación, se presenta la formulación química desarrollada en esta investigación, la cual utiliza precursores químicos comunes, fáciles de manejar. La secuencia de reactivos es la siguiente: En un vaso de precipitado de 100 ml se agregan 10 ml de CdCl₂ (0.05 M), 10 ml de K₂CrO₄ con diferente molaridad (0, 0.005, 0.01, 0.03, y 0.05 M), 20 ml de Na₃C₆H₅O₇ (0.5 M), 5 ml de KOH (0.3 M), 10 ml de CS(NH₂)₂ (0.5 M), finalmente es adicionada 25 ml de agua desionizada para obtener un aforo de 80 ml.

El tiempo de reacción y la temperatura fueron de 3 horas y 40⁰C, respectivamente.

En este trabajo se elaboraron muestras las cuales fueron etiquetadas como: M₀=CdS, M₁=CdS:Cr (0.005 M), M₂=CdS:Cr (0.01 M), M₃=CdS:Cr (0.03 M), M₄=CdS:Cr (0.05 M).

Todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS dopadas con diferente concentración de cromo obtenidas son homogéneas, presentan muy buena adherencia al

substrato. La Figura 4.1.1 nos muestra las películas de CdS la cual tienen un color amarillo mientras que las películas de CdS:Cr presentan un color que tiende al naranja.

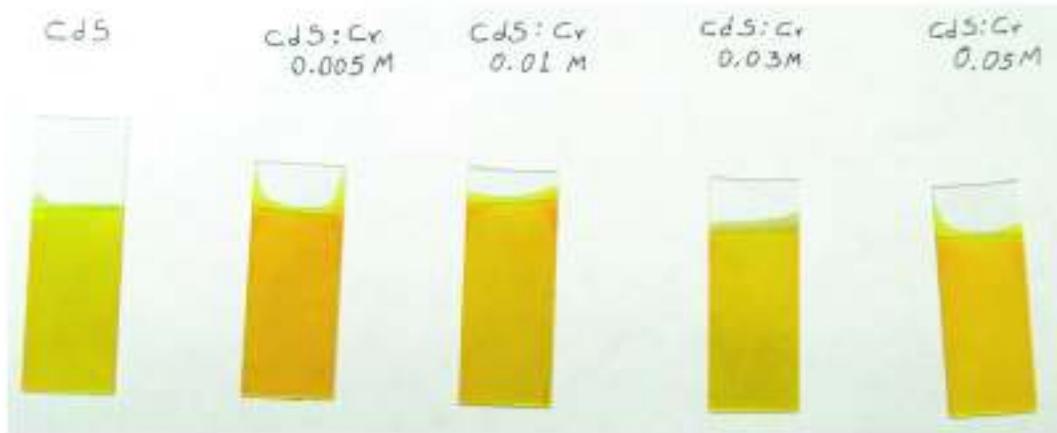


Figura 4.1.1.- Aspecto de las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS dopadas con diferentes concentraciones de Cromo.

5.- Resultados experimentales de las películas de CdS y CdS con diferentes concentraciones de cromo.

5.1.- Espectros de Transmisión, Absorción y Reflexión de las películas de CdS y CdS:Cr.

Los espectros de transmisión de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr con diferentes molaridades de cromo fueron obtenidos usando un espectrómetro UV-Visible. Los espectros de Absorción de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr fueron calculados a partir de la relación: $A = \text{Log} (100/T)$, dicha ecuación relaciona el espectro de transmisión con el espectro de absorción. Finalmente los espectros de reflexión fueron obtenidos a partir de la expresión: $R = 1 - T - A$, tanto los espectros de absorción y transmisión fueron normalizados previamente para posteriormente ser introducidos en dicha ecuación, posteriormente los espectros de reflexión obtenidos fueron multiplicados por 100, para poder graficar en por cientos todos los espectros de reflexión, transmisión y absorción de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr.

De la Figura 5.1.1 se puede observar que en longitudes de onda mayor a 550 nm todas las películas delgadas semiconductoras de CdS:Cr presentan una mayor transmisión que la película base de CdS, es decir que las películas de CdS:Cr son más antirreflectoras en el espectro visible que la película M0. De la Figura 5.1.1 se puede apreciar que la película de CdS con mayor concentración de cromo (M4) presenta mayor transmisión de la luz en el intervalo 570 a 630 nm, mientras que la película que contiene menor concentración de cromo (M1) deja pasar más cantidad de luz visible en el intervalo de 700 a 800 nm.

