



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ciencias en Nanotecnología

Síntesis y caracterización del semiconductor magnético diluido nanoestructurado CdS:Mn con aplicaciones potenciales en la fabricación de dispositivos electrónicos.

**Tesis**

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de  
Maestro en Ciencias en Nanotecnología

**Presenta:**

Ing. Jorge Alfredo Rodríguez Baltazar

**Dirigido por:**

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández

Dra. María de los Ángeles Cuán Hernández  
Presidente

\_\_\_\_\_

Dr. Rafael Ramírez Bon  
Secretario

\_\_\_\_\_

Dr. Rufino Nava Mendoza  
Vocal

\_\_\_\_\_

Dr. José Santos Cruz  
Suplente

\_\_\_\_\_

Dra. María Lucero Gómez Herrera  
Suplente

\_\_\_\_\_

Centro Universitario, Querétaro, Qro.  
Junio de 2019  
México



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales  
de Información



Síntesis y caracterización del semiconductor  
magnético diluido nanoestructurado CdS:Mn con  
aplicaciones potenciales en la fabricación de  
dispositivos electrónicos

**por**

Jorge Alfredo Rodríguez Baltazar

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons  
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0  
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**Clave RI:** IGMAC-266692

## RESUMEN

Se diseñó un semiconductor magnético diluido que consta de un semiconductor base tipo n (sulfuro de cadmio) dopado con iones de manganeso en forma de película delgada. El crecimiento de la película se realizó sobre vidrio y óxido de indio estaño (ITO) para generar un dispositivo de barrera Schottky y poder medir sus propiedades optoelectrónicas. Inicialmente, se sintetizó en forma de película el semiconductor sulfuro de cadmio, mediante la técnica de deposición por baño químico; con la finalidad de medir sus propiedades sin ningún tipo de impureza o alteración, es decir, puro (este material CdS puro es tomado como referencia). Utilizando el mismo método de síntesis, se incorporó a la película iones de manganeso para formar una solución sólida del tipo CdS:Mn. La incorporación de los iones manganeso en la red cristalina mostró cambios significativos en su comportamiento a nivel óptico, estructural y eléctrico. De acuerdo a las características electrónicas del Mn, éste induce un comportamiento metálico en el semiconductor, por lo que el CdS:Mn que se convierte en un buen conductor de electrones bajo ciertas condiciones de excitación eléctrica. El crecimiento de las películas se realizó por capas de diferentes espesores y con diferentes concentraciones de Mn en la solución sólida del material. Las de una capa alcanzaron un espesor promedio de 100 nm, mientras las de 6 capas crecieron en un rango de 500 a 750 nm, las de 15 capas alcanzaron un espesor promedio de 1.5  $\mu\text{m}$ . El crecimiento en vidrio se realizó para determinar sus propiedades estructurales y electrónicas de las películas formadas. El dispositivo diseñado de barrera Schottky consta de una unión entre un metal y un semiconductor tipo n, se eligió fabricar dicho dispositivo para medir las propiedades eléctricas y a que los crecimientos de las películas sobre ITO lograron hacer una sinergia entre ellos y los contactos. La caracterización del diodo de unión Schottky mostró buenas propiedades eléctricas y ópticas. Los resultados obtenidos mostraron una buena fotosensibilidad para rectificar la corriente de polarización aplicada, pero una baja eficiencia en su aplicación como fotorresistencia.

**(Palabras clave:** sulfuro de cadmio, manganeso, semiconductor magnético, fotodetector, diodo Schottky, fotorresistencia)

## SUMMARY

A diluted magnetic semiconductor consisting of a n-type base semiconductor (cadmium sulfide) doped with manganese ions in the form of a thin film was designed. The growth of the film was made on glass and indium tin oxide (ITO) to generate a Schottky barrier device with the purpose to measure their optoelectronic properties. Initially, the cadmium sulphide semiconductor was synthesized as a film, using the chemical bath deposition technique; in order to measure its properties without any impurity or alteration, i.e. pure (this material pure CdS is taken as a reference). With the same method of synthesis, manganese ions were incorporated into the film to form a solid solution of the CdSMn. The inclusion of manganese ions in the crystalline network showed significant changes in its optical, structural and electrical behavior. According to the electronic characteristics of Mn, this one induces a metallic behavior in the semiconductor, where by the CdS:Mn becomes a good electron conductor under certain conditions of electrical excitation. The growth of the films was carried out by layers of different thicknesses and with different concentrations of Mn in the solid solution of the material. Those of one layer reached an average thickness of 100 nm, while those of 6 layers grew in a range of 500 to 750 nm, those of 15 layers reached an average thickness of 1.5  $\mu\text{m}$ . Growth in glass was carried out to determine its structural and electronic properties of the formed films. The designed Schottky barrier device consists of a junction between a metal and an n-type semiconductor, it was chosen to make the before mentioned device to measure the electrical properties and to the fact that the growth of the films on ITO managed to make a synergy between them and the contacts. The characterization of the Schottky junction diode showed good electrical and optical properties. The results obtained showed a good photosensitivity to rectify the applied polarization current, but a low efficiency in its application as a photoresist.

**(Key words:** cadmium sulfide, manganese, magnetic semiconductor, photodetector, Schottky diode, photoresist)

Dedicado a la fe y apoyo incondicional de mi madre y de mi familia, de mis amigos y conocidos que han hecho posible la realización de este logro.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. María de los Ángeles Cuan Hernández y al Dr. Rufino Nava Mendoza por permitirme ser parte de su equipo de trabajo y por la asesoría brindada para realizar esta tesis de maestría, sus enseñanzas, así como sus críticas, comentarios y sugerencias, las cuales fueron indispensables para llevar a cabo este trabajo. Agradezco su amistad, sus motivaciones y paciencia.

Le agradezco al Dr. Rafael Ramírez Bon por todo el apoyo brindado en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro sin el cual el proyecto no podría haber llegado tan lejos.

Agradezco enormemente a mis compañeros y profesores que tuve a lo largo del programa por transmitirme su gran conocimiento, experiencia y talento, por ser mis impulsores a creer que todo se puede lograr con esfuerzo y dedicación, por sus sabios consejos en momentos tan difíciles para mí, estoy en deuda con ustedes.

Les agradezco a mis amigos Carlos Francisco Israel y Rubén Sierra por ser parte de este logro, por cuidarme y apoyarme siempre con sus ánimos y consejos.

Agradezco al M.C. Eneftali Flores García y al Ingeniero Martin Adelaido Hernandez Landaverde por todos sus consejos y por su invaluable amistad.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme otorgado una beca para realizar mis estudios de maestría.