La Figura 5.1.1 nos muestra que la transmisión de la película delgada de CdS en el rango de 800 a 570 nm varía desde un 68% hasta 85%, mientras que la película M1 presenta un porcentaje de transmisión que varía del 77% hasta el 85% presentando un máximo del 94% para una longitud de onda de 618 nm, la película M2 permite un porcentaje de transmisión de la luz visible desde 76% al 88% en este mismo intervalo de longitud de onda, teniendo

un máximo de transmisión del 94% cuando la longitud de onda es 612 nm. La muestra M3 presenta un porcentaje de transmisión que varía desde 72% hasta el 86% en el intervalo de 800 a 570 nm, su transmisión máxima se presenta en la longitud de onda 596nm y tiene un 88%, finalmente la película M4 la cual contiene la mayor cantidad de cromo, su porcentaje de transmisión varía del 74% hasta 91%, obteniendo su mayor transmisión de 98% cuando la longitud de onda es de 611nm.

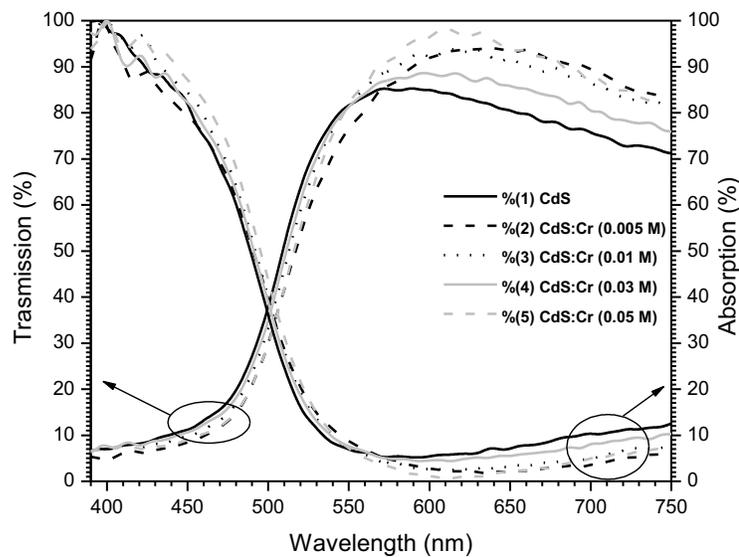
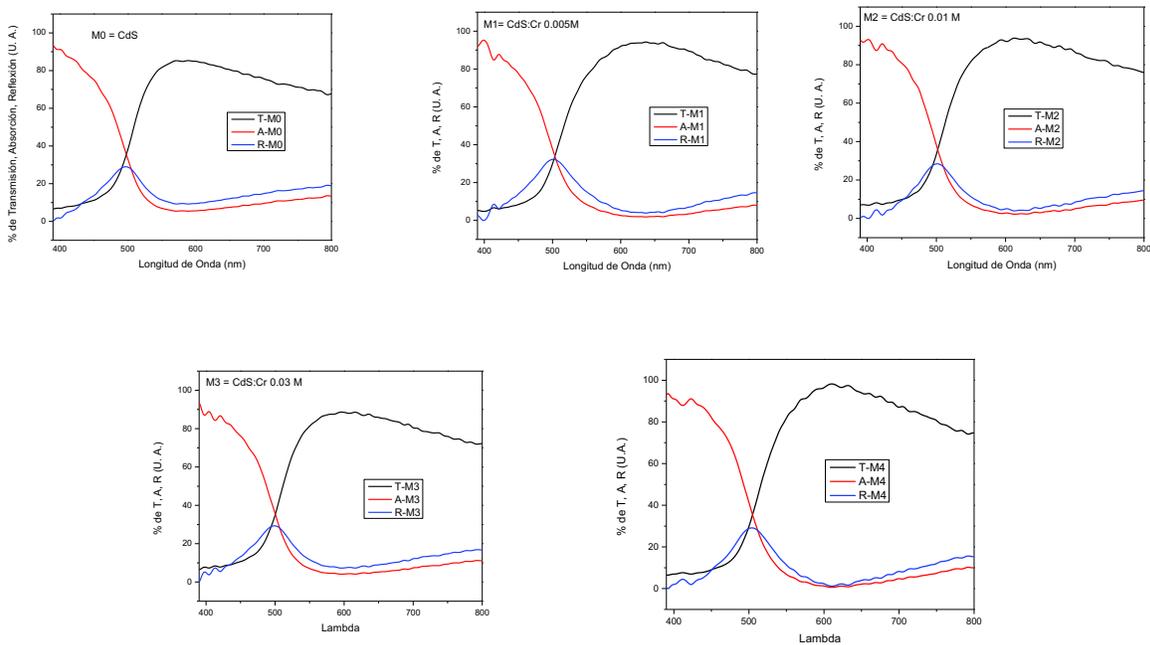


Figura 5.1.1 Muestra los espectros de transmisión, absorción y reflexión de las películas de CdS y CdS dopadas con diferente concentraciones de cromo.