# 1. Contenido

2.	ÍNDICE DE TABLAS.....	9
3.	INTRODUCCIÓN .....	10
4.	ANTECEDENTES .....	13
4.1	SEMICONDUCTORES .....	13
4.2	PROPIEDADES DE LOS SEMICONDUCTORES .....	13
4.3	SEMICONDUCTORES INTRÍNSECOS.....	14
4.4	SEMICONDUCTORES EXTRÍNSECOS .....	15
4.5	SEMICONDUCTORES TIPO P .....	16
4.6	SEMICONDUCTORES TIPO N.....	16
4.7	SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUIDOS .....	16
4.8	BRECHA ENERGÉTICA .....	17
4.9	APLICACIÓN DE LOS SEMICONDUCTORES (DISPOSITIVOS OPTO-ELECTRÓNICOS) .....	17
4.10	CALCOGENUROS METÁLICOS BINARIOS.....	21
4.11	APLICACIONES DE CALCOGENUROS METÁLICOS ( <b>DIODOS SCHOTTKY</b> ) .....	22
4.12	ZONA DE AGOTAMIENTO .....	24
4.13	FOTODIODOS .....	24
4.14	DEPOSICIÓN POR BAÑO QUÍMICO (DBQ) .....	26
4.15	SUSTRATOS .....	27
4.15.1	<i>Portaobjetos de vidrio</i> .....	27
4.15.2	<i>Portaobjetos de Oxido de Indio Estaño (ITO)</i> .....	28
4.16	SULFURO DE CADMIO .....	28
4.17	SULFURO DE CADMIO-MANGANESO .....	29
4.18	CONTACTOS METÁLICOS .....	30
4.19	CONTACTOS OHMICOS .....	31
4.20	CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	32
4.20.1	<i>Caracterización Estructural</i> .....	32
4.20.2	<i>Caracterización óptica</i> .....	35
4.20.3	<i>Caracterización eléctrica</i> .....	38
5.	HIPOTESIS Y OBJETIVOS .....	43
5.1	HIPOTESIS .....	43

5.2	OBJETIVO GENERAL: .....	43
5.3	OBJETIVOS PARTICULARES:.....	43
6.	METODOLOGÍA .....	44
6.1	EXPERIMENTAL .....	44
6.1.1	<i>Síntesis de Películas delgadas de Sulfuro de Cadmio por depósito por baño químico (una capa).</i> .....	45
6.1.2	<i>Síntesis y fabricación de Diodos de barrera Schottky con películas delgadas de Sulfuro de Cadmio tipo n por depósito por baño químico (seis capas).</i> .....	45
6.1.3	<i>Síntesis de Películas delgadas de Sulfuro de Cadmio por depósito por baño químico (15 capas).</i> .....	46
6.1.4	<i>Síntesis de Películas delgadas de Sulfuro de Cadmio dopadas con Manganeso por depósito por baño químico (una capa).</i> .....	46
6.1.5	<i>Síntesis y fabricación de Diodos de barrera Schottky con películas delgadas de Sulfuro de Cadmio-Manganeso por depósito por baño químico (seis capas).</i> .....	47
6.1.6	<i>Síntesis de Películas delgadas de Sulfuro de Cadmio-Manganeso por depósito por baño químico (15 capas).</i> .....	47
6.2	CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE CDS:MN Y CDS .....	47
6.2.1	<i>Caracterización Estructural</i> .....	47
6.2.2	<i>Caracterización Óptica</i> .....	49
6.2.3	<i>Caracterización morfológica</i> .....	50
6.2.4	<i>Caracterización Eléctrica</i> .....	51
7.	RESULTADOS Y DISCUSION .....	52
7.1	ANÁLISIS ESTRUCTURAL.....	53
7.1.1	<i>Rayos X</i> .....	53
7.1.2	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	58
7.2	CARACTERIZACIÓN ÓPTICA .....	61
7.2.1	<i>Espectroscopia ultravioleta-visible (Transmisión &amp; Reflexión)</i> .....	61
7.2.2	<i>Reflectancia Difusa</i> .....	63
7.2.3	<i>Cálculo del valor de la brecha energética</i> .....	63
7.3	CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA .....	65
7.3.1	<i>Resistividad</i> .....	65
7.3.2	<i>Medición corriente vs voltaje (condiciones sin luz)</i> .....	66



7.3.3	<i>Fotosensibilidad (medición en oscuridad y con luz)</i> .....	68
8.	CONCLUSIONES .....	71
9.	REFERENCIAS .....	72

## 2. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 7-1. Tamaño de cristalito para las películas de 1 capa de CdS y CdS:Mn...	57
Tabla 7-2. Valores de brechas energéticas para una, seis y quince capas de CdS y CdS:Mn. ....	64
Tabla 7-3. Espesores para las muestras de una, seis y quince capas de CdS y CdS:Mn. ....	65
Tabla 7-4. Resistividades de las muestras de quince capas de CdS y CdS:Mn ...	66
Tabla 7-5. Ordenes de rectificación de diodos de unión Schottky de CdS y CdS:Mn .....	67

### 3. INTRODUCCIÓN

Desde la invención del transistor en la década del 40', los dispositivos electrónicos han basado su funcionamiento en la manipulación de la carga del electrón para almacenar o procesar información. Sin embargo, desde hace tiempo se viene realizando un intenso trabajo de investigación destinado a la implementación de una nueva generación de dispositivos, denominados optoelectrónicos, que además de tener propiedades semiconductoras y aislantes capaces de ser controladas según se requiera, aprovechan el efecto fotoeléctrico [43]. La característica de conductividad y resistividad de un material se basa en el tipo de átomos involucrados e impurezas presentes, lo que provoca que la resistencia del sistema varíe al modificarse parámetros como concentración y tipo de síntesis. Es posible inducir un comportamiento magnético en el material para favorecer la conductividad dopando el compuesto base con átomos magnéticos y modificar sus propiedades estructurales y electrónicas, para así utilizar dicho material en una aplicación como dispositivo opto-electrónico.

La literatura reportada sugiere que los átomos magnéticos forman grupos pequeños (unos pocos átomos) que producen el ferromagnetismo observado pero aun existe una dificultad en la verificación experimental del mecanismo responsable de las propiedades magnéticas observadas y es que dependiendo de las condiciones de crecimiento empleadas para el crecimiento del material, es probable que se puedan producir fácilmente muestras que abarcan todo el espectro de posibilidades de aleaciones de manera aleatoria. Estos crecimientos pueden ser dirigidos a agregados nanométricos (nanoclusters) de los átomos magnéticos depositados en la película o como precipitados o bien como una segunda formación de fase [17]. Por lo tanto, es necesario decidir caso por caso qué mecanismo es aquel que se lleva a cabo. Esto sólo puede lograrse mediante una cuidadosa correlación de las propiedades magnéticas medidas con métodos de análisis de materiales que sean capaces de detectar otras fases o precipitados y ser capaces a través de técnicas de caracterización, de determinar si los átomos magnéticos están sustituyendo uno de los constituyentes de la red para formar una aleación [23].

El requerimiento de elevar y controlar los electrones libres encargados de la conducción ha motivado a la obtención de materiales semiconductores con una banda de conducción completamente dominada por iones magnéticos como por ejemplo las manganitas, semiconductores magnéticos, algunas aleaciones Heussler, la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , el  $\text{CrO}_2$  o las dobles perovskitas [43]. Una importante línea de investigación relacionada a la opto-electrónica se centra en el estudio de semiconductores magnéticos diluidos (DMS). Estos DMS se obtienen al diluir cationes magnéticos en semiconductores tradicionales. Estos sistemas poseen un potencial para combinar propiedades magnéticas, ópticas y semiconductoras, ofreciendo además otras ventajas como la posibilidad de amplificar señales o de integrarse fácilmente a la tecnología estándar de semiconductores [45]. Éstos estudios se han centrado básicamente en la investigación de compuestos como ZnO, GaN,  $\text{TiO}_2$  o CdS dopados con metales de transición como Co o Mn; sistemas que, de acuerdo a algunos resultados teóricos, deberían presentar ferromagnetismo mediado por portadores a temperatura ambiente [10].