La Figura 5.1.2 Muestra por separado los espectros de absorción, transmisión y reflexión de cada película delgadas semiconductoras tanto de CdS como CdS con diferentes concentraciones de cromo. Los espectros de reflexión fueron obtenidas a partir de la expresión: $R = 1 - T - A$, tanto los espectros de absorción y transmisión fueron normalizadas previamente para posteriormente ser introducidas en dicha ecuación, posteriormente los espectros de reflexión obtenidos fueron multiplicado por 100, para poder graficar en por

cientos todos los espectros de reflexión, transmisión y absorción de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr.

De las graficas 5.1.2.b 5.1.2.e se puede apreciar que las muestras M1 y M4 presentan las menores absorciones de la luz visible en las longitudes de onda mayores a 575 nm y a 620 nm respectivamente que la película M0 (CdS). Mientras que las películas M1 y M2 presentan mayor absorción de la luz visible a longitudes de onda mayor a 500 nm aproximadamente que la muestra M0.



La Figura 5.1.2 Muestra los espectros de absorción, transmisión y reflexión de cada película por separado.

5.2 Banda de Energía Prohibida

La Figura 5.2.1 Muestra la banda de energía prohibida de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr. La banda de energía prohibida de todas las películas se calculó utilizando el modelo de Tauc, la Figura 5.2.1, muestra la evaluación gráfica de la película delgada precursora, correspondiente a CdS puro, el valor obtenido fue $E_g = 2.43$ eV, en las Figuras 6b) y 6d), para las muestras M1 y M4, se observó una leve disminución de centésimas de eV, mientras que para las muestras M2 y M3 no se apreció ningún cambio

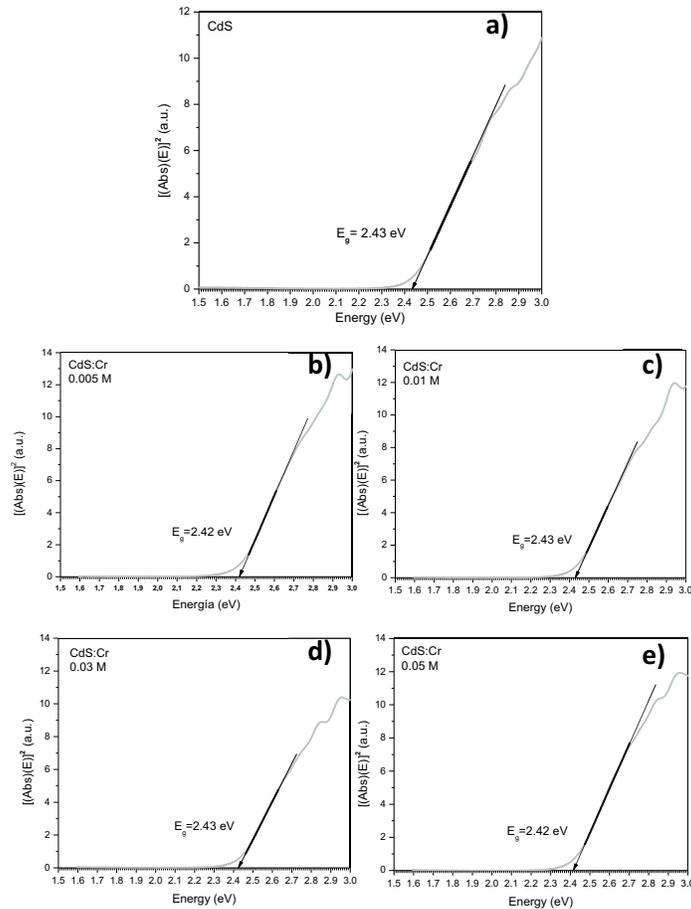


Figura 5.2.1 Muestra la banda de energía prohibida de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr

5.3.- Índice de refracción (n) de las películas de CdS y CdS:Cr.

La Figura 5.3.1 muestra los índices de refracción en función de la longitud de onda de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS dopadas con diferentes concentraciones de cromo. Para obtener los índices de refracción de todas las muestras se utilizó la siguiente expresión:

$$n = \frac{(1 + \sqrt{R})}{(1 - \sqrt{R})}$$

La cual es para incidencia normal y materiales transparentes.