Los dispositivos opto-electrónicos existentes utilizan los portadores de carga denominados huecos y electrones para realizar su funcionalidad específica, tales como, procesamiento de señal o emisión de luz. Este campo de la electrónica, utilizando materiales semiconductores busca explotar la cantidad y rapidez de los portadores de carga en nuevas generaciones de transistores, fotodetectores, láseres y sensores magnéticos integrados. La capacidad de controlar las propiedades metálicas, aislantes y semiconductoras de un material conduce de manera potencial a la generación de nuevas clases de dispositivos de memoria, lógica y fotónicos de muy baja potencia y alta velocidad [45]. La utilidad de tales materiales para fabricación de dispositivos depende de su resistencia a cambios de temperatura, en lo que es deseable que no se vea afectado su funcionamiento, ya que se desea que conserve sus propiedades a temperaturas  $> 300 \text{ K}$  [43].

Dos de las tecnologías más exitosas en existencia hoy en día es la relacionada con la industria de circuitos integrados de Silicio y la industria de

almacenamiento de datos. Ambas continúan avanzando a un ritmo rápido, en el caso de los circuitos integrados, el número de transistores en un chip se duplica aproximadamente cada 18 meses de acuerdo con la ley de Moore [44]. Los circuitos integrados operan controlando el flujo de portadores a través del semiconductor por campos eléctricos aplicados, por lo tanto el parámetro clave es la carga sobre los electrones o huecos [20].

Dado que las propiedades eléctricas de los semiconductores magnéticos y óxidos metálicos son una función de la concentración de los portadores de carga en el material en muchos casos, entonces es posible tener conductividad controlada eléctricamente u ópticamente a través de estructuras del dispositivo o excitación óptica para alterar la densidad del portador [44].

El estudio y fabricación de dispositivos opto-electrónicos funcionales requiere de materiales con propiedades controlables y alto desempeño a temperaturas de funcionamiento compatible con materiales semiconductores y metales existentes [2]. De ahí la importancia de proponer nuevos materiales que podrían mejorar el desempeño de los que actualmente se encuentran en el mercado.

## 4. ANTECEDENTES

### 4.1 Semiconductores

Un semiconductor es un material aislante que, cuando se le añaden ciertas sustancias o en un determinado contexto, se vuelve conductor. Esto quiere decir que, de acuerdo a determinados factores, el semiconductor actúa a modo de aislante o como conductor, es un elemento material cuya conductividad eléctrica puede considerarse situada entre las de un aislante y la de un conductor, considerados en orden creciente [3].

Los semiconductores más conocidos son el silicio (Si) y el germanio (Ge). Debido a que, como veremos más adelante, el comportamiento del silicio es más estable que el germanio frente a todas las perturbaciones exteriores que pueden variar su respuesta normal, será el primero (Si) el elemento semiconductor más utilizado en la fabricación de los componentes electrónicos de estado sólido [7]. A él nos referiremos normalmente, teniendo en cuenta que el proceso del germanio es absolutamente similar.

Como todos los demás, el átomo de silicio tiene tantas cargas positivas en el núcleo, como electrones en las órbitas que le rodean (en el caso del silicio este número es de 14). El interés del semiconductor se centra en su capacidad de dar lugar a la aparición de una corriente, es decir, que haya un movimiento de electrones. Como es de todos conocido, un electrón se siente más ligado al núcleo cuanto mayor sea su cercanía entre ambos. Por tanto los electrones que tienen menor fuerza de atracción por parte del núcleo y pueden ser liberados de la misma, son los electrones que se encuentran en las órbitas exteriores. Estos electrones pueden, según lo dicho anteriormente, quedar libres al suministrarles una pequeña energía [8].

### 4.2 Propiedades de los semiconductores

Las propiedades de los semiconductores están relacionadas con su composición química y su estructura cristalina, ya que éstas determinan la banda

de estructura electrónica, que puede dar lugar a diferentes propiedades electrónicas de los materiales.

En cuanto a propiedades eléctricas se refiere los materiales semiconductores poseen una resistividad ( $\rho$ ) entre  $10^{-4}$  y  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  [7], la cual puede ser modificada de manera controlada entre márgenes muy amplios debido a que estos materiales son muy sensibles incluso a la presencia de muy pequeñas concentraciones de impurezas [8].

Otra manera de modificar la conductividad en estos materiales es mediante: temperatura, luz y campos magnéticos [4], lo que permite que puedan comportarse algunas veces como aislantes y otras como conductores.

El semiconductor perfecto, es aquella sustancia que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos completamente llena (banda de valencia) a la temperatura de 0K se separa de otra que se encuentra totalmente vacía (banda de conducción) por medio de una región angosta o banda de energía prohibida para los electrones ( $E_g$ ) [5]. La diferencia entre un material conductor, un aislante y un semiconductor radica en la energía necesaria para pasar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (figura 1).

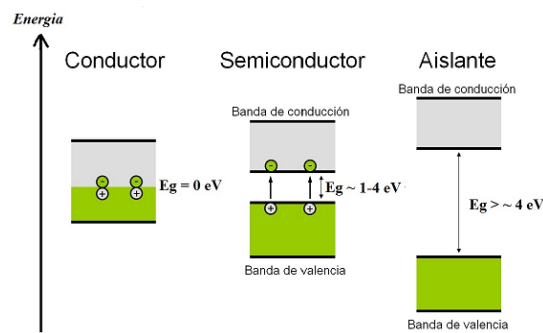


Figura 1. Esquema de bandas de energía a 0 K. [44]

### 4.3 Semiconductores intrínsecos

Se denomina semiconductor intrínseco a aquel material semiconductor hecho sólo de un único tipo de átomo. Los más empleados históricamente son el

germanio (Ge) y el silicio (Si); siendo éste último el más empleado (por ser mucho más abundante y poder trabajar a temperaturas mayores que el germanio). Cada átomo de un semiconductor tiene 4 electrones en su órbita externa (electrones de valencia), que comparte con los átomos adyacentes formando 4 enlaces covalentes. De esta manera cada átomo posee 8 electrones en su capa más externa, formando una red cristalina, en la cual la unión entre los electrones y sus átomos es muy fuerte. Por consiguiente, en dicha red, los electrones no se desplazan fácilmente, y el material en circunstancias normales se comporta como un aislante [43].

Sin embargo, al aumentar la temperatura, los electrones ganan energía, por lo que algunos pueden separarse del enlace e intervenir en la conducción eléctrica. De esta manera, la resistividad de un semiconductor disminuye con la temperatura (su conductividad aumenta). A temperatura ambiente, algunos electrones de valencia absorben suficiente energía calorífica para librarse del enlace covalente y moverse a través de la red cristalina, convirtiéndose en electrones libres [2]. Si a estos electrones libres se les somete al potencial eléctrico, como por ejemplo de una pila, se dirigen al polo positivo. Cuando un electrón libre abandona el átomo de un cristal de silicio, deja en la red cristalina un hueco, cuyo efecto es similar al que provocaría una carga positiva [3].

#### 4.4 Semiconductores extrínsecos

Para mejorar las propiedades de los semiconductores, a éstos se les somete a un proceso de impurificación (llamado dopaje), lo cual consiste en introducir átomos de otros elementos con el fin de aumentar su conductividad. El semiconductor obtenido se denominará semiconductor extrínseco. Según la impureza (llamada dopante) distinguimos a los semiconductores tipo N (contienen exceso de electrones) y los semiconductores tipo P (poseen exceso de huecos) [8].



#### 4.5 Semiconductores tipo P

En este tipo de semiconductores se emplean elementos trivalentes (3 electrones de valencia) como el Boro (B), Indio (In) o Galio (Ga) como dopantes. Puesto que no aportan los 4 electrones necesarios para establecer los 4 enlaces covalentes, en la red cristalina estos átomos presentarán un defecto de electrones (para formar los 4 enlaces covalentes). De esa manera se originan huecos que aceptan el paso de electrones que no pertenecen a la red cristalina. Así, al material tipo P también se le denomina donador de huecos (o aceptador de electrones) [8].

#### 4.6 Semiconductores tipo N

En estos semiconductores se emplean como impurezas elementos pentavalentes (con 5 electrones de valencia) como el Fósforo (P), el Arsénico (As) o el Antimonio (Sb). El donante aporta electrones en exceso, los cuales al no encontrarse enlazados pasarán a la banda de conducción del material y se moverán fácilmente por la red cristalina aumentando su conductividad. De ese modo, el material tipo N se denomina también donador de electrones [8].

#### 4.7 Semiconductores Magnéticos Diluidos

Un DMS se define como un semiconductor en el que, con el objetivo de inducir un comportamiento ferromagnético, algunos de sus cationes se reemplazan por un ion magnético, como por ejemplo un metal de transición (Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, o Ni) o tierra rara (por ejemplo, Eu, Gd, o Er). En todos los casos, el carácter magnético de dichos átomos proviene de que sus niveles externos d (metales de transición) ó f (tierras raras) contienen electrones desapareados. Estos sistemas, con su potencial para combinar simultáneamente propiedades magnéticas y de semiconductores, han despertado un gran interés para su aplicación en dispositivos de electrónica de espín, por lo que es sumamente deseable obtener temperaturas de orden ferromagnético por encima de temperatura ambiente [43].

#### 4.8 Brecha energética

Por la teoría de bandas de sólidos, se sabe que los semiconductores tienen una banda prohibida entre las bandas de valencia y conducción. El tamaño de la banda prohibida tiene implicaciones en los tipos de aplicaciones que se pueden realizar. Una baja banda prohibida, implica una mayor conducción intrínseca, y una banda prohibida alta implica una mayor energía de fotón posible, asociada con una transición a través de la banda en los diodos emisores de luz [22].

La banda prohibida de un semiconductor es la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde su estado ligado a un estado libre que le permita participar en la conducción. La estructura de bandas de un semiconductor da la energía de los electrones en el eje Y se llama un "diagrama de banda". El menor nivel de energía de un semiconductor se denomina "banda de valencia" ( $E_V$ ) y el nivel de energía en el que un electrón puede ser considerado libre se llama "banda de conducción" ( $E_C$ ). La banda prohibida ( $E_G$ ) es la diferencia de energía entre el estado ligado y el estado libre, entre la banda de valencia y la banda de conducción. Por lo tanto, la banda prohibida es la energía mínima necesaria para excitar el electrón de manera que pueda participar en la conducción [12].

El ancho de banda de energía prohibida conocida como "band gap", en lo sucesivo la abreviaremos como gap o  $E_g$ . El gap en materiales semiconductores puede ser de banda directa o indirecta. Un semiconductor de gap directo es aquel donde el electrón se puede promover de la banda de conducción a la banda de valencia sin cambiar el momento del electrón. Cuando el electrón excitado vuelve a pasar a la banda de valencia, se combina con los huecos para producir luz. Mientras que, en un semiconductor de gap indirecto la combinación electrón-hueco produce calor en vez de luz y los electrones no pueden ser promovidos a la banda de valencia sin un cambio de momento [6].

#### 4.9 Aplicación de los semiconductores (Dispositivos Opto-electrónicos)

Hasta ahora todos los dispositivos estudiados tienen como mecanismo básico de su funcionamiento el transporte de corriente por uno o dos tipos de

portadores de carga, electrones o huecos (o ambos). Existe otros tipos de dispositivos semiconductores cuya función es, en unos casos, producir luz a partir de corrientes eléctricas, en otros, generar corrientes eléctricas a partir de la incidencia de luz sobre ellos, éstos son los denominados dispositivos optoelectrónicos semiconductores. Aunque existen dispositivos realizados con materiales no semiconductores que pueden realizar esta misma función (por ejemplo, los fotomultiplicadores) para nosotros, y en el contexto de esta materia, cuando hablemos de dispositivos optoelectrónicos nos referiremos siempre a dispositivos optoelectrónicos realizados con semiconductores [12].

Estos dispositivos involucran la unión p-n ya sea: homounión p-n (dos semiconductores similares), heterounión p-n (dos semiconductores diferentes) o unión metal-semiconductor (barrera Schottky) [12].

**Fotodiodos:** Un fotodiodo (figura 2) es un dispositivo construido de tal manera que la luz pueda alcanzar la recombinación p-n y generar portadores debido al efecto fotoeléctrico. De este modo, se producirá una corriente eléctrica proporcional a la intensidad de la luz incidente. La familia de fotodiodos incluye uniones p-i-n (donde i es un semiconductor intrínseco), p-n y barrera Schottky [12].

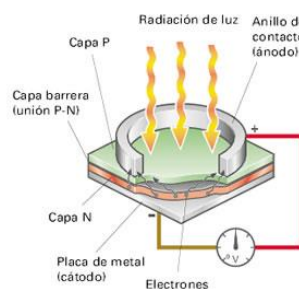


Figura 2. Diagrama de un fotodiodo. [44]

**Diodos emisores de luz (LEDs):** Un diodo emisor de luz (figura 3) o led (también conocido por la sigla LED, del inglés light-emitting diode) es una fuente de luz constituida por un material semiconductor dotado de dos terminales. Se trata de un diodo de unión p-n, que emite luz cuando éste está activado. Si se aplica una tensión adecuada a los terminales, los electrones se recombinan con

los huecos en la región de la unión p-n del dispositivo, liberando energía en forma de fotones. Este efecto se denomina electroluminiscencia, y el color de la luz generada (que depende de la energía de los fotones emitidos) viene determinado por la anchura de la banda prohibida del semiconductor [43].

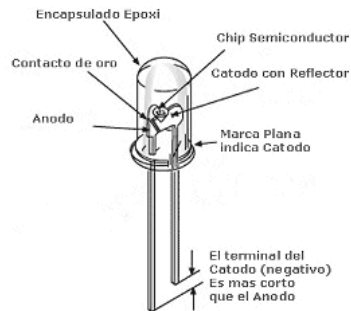


Figura 3. Esquema de un LED. [44]

**Diodos láser:** Un diodo láser, similar a un diodo emisor de luz (LED), se compone de una unión entre dos semiconductores (una positiva y una negativa). Esta unión se conoce como una unión pn. Además cuenta con un terminal para recoger la electricidad y un lente para enfocar el rayo láser. Estos semiconductores son increíblemente pequeños, hechos de rebanadas muy delgadas de material semiconductor, y están muy cuidadosamente fabricados a fin de crear una perfecta unión p-n [43].