La Figura 5.3.1 nos muestra que todas las películas delgadas semiconductoras tanto la de CdS y CdS:Cr presentan gráficas muy parecidas en la forma, también podemos apreciar que a longitudes de onda mayores a 580 nm todas las películas de CdS dopadas con cromo tiene un índice de refracción menor que la película de CdS, esta información nos dice que para estas longitudes de onda las películas son más compactas que la película de CdS, ya que las velocidades de estas radiaciones electromagnéticas son menores que la que tiene cuando se mueven en la película de CdS.

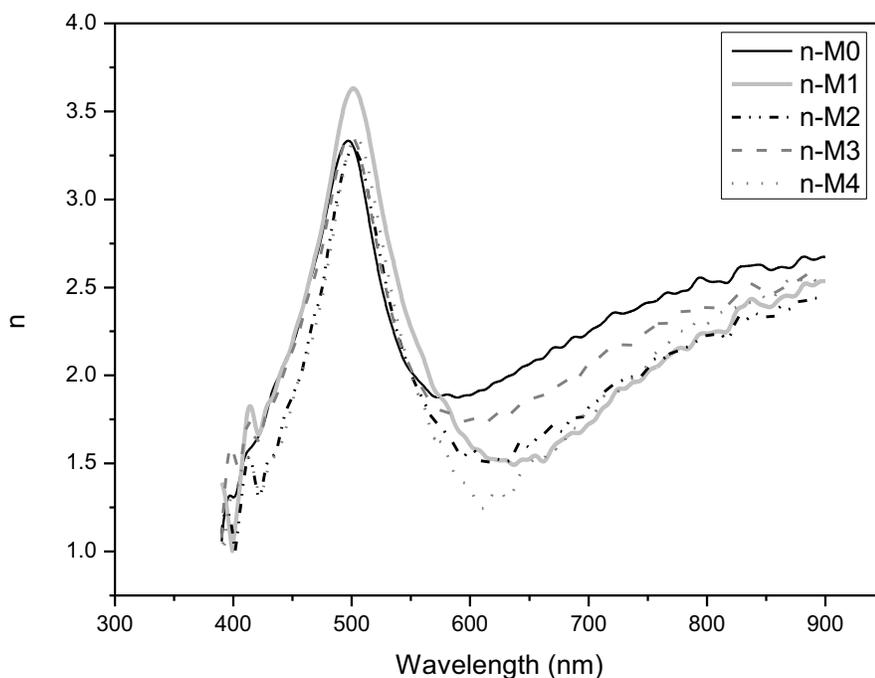


Figura 5.3.1 Muestra los índices de refracción de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS dopadas con diferentes concentraciones de cromo.

5.4.- Coeficiente de extinción (k) de las películas de CdS y CdS:Cr.

La Figura 5.4.1 nos muestra los coeficientes de extinción en función de la longitud de onda de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS dopadas a diferentes concentraciones de cromo. Los coeficientes de extinción fueron obtenidos utilizando la ecuación:

$$k = \frac{(A)(\lambda)}{4\pi d}$$

Donde A es la absorción normalizada, λ es la longitud de onda y d es el espesor de la película, que en nuestro caso todas las películas presentan un espesor de aproximadamente 100 nm. De la ecuación utilizada para encontrar los coeficientes de extinción se puede ver que es directamente proporcional a la absorción, por esta razón el comportamiento de las gráficas de los espectros de absorción y coeficiente de extinción son semejantes.

De la Figura 5.3.1 podemos observar que a longitudes de onda mayores a 560 nm todas las películas delgadas dopadas con diferente cantidad de cromo presentan una k menor a la película delgada semiconductoras de CdS.