Un diodo láser, similar a un diodo emisor de luz (LED), se compone de una unión entre dos semiconductores (una positiva y una negativa). Esta unión se conoce como una unión pn. Además cuenta con un terminal para recoger la electricidad y un lente para enfocar el rayo láser. Estos semiconductores son increíblemente pequeños, hechos de rebanadas muy delgadas de material semiconductor, y están muy cuidadosamente fabricados a fin de crear una perfecta unión p-n [12].

**Pantalla de cristal líquido (LCD):** En dispositivos de color de alta resolución como los modernos monitores LCD y televisores utilizan una estructura de matriz activa. Una matriz de TFT (thin-film transistors: 'transistores de película delgada') se agrega a la polarización y a los filtros de color. Cada píxel tiene su propio

transistor dedicado, que permitirá a cada línea de la columna acceder a un píxel. Cuando una línea de fila está activada, todas las líneas de la columna están conectadas a una fila de píxeles y una correcta tensión de alimentación es impulsada a todas las líneas de la columna [43].

Cuando la línea de fila se desactiva, la siguiente línea de fila es activada. Todas las líneas de la fila se activan secuencialmente durante una operación de actualización. La matriz activa está dirigida a dispositivos con un mayor brillo y tamaño que a los que se dirige la matriz pasiva (dirigida a dispositivos de pequeño tamaño, y en general, que tienen tiempos de respuesta más rápidos, produciendo imágenes mucho mejores) [43].

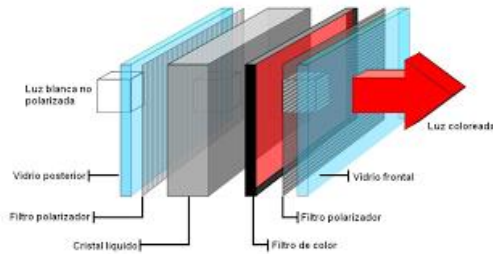


Figura 4. Esquema de un LCD. [44]

**Celdas Solares:** Las celdas solares, también llamadas células, son dispositivos que convierten la energía solar en electricidad, ya sea por medio del efecto fotovoltaico o mediante la previa conversión de esa energía en calor o en energía química. En estas celdas, la luz incide sobre un dispositivo semiconductor de dos capas que produce una diferencia del fotovoltaje o del potencial entre las capas, el cual es capaz de conducir la corriente a través de un circuito externo [12].

Una característica importante de las celdas solares es que el voltaje de las mismas no depende de su tamaño y es muy constante con el cambio de la intensidad de la luz, al contrario que la corriente que circula por un dispositivo y que es proporcional a la intensidad de la luz y a su tamaño. Para comparar las diversas celdas se las clasifica por la densidad de corriente o por los amperios por centímetro cuadrado en su área.

Las celdas solares se hacen utilizando planchas policristalinas que se hacen en un proceso de moldeo en el cual el silicio que está fundido se vierte en un molde y se deja que se asiente. Cuando lo está, se rebana en planchas y ya están listas. Las planchas policristalinas son baratas al ser más fáciles de producir, pero no son tan eficientes como las planchas monocristalinas, que son más caras pero que su rendimiento es mucho mayor. En el proceso casi la mitad del silicio se pierde como polvo durante el corte.

La cantidad de energía que entrega cada celda solar está determinada por el tipo y el área del material, la intensidad de la luz del sol y por la longitud de la onda de la luz del sol. Las celdas hechas con silicio monocristalino no pueden convertir más del 25% de la energía solar en electricidad, aunque en un futuro se espera que ese porcentaje sea mayor [43].

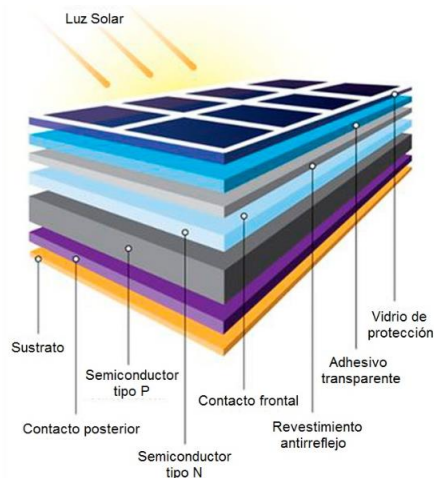


Figura 5. Diagrama de una celda solar. [44]

#### 4.10 Calcogenuros metálicos binarios

Se denominan calcógenos a los elementos pertenecientes al grupo 16 de la tabla periódica: Oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se) y telurio (Te) [51], de ahí que al estar combinados con un metal reciben el nombre de calcogenuros metálicos (C-M).

Dentro de los C-M binarios más importantes destacan los compuestos formados por los grupos 12-16, los cuales poseen un gap directo, estos

compuestos son generalmente semiconductores tipo-n con excepción del ZnTe el cual es un semiconductor tipo-p, en algunos de estos compuestos como el CdS su conductividad puede ser cambiada impurificándolos y así obtener materiales tipo-p o tipo-n [50].

Calcogenuros de plomo también forman parte importante de estos compuestos, estos se caracterizan por tener un  $E_g$  de pocos electrón-volts, movilidades muy altas y constantes eléctricas elevadas. Otra característica importante en estos compuestos es que su gap aumenta al incrementar la temperatura lo que favorece su utilidad en dispositivos que funcionen en la región infrarroja del espectro solar [52].

#### 4.11 Aplicaciones de Calcogenuros metálicos (**Diodos Schottky**)

Son dispositivos que tienen una caída de voltaje directa (VF) muy pequeña, del orden de 0.3 V o menos. Operan a muy altas velocidades y se utilizan en fuentes de potencia, circuitos de alta frecuencia y sistemas digitales. Reciben también el nombre de diodos de recuperación rápida (Fast recovery) o de portadores calientes.

Cuando se realiza una ensambladura entre una terminal metálica y un material semiconductor, el contacto tiene, típicamente, un comportamiento óhmico cualquiera, la resistencia del contacto gobierna la secuencia de la corriente. Cuando este contacto se hace entre un metal y una región semiconductor con la densidad del dopante relativamente baja, las hojas dominantes del efecto debe ser el resistivo, comenzando también a tener un efecto de rectificación. Un diodo Schottky, se forma colocando una película metálica en contacto directo con un semiconductor, según lo indicado en la figura 6. El metal se deposita generalmente en un tipo de material N, debido a la movilidad más grande de los portadores en este tipo de material. La parte metálica será el ánodo y el semiconductor, el cátodo.

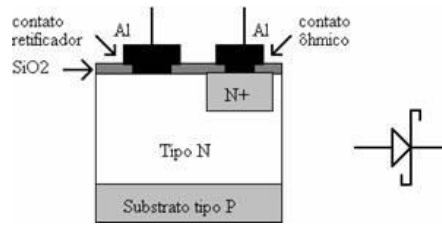


Figura 6. Construcción y símbolo de un diodo Schottky. [44]

Se puede observar que solamente los electrones (los portadores mayoritarios de ambos materiales) están en tránsito. Su conmutación es mucho más rápida que la de los diodos bipolares, una vez que no existan cargas en la región tipo N, siendo necesaria rehacer la barrera de potencial (típicamente de 0,3V). La Región N tiene un dopaje relativamente alto, a fin de reducir la pérdida de conducción, por esto, la tensión máxima soportable para este tipo de diodo está alrededor de los 100V.

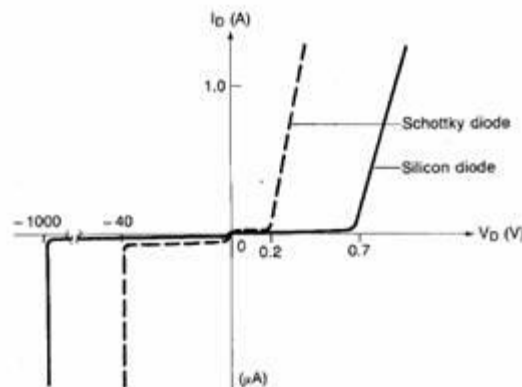


Figura 7. Curva característica de un diodo Schottky.

Entre las aplicaciones más comunes de los diodos Schottky se encuentran:

- En fuentes de baja tensión en la cuales las caídas en los rectificadores son significativas.
- Circuitos de alta velocidad para computadoras donde se necesiten grandes velocidades de conmutación y mediante su poca caída de voltaje en directo permite poco gasto de energía.



- Variadores de alta gama para que la corriente que vuelve desde el motor al variador no pase por el transistor del freno y este no pierda sus facultades.

#### 4.12 Zona de agotamiento

El diodo Schottky se caracteriza por una unión metal semiconductor ligeramente dopado y como su nombre indica también produce un efecto rectificador (si el dopado es muy fuerte la unión es de tipo óhmica y la corriente circula en ambos sentidos). Al igual que en el diodo de unión se forma una zona de agotamiento en la que los electrones de la zona n buscan niveles de energía menores y, por tanto, pasan al metal. Cuando se forma la zona de agotamiento hay un paso de electrones del metal al semiconductor, forzado por el campo eléctrico presente, que iguala al anterior y, por tanto, no circula corriente a través del dispositivo. En el diodo Schottky la barrera de potencial es menor que en un diodo de unión y vale sólo 0,2 V.

#### 4.13 Fotodiodos

No existe ninguna diferencia esencial entre la estructura básica de una célula solar y la de un fotodiodo. Desde el punto de vista de la aplicación, la única diferencia está en que en el fotodiodo se busca el máximo de linealidad y el mínimo tiempo de respuesta y ruido mientras que en la célula solar se busca obtener el máximo de energía y rendimiento.

El efecto fotovoltaico se produce en ambos casos al iluminar la barrera de potencial existente entre las zonas p y n. La figura muestra el esquema de banda de una unión p-n bajo iluminación. En ausencia de iluminación, el equilibrio térmico se alcanza mediante intercambio de portadores mayoritarios, lo que conlleva la aparición de una zona de carga de espacio y de un campo eléctrico interno que se opone al movimiento de los portadores mayoritarios. El equilibrio térmico se alcanza cuando la corriente de arrastre originada por el campo de la unión compensa la corriente de difusión.

Cuando se ilumina una unión p-n con una radiación de energía superior a la banda prohibida del semiconductor, se rompe el equilibrio térmico. La existencia de una barrera que favorece el movimiento de los portadores minoritarios hace que aquellos portadores minoritarios que lleguen a la barrera sean arrastrados por el campo y generen una corriente  $I_L$  en el circuito exterior (o una d.d.p. si el dispositivo está en circuito abierto).

El diodo bajo iluminación será pues equivalente a un diodo en paralelo con una fuente de corriente de valor  $I_L$  (que dependerá del flujo luminoso incidente y de los parámetros del dispositivo). Si en la oscuridad la característica  $I(V)$  del diodo es:

$$I(V) = I_s \left( e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right)$$

bajo la iluminación será

$$I(V) = I_s \left( e^{\frac{eV}{kT}} - 1 \right) - I_L$$

Definimos la intensidad de cortocircuito como

$$I_{cc} = I(0) = -I_L$$

y la tensión de circuito abierto como

$$V_{CA} = V(I = 0) = \frac{kT}{e} \ln \left( \frac{I_L}{I_s} + 1 \right)$$

La intensidad  $I_{cc}$  será en general proporcional al flujo luminoso y dependerá de la superficie del diodo y de su respuesta espectral. Se suelen fabricar dispositivos con una zona n muy delgada (y muy dopada) que apenas contribuye a la fotocorriente. Habrá pues dos contribuciones, la de la zona de agotamiento, de anchura  $W$ , y la de la zona P. Si en el fotodiodo buscamos una respuesta lineal, deberemos trabajar en condiciones de polarización inversa, tal como se muestra en la figura. En esas condiciones la corriente inversa generada por la tensión de polarización sería  $-I_s$  y sería despreciable frente a la fotocorriente y, por tanto, la tensión en la resistencia será proporcional a  $I_L$ . El diodo se mantendrá en

polarización negativa mientras la ddp en la resistencia ( $I_L R_L$ ) sea inferior a la fuerza electromotriz de la pila  $\epsilon_0$ ).

#### 4.14 Deposición por baño químico (DBQ)

El depósito en baño químico es una técnica económica y versátil para la síntesis de películas delgadas, los materiales obtenidos son de alta calidad y buena adherencia al substrato. El DBQ involucra diferentes reacciones químicas que se llevan a cabo en una disolución ácida o alcalina contenida generalmente en un vaso de precipitado. La complejidad del método radica en la selección adecuada de los reactivos, así como las condiciones en las que se llevara a cabo la reacción.

Para obtener una película de alta calidad por DBQ, es necesario establecer un sistema de reacciones y un conjunto de condiciones experimentales, que permitan un depósito gradual y controlado sobre un substrato, evitando la formación de precipitados en forma de cúmulos (clúster) [5].

Las soluciones involucradas en el DBQ, están constituidas principalmente por: una fuente de iones metálicos, una fuente de iones no metálicos y una fuente de iones OH<sup>-</sup>. Para mantener el pH constante durante el depósito de la película, se utiliza una solución buffer, adicionalmente una solución complejante es agregada para controlar la liberación de las especies libres [5].

El DBQ puede ocurrir por nucleación homogénea en la solución o por una nucleación heterogénea sobre el substrato dependiendo del mecanismo de depósito. La nucleación homogénea ocurre si todos los elementos iniciales son idénticos desde el punto de vista químico, energético y estructural, así al colisionar las diferentes especies estas dan lugar a la formación de una nueva especie (compuesto) estable. La nucleación heterogénea ocurre cuando la formación de la nueva especie se lleva a cabo sobre el substrato, tal que la energía requerida para formar una interface entre el substrato-especie es menor que la requerida para la nucleación homogénea [44].

En el proceso de formación de una película por DBQ, se pueden distinguir cuatro etapas presentes en el crecimiento de la película: incubación, nucleación, crecimiento y etapa final.

**Incubación:** Es la primera etapa para el crecimiento de la película, en donde en un corto tiempo se establece el equilibrio químico entre las distintas especies presentes en la solución.

**Nucleación:** En esta etapa se establecerá el tipo de nucleación que predominara en la reacción (homogénea o heterogénea), el substrato es cubierto por una capa generalmente de hidróxidos metálicos que dan pie a una buena adherencia de la película sobre el substrato.

**Crecimiento:** En este periodo, se lleva a cabo la adhesión del compuesto formado sobre el substrato, el agente acomplejante controla la cinética y velocidad de crecimiento. En esta etapa el espesor en la película comenzara a aumentar, si el crecimiento se da ion por ion, el espesor aumentara lentamente, mientras que si es crecimiento se da clúster por clúster el espesor aumentara rápidamente.