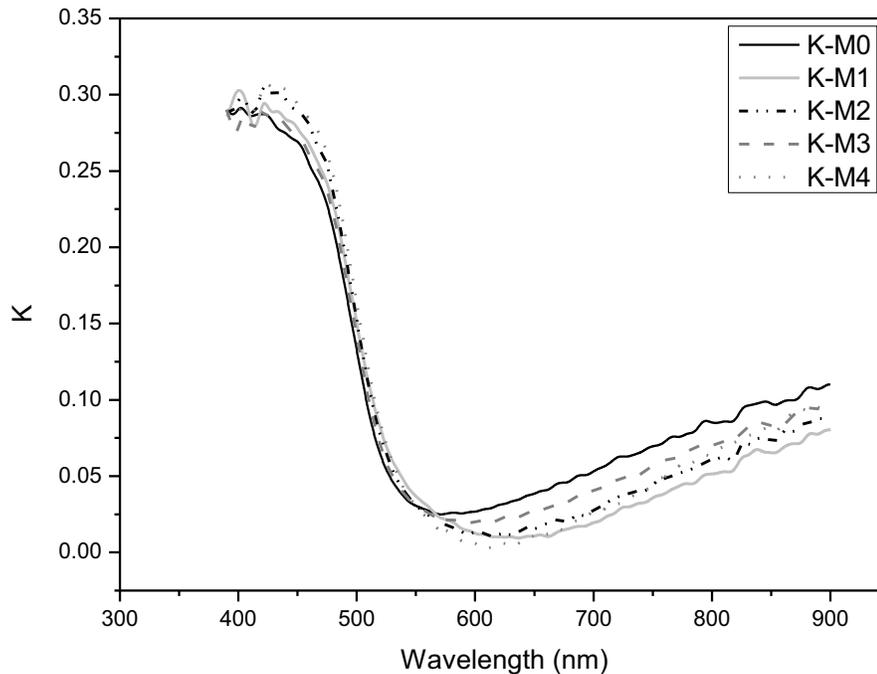


Figura 5.4.1 muestra los coeficientes de extinción en función de la longitud de onda de todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS dopadas a diferentes concentraciones de cromo

5.5.- Profundidad de penetración de la luz (Δ_p).

La Figura 5.5.1 Muestra la profundidad de penetración de la luz cuando la intensidad de la luz incidente decae $\frac{1}{e}$ (37%) vs longitud de onda en todas las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS dopadas con diferentes concentraciones de cromo. De la Figura 5.5.1 podemos observar que a longitudes de onda mayores a 570 nm todas las muestras de CdS dopadas con diferente molaridades de cromo presentan una mayor profundidad de penetración del espectro visible que la muestra de CdS.

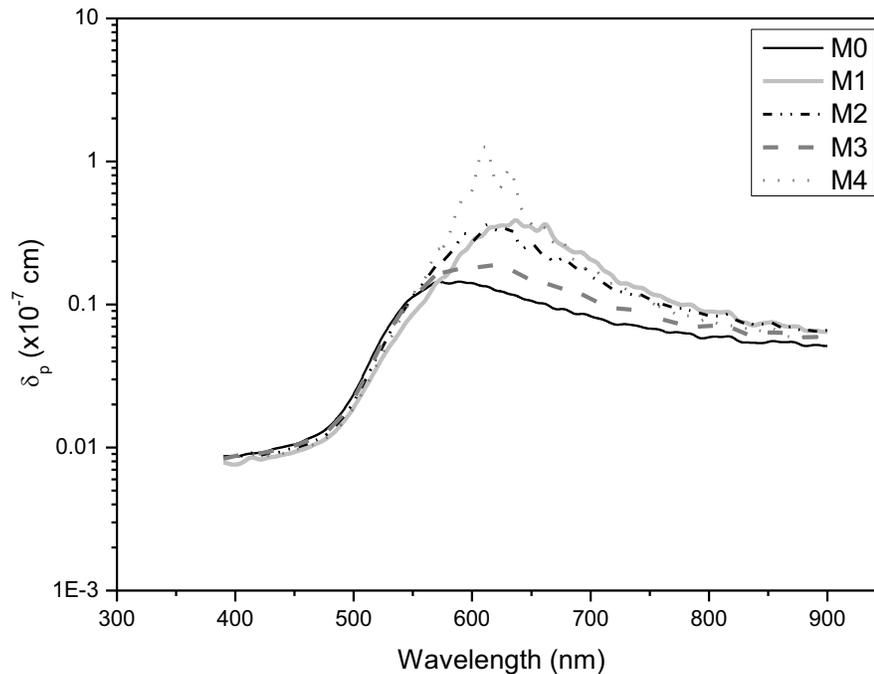


Figura 5.5.1 Muestra la profundidad de penetración de la luz cuando la intensidad de la luz incidente decae un 37% .

5.6.- Resistividad Eléctrica (ρ) de las películas de CdS:Cr y CdS.

La Figura 5.6.1 nos muestra el circuito utilizado para medir la resistencia eléctrica de nuestras películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr se utilizó un aparato relativamente sencillo el cual nos permite medir resistencia hasta $10^9 \Omega$, el aparato consiste de un amplificador operacional TL072 que tiene una resistencia de entrada típica de $10^{14} \Omega$, un condensador de mica de 1nF de capacitancia, un interruptor y finalmente una resistencia eléctrica R, dicha resistencia eléctrica es la que presenta nuestra película delgada semiconductoras al paso de la corriente.

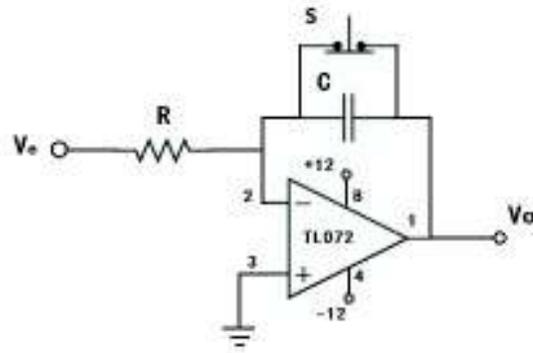


Figura 5.6.1 nos muestra el circuito utilizado para medir la resistencia eléctrica de nuestras películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr.