**Etapas final:** Es la etapa donde el material ya no tiene una buena adherencia al substrato, se forma una capa polvosa sobre la película, el espesor comienza a decrecer, se precipitan clústeres de material y la película fácilmente se desprende al ser lavada (Consecuencia del agotamiento de las especies químicas en la solución).

#### 4.15 Sustratos

##### 4.15.1 Portaobjetos de vidrio

Un portaobjetos de microscopio es una pieza delgada y plana de vidrio, típicamente de 75 por 26 mm (3 por 1 pulgada) y de aproximadamente 1 mm de grosor, que se usa para sostener objetos para examinarlos con un microscopio o depositar material sobre él durante un depósito físico o químico. Normalmente, el objeto o material se deposita en la diapositiva, esta disposición permite que varias muestras montadas en portaobjetos se etiqueten, se transporten y se almacenen en cajas o carpetas de portaobjetos apropiadas, etc.

Los portaobjetos de vidrio a menudo se usan junto con un cubreobjetos o un vidrio de cobertura, una hoja de vidrio más pequeña y más delgada que se coloca sobre la muestra.

#### 4.15.2 Portaobjetos de Oxido de Indio Estaño (ITO)

Los Óxidos de Indio Estaño son óxidos conductores transparentes (TCOs), son materiales conductores eléctricos con una baja absorción de ondas electromagnéticas en la región visible del espectro, estos son preparados con tecnologías de capa delgada y se usan en dispositivos opto-eléctricos como celdas solares, pantallas, interfaces opto-eléctricas y circuitería [53].

Las fibras de vidrio son conductores de luz, casi sin pérdidas, pero son aisladores eléctricos; en el silicio y los compuestos semiconductores la conducción de luz depende de la longitud de onda de la luz y son conductores eléctricos dependientes de dopantes del material. Los óxidos conductores transparentes son estados intermedios altamente flexibles en ambas características. Su conductividad se puede ajustar de aislante a semiconductor, al igual que su transparencia y existen de tipo n y de tipo p [53].

Los TCOs están compuestos por una parte no metálica que es el oxígeno que en combinación con un metal o una combinación de metales componen un semiconductor con diferentes características optoelectrónicas. Estas características pueden ser modificadas por dopantes que pueden ser metales, metaloide y no metales. Los metales pueden formar parte del semiconductor o pueden ser dopantes. [53]. Además de los conductores transparentes también se fabrican películas delgadas de metales, sulfuros, seleniuros, nitruros, los compuestos de nanotubos, grafenos y polímeros en base de óxidos metálicos tradicionales.

#### 4.16 Sulfuro de Cadmio

El sulfuro de cadmio es un semiconductor del grupo II-VI y tiene un gran potencial de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos, algunos ejemplos de estos son, fotosensores, filtros de radiación, celdas solares

(como ventana óptica), etc. [54-57]. Las películas resultantes por la técnica de baño químico son policristalinas y toman colores desde el amarillo hasta el naranja, estas son películas homogéneas y el texturizado de su superficie depende tanto de las condiciones de depósito como del sustrato. Algunas propiedades químicas importantes de este compuesto son su estabilidad química en solución acuosa, así como su capacidad nula de disolverse en agua, posee un alto punto de fusión, y esto hace al sulfuro de cadmio un material semiconductor ideal para ser sintetizado por medios químicos.

Este semiconductor puede existir en fase cubica (Zincblenda) así o en fase hexagonal (wurzita) o como una mezcla de ambas. La fase wurzita tiene constantes de red  $a=4.14 \text{ \AA}$  y  $c=6.71 \text{ \AA}$ . Y la fase Zincblenda, constante de red  $a=5.82 \text{ \AA}$ . La fase hexagonal es más estable que la fase cubica y en ambas estructuras, tanto el Cd como el S presentan números de coordinación 4. El CdS tiene un ancho de banda de energía prohibida de 2.58 eV a 0K, y 2.54 eV a 300K. Su constante dieléctrica estática es de 8.9 y su movilidad de electrones a 300K es de  $210 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$ . Posee una masa molecular de 144.46 g/mol, tiene una densidad promedio de  $4.826 \text{ g/cm}^3$ . En el caso de la fase Zincblenda presenta un punto de fusión de  $1477^\circ\text{C}$  mientras que para la fase wurzita de  $1750^\circ\text{C}$  [20, 54-57].

#### 4.17 Sulfuro de Cadmio-Manganeso

Es un semiconductor que se forma de la unión del calcogenuro binario sulfuro de cadmio y el metal de transición Manganeso y es conocido por ser parte de la familia de semiconductores magnéticos diluidos debido a su potencial para combinar simultáneamente propiedades magnéticas y de semiconductores. Las películas resultantes por la técnica de baño químico son policristalinas ya que puede cristalizar en fase cubica (Zincblenda) o en fase hexagonal (wurzita) o como una mezcla de ambas. La incorporación como dopaje del Mn en la red cristalina del semiconductor CdS permite darle propiedades magnéticas debido a los electrones desapareados en los niveles externos  $d$  de los metales de transición, el dopaje con metales se puede realizar de manera intersticial provocando mezcla de

fases cristalinas y buenas propiedades eléctricas ó sustitucional modificando el parámetro de red del CdS dependiendo el radio iónico del dopaje. El CdS:Mn posee un ancho de banda prohibida relativamente menor que el CdS puro de aproximadamente 2.36 – 2.4 eV a temperatura ambiente, lo cual indica que existe una mejora en su conductividad eléctrica debido a sus propiedades electrónicas.

#### 4.18 Contactos metálicos

Cuando existen contactos de metal con un semiconductor para algunos dispositivos como diodos o transistores, no se puede utilizar simplemente cualquier metal. Para definir que metal se usará se debe conocer la función de trabajo. Para definirla es necesario definir otras cosas. Primero se toma un nivel de referencia conveniente para la energía, esto es, la energía de un electrón libre o en el vacío,  $E_0$ . Esta representa la energía que tendría un electrón, si estuviera precisamente libre de la influencia del material dado. La diferencia entre  $E_0$  y la energía de fermi ( $E_f$ ) se llama función de trabajo, a la que comúnmente se le da el símbolo de  $e\phi_m$  en unidades de energía, a menudo se da en  $\phi$ , en volts, para materiales particulares. En el caso del semiconductor, la diferencia entre  $E_0$  y  $E_f$  es una función de la concentración del contaminante en el semiconductor, dado que  $E_f$  cambia de posición dentro de la brecha que separa a  $E_v$  y  $E_c$  (Ancho de banda prohibida) conforme se hace variar la contaminación. Sin embargo la diferencia entre el nivel en el vacío y el borde de la banda de conducción es una constante del material. Esta cantidad se llama afinidad electrónica y, convencionalmente, se denota como  $eX_s$ , en unidades de energía [22].

Cuando un metal hace contacto con un semiconductor, se forma una barrera en la interfaz entre estos dos. Esta barrera es responsable del control de la corriente así como el comportamiento de la capacitancia del contacto y es esto lo que define si un contacto es óhmico o rectificador. La altura de esta barrera está definida como:

$$e\phi_b = e\phi_m - eX_s$$

Donde  $e\phi_m$  es la función de trabajo del metal y  $eX_s$  la afinidad electrónica del semiconductor. A esta barrera se le conoce también como barrera Schottky [23].