La recta de la Figura 5.6.2 que nos muestra la pantalla del osciloscopio nos dice como varia el voltaje en función del tiempo en el capacitor de 1nF. La pendiente de la recta la cual se calcula con la siguiente ecuación:

$$m = \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

Para calcular la resistencia eléctrica de la película delgada semiconductor se introduce el valor de la pendiente obtenida en la siguiente ecuación:

$$R = \frac{V_0}{mc}$$

Donde V_0 es el voltaje de entrada y tiene un valor de 12 volts, $C = 1 \text{ nF}$.

Finalmente para obtener la resistividad eléctrica hacemos uso de la ecuación:

$$\rho = \frac{RA}{L}$$

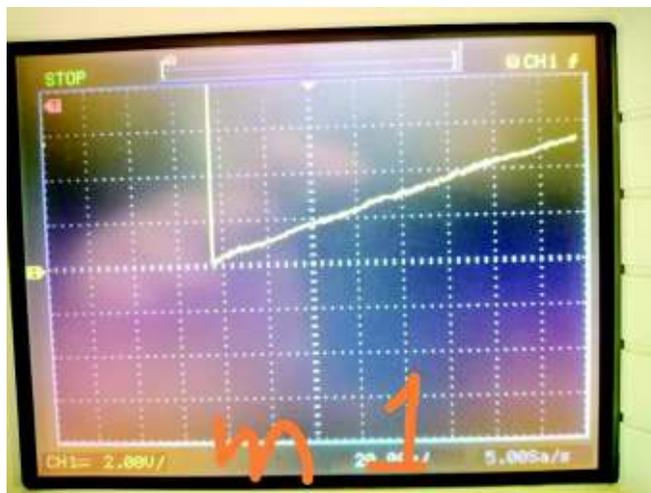


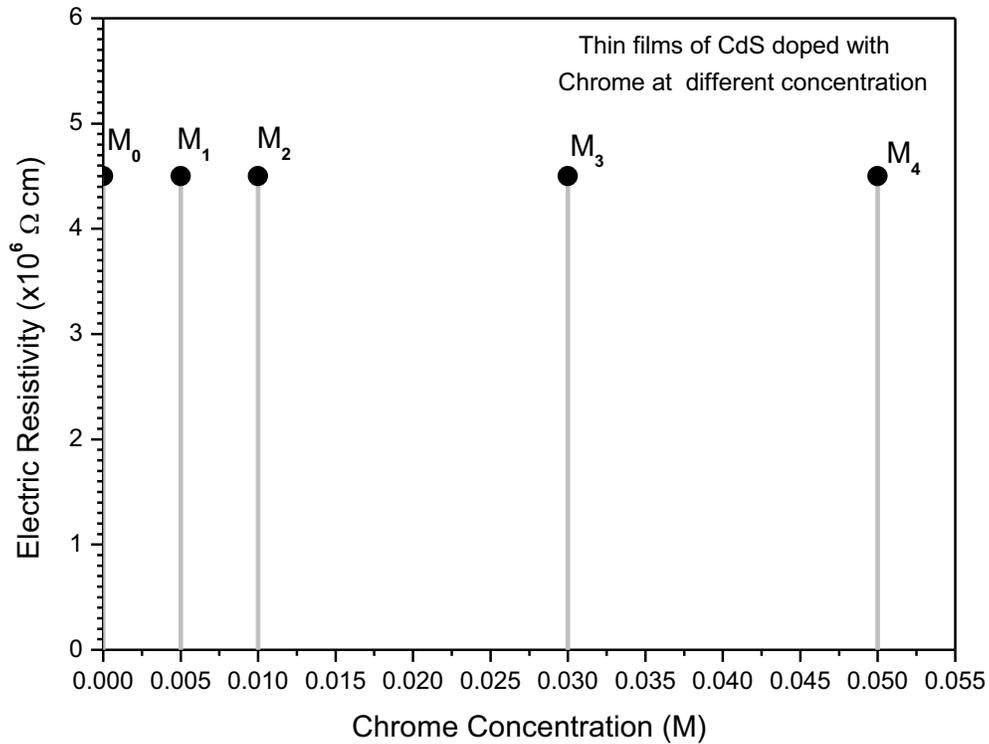
Figura 5.6.2 nos muestra como varia el voltaje en función del tiempo en el capacitor de 1nF.

La tabla 5.6.A muestra las medidas de las películas delgadas semiconductoras, donde el área (**A**) se obtiene del producto del espesor de la película (100 nm) por el ancho de la película (1.2 cm) y **L** es la distancia que existe entre los electrodos, además muestra la resistencia y resistividad eléctrica de todas las películas delgadas semiconductoras tanto la de CdS como CdS dopadas con diferente molaridad de dopante en la oscuridad. Se puede ver que a medida que aumenta el dopaje de cromo la resistividad eléctrica se mantiene constante.

Muestra	Longitud	Área	Resistencia	Resistividad ρ
CdS	0.002 m	$2.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2$	$360 \times 10^9 \Omega$	$4.5 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$
CdS:Cr 0.005	0.002 m	$2.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2$	$360 \times 10^9 \Omega$	$4.5 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$
CdS:Cr 0.01	0.002 m	$2.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2$	$360 \times 10^9 \Omega$	$4.5 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$
CdS:Cr 0.03	0.002 m	$2.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2$	$360 \times 10^9 \Omega$	$4.5 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$
CdS:Cr 0.05	0.002 m	$2.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2$	$360 \times 10^9 \Omega$	$4.5 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$

La tabla 5.6.A muestra la resistencia y resistividad eléctrica de las películas de CdS y CdS:Cr en la oscuridad.

La Figura 5.6.3 muestra el comportamiento constante de todas las muestras, independiente de la concentración de cromo.



La Figura 5.6.3 nos muestra cómo se comporta la resistividad eléctrica en función de la concentración del cromo.

5.7.- Micrografías de MEB de las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr.

En la Figura 5.7.1 se muestra la morfología superficial del conjunto completo de películas delgadas, la parte a), corresponde a película delgada de CdS puro, o material precursor, aquí existe un fondo plano más racimos de CdS redondos. Las micrografías b), c) y e) muestran formaciones de islas sobre un fondo plano, mientras que en la micrografía d) se observó que la formación de racimos original había crecido. Mediante un análisis EDS se encontró el elemento cromo para todas las muestras dopadas con cromo.

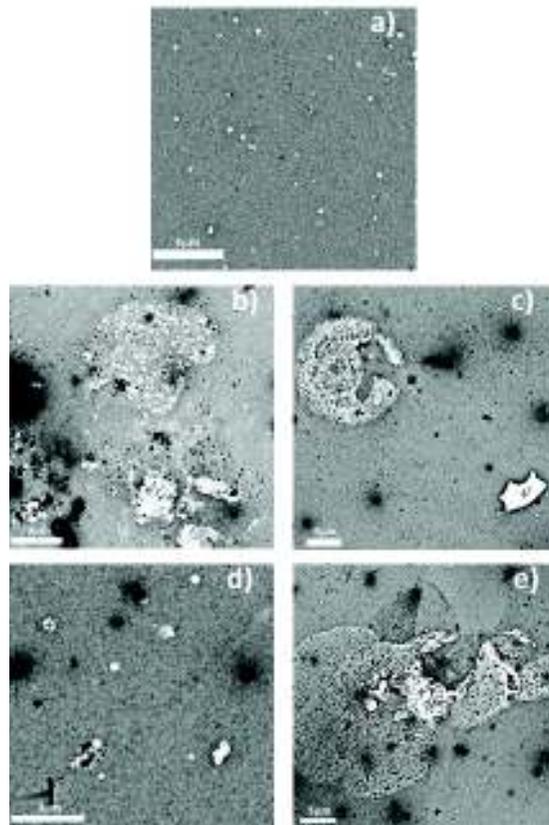


Figura 5.7.1 muestra la morfología superficial del set completo de las películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS:Cr.

Conclusiones

- ❖ Se obtuvieron películas delgadas semiconductoras de CdS y CdS dopadas con diferentes concentraciones de cromo elaboradas por la técnica de baño químico, todas las películas presentan buena adherencia al sustrato, son homogéneas y translúcidas, la película M0 es de color amarillo, mientras que las películas dopadas con cromo son de color naranja
- ❖ Los espectros de transmisión muestran que todas las películas de CdS dopadas con cromo a longitudes de onda mayores a 570 nm tienen una mayor transmisión que la película de CdS, lo cual indica que son películas antirreflectoras.
- ❖ Las gráficas de índice de refracción vs longitud de onda muestra en general que todas las muestras de CdS:Cr a longitudes de onda mayores a 560 nm presentan un menor índice de refracción que la película de CdS.
- ❖ Los cálculos de la banda de energía prohibida muestran que el gap de todas las películas tanto la de CdS como CdS:Cr presentan prácticamente el mismo valor.
- ❖ Los cálculos de la profundidad de penetración de la luz nos muestran que a longitudes de onda mayores a 575 nm todas las muestras de CdS:Cr muestra más profundidad de la luz visible que la muestra de CdS.
- ❖ Los cálculos de la resistividad eléctrica muestran que esta propiedad eléctrica se mantuvo constante independiente del dopaje.

Perspectivas

- ❖ Obtener los difractómetros de rayos X de todas las películas semiconductoras para ver los cambios en la estructura del sulfuro de cadmio cuando es dopado con diferentes proporciones de cromo.
- ❖ Utilizar las películas M2 o M5 para aplicarse como capa ventana en una celda solar de películas delgadas del tipo CdS:Cr/CdTe o CdS:Cr/CdSe.
- ❖ Publicar dicha investigación en una revista especializada.

Referencias

- [1] Ramirez, L (2014). *Síntesis y caracterización de películas semiconductoras de Óxido de Cadmio (CdO) y Óxido de Zinc (ZnO) mediante la técnica de baño químico*. Instituto Politécnico Nacional .
- [2] Yilmaz, S. (2020). *Exploration of impact of Cr-doping on physical and optical properties of CdS thin films in hybrid photovoltaic cells*. Turk. J. Mater. Vol: 5 No: 1 Page: 1-9. SLOI: <http://www.sloi.org/sloi-name-of-this-article>
- [3] J. Hernández-Borja, Y.V.Vorobiev , R. Ramírez-Bon (2011) *Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process*. Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011)1882–1888
- [4] Awodugba, A; Adedokun, O & Sanusi, Y (2012). *Study Of Optical And Crystallographic Properties Of Cbd Grown Cds Thin Films*. Department of Pure and Applied Physics, Ladoke Akintola University of Technology, P.M.B 4000, Ogbomoso, Nigeria. <https://www.researchgate.net/publication/319354313>
- [5] Willars-Rodriguez, F. et al. (2017). *Effects of tin-doping on cadmium sulfide (CdS:Sn) thin-films grown by light-assisted chemical bath deposition process for solar photovoltaic cell*. Thin Solid Films. v. 653; p. 341-349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.046>
- [6] Marek J. (1981) Influence of the Carrier Concentration of CdS on the Properties of Dry Process Cu₂S-CdS Solar Cell. In: Palz W. (eds) Photovoltaic Solar Energy Conference. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-009-8423-3_124
- [7] Hariskos D, Powalla M., Chevaldonnet N., Lincot D., Schindler A, Dimmler B. Thin Solid Films, 387 (2001) 179.
- [8] Kostoglu M, Andritsos N. y Karabelas Aj. Journal of Colloid and Interface Science 263 (2003) 177.
- [9] Vigil, O; Martel, A & Picquart, M. (2008). *Física de Semiconductores*. Trillas. Pág. 11
- [10] Vigil, O; Martel, A & Picquart, M. (2008). *Física de Semiconductores*. Trillas. Pág. 16
- [11] M. en C. Karen Erendira Nieto Zepeda. (2018). Propiedades físicas de películas nanoestructuradas de semiconductores CdS, In₂S₃ y CdSe obtenidas por la técnica de baño químico. 2021, de Cinvestav Sitio web: <https://repositorio.cinvestav.mx/bitstream/handle/cinvestav/2973/SSIT0015381.pdf?sequence=1>

[12] I. Q. Luis Farrera G. Conductores semiconductores y aislantes. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/_27503.pdf

[13] Ochoa, R. *Estudio de películas de CdS depositadas por baño químico y su aplicación en celdas solares* [Tesis de doctorado no publicada]. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional unidad Querétaro.

[14] Universidad de Alicante. *Espectroscopia ultravioleta visible*. 2021, Sitio web: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-y-optica/espectroscopia-ultravioleta-visible.html>

[15] Universidad de Burgos. (2020, 4 marzo). *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)*. <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb>

[16] Aguilar, Horacio Munguia; Landin, Ramon Ochoa. *Physics Education*, v47 n5 p599-602 Sep 2012

Figura 1.1.1.1.-Vigil, O; Martel, A & Picquart, M. (2008). *Física de Semiconductores*. Pág. 19

Figura 1.1.2.1.- I. Q. Luis Farrera G. Conductores semiconductores y aislantes. Pág 1 http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/_27503.pdf

Figura 3.1.1.- <https://www.news-courier.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865>

Figura 3.2.1.- https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/1d/Esquema_MEB-es.svg

Figura 3.3.1.- Aguilar, Horacio Munguia; Landin, Ramon Ochoa *Physics Education*, v47 n5 p599-602 Sep 2012