En un contacto rectificador la barrera de Schottky tiene un efecto en la corriente que es comparable al de un diodo y en el cual la curva de corriente contra voltaje no se comporta como una línea. En un diodo al comenzar a incrementar el voltaje desde cero, la corriente es demasiado pequeña, pero cuando el voltaje es suficientemente alto la corriente se dispara y es entonces cuando se dice que el diodo está encendido. Esta particularidad de los contactos metal-semiconductor es utilizada para fabricar diodos Schottky que no usan la unión p-n como su base de funcionamiento. El contacto rectificador es un contacto en el que no se requiere un comportamiento lineal de la corriente a diferencia del contacto óhmico.

#### **4.19 Contactos Ohmicos**

Un contacto óhmico está definido como una unión metal-semiconductor con una resistencia de unión que es despreciable en relación a la del resto del material semiconductor. Un contacto satisfactorio no debe perturbar el desempeño de un dispositivo, debe ser capaz de proveer la corriente necesaria con la caída de voltaje más baja posible en la región activa del material.

En semiconductores con un ancho de banda prohibida amplio es difícil hacer buenos contactos óhmicos. No existen metales con funciones de trabajo lo suficientemente bajas para crear una barrera baja. En esos casos se utiliza un material con una superficie altamente dopada o también se puede utilizar un material de un ancho de banda prohibida bajo con un dopaje del mismo tipo del material sobre el cual se deposita el metal para hacer el contacto óhmico [12].

La función de trabajo ayuda que metales utilizar en un material dependiendo si se necesita un contacto óhmico o rectificador. Sin embargo no es la única característica de los semiconductores lo que nos ayuda a definir si serán adecuados para un dispositivo o no.



## 4.20 Caracterización de Materiales

La caracterización de materiales se refiere a la identificación de un material a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc.

Existen para ello distintas técnicas de caracterización, de acuerdo al interés que despierte dicho material. Una vez conocidas las características del material puede establecerse la naturaleza del mismo, así como sus posibles aplicaciones.

Las principales técnicas utilizadas en este proyecto para la caracterización del material CdS y CdS:Mn se describen en los siguientes apartados clasificadas según las propiedades que se analizan.

### 4.20.1 Caracterización Estructural

#### 4.20.1.1 *Difracción de Rayos X*

La difracción de rayos “X” es una técnica no destructiva utilizada para identificar y determinar: estructura cristalina, parámetros de red, tamaño de cristalito, porcentaje de cristalinidad e incluso espesores. Todo esto se logra debido a la enorme base de datos que cubre prácticamente todas las fases conocidas de cada material (patrones de difracción) [58].

La técnica consiste en generar rayos “X” a partir de un blanco metálico y dirigirlos hacia el material de estudio (tubo de rayos “X”). Si los rayos “X” colisionan con un arreglo periódico de átomos estos serán difractados por los planos cristalinos como consecuencia de la interacción de los rayos “X” con la materia [58]. La difracción da lugar a una señal (patrón de difracción) que puede interpretarse según la ley de Bragg (figura 8) representada por:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda generada por los rayos “X”,  $\theta$  el ángulo de incidencia y  $d$  la distancia entre dos planos cristalinos (A y B), así, una vez que se conoce la distancia interplanar es posible determinar la estructura cristalina del material.

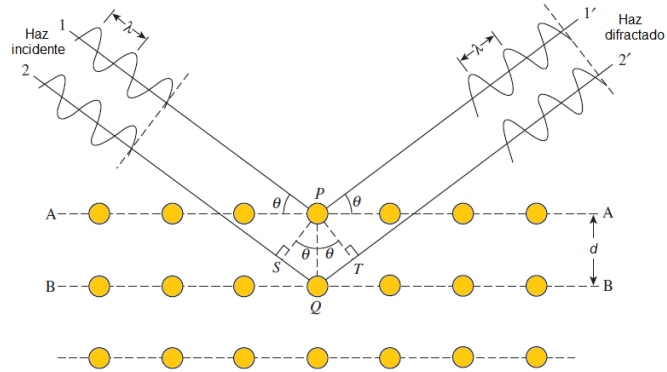


Figura 8. Representación esquemática de la Ley de Bragg. [44]

La caracterización de películas delgadas mediante DRX requiere un diseño específico para maximizar la intensidad del haz difractado y minimizar la referencia (substrato). Esto se consigue utilizando una geometría Seemann-Bohlin [59], donde la incidencia de rayos “X” se fija a un pequeño ángulo ( $\gamma \leq 1$ ) y los rayos difractados son colectados por un detector colocado a  $2\theta$  que se mueve a lo largo de un círculo (figura 9), de esta manera la penetración de los rayos en el substrato será mínima y solo los planos con orientación correcta difractaran los rayos “X”.

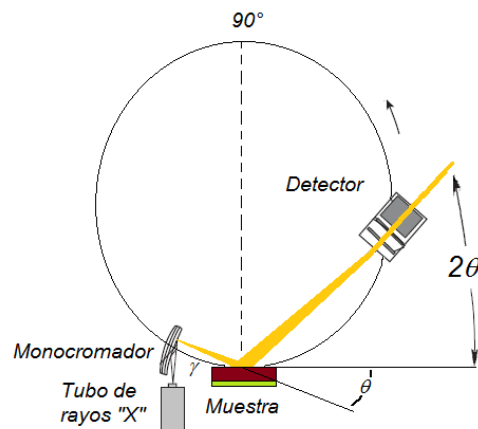


Figura 9. Medición de rayos X para películas delgadas. [44]

#### 4.20.1.2 Espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su

identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destruictiva.

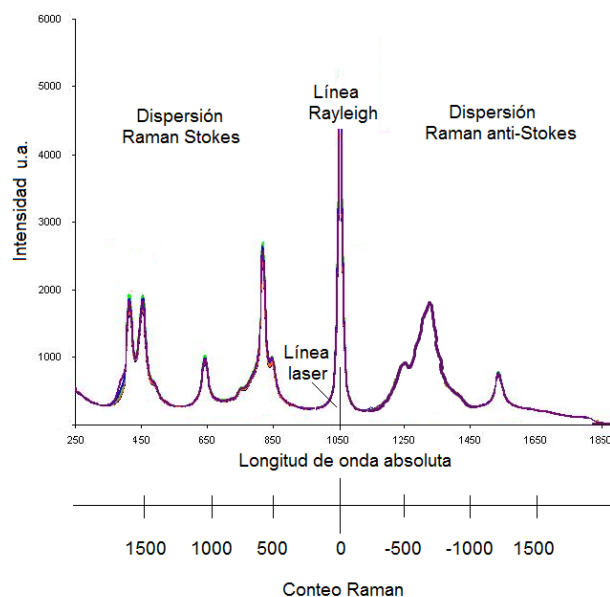


Figura 10. Partes de un espectro Raman. [44]

El proceso Raman que excita moléculas y causa vibraciones, provoca líneas con una mayor frecuencia a la línea Rayleigh, mientras que el proceso que anula vibraciones provoca líneas con menor frecuencia. En un espectro Raman estos procesos se encuentran divididos por la línea Rayleigh y se conocen como dispersión Raman Stokes, y dispersión Raman anti-Stokes respectivamente (figura 10). Sin embargo en un espectro Raman común solo se muestra la parte correspondiente a la dispersión Stokes, y debido a que la frecuencia vibracional se determina por la diferencia entre la frecuencia de la línea Raman y la línea Rayleigh el eje "X" se expresa en número de onda (figura 11).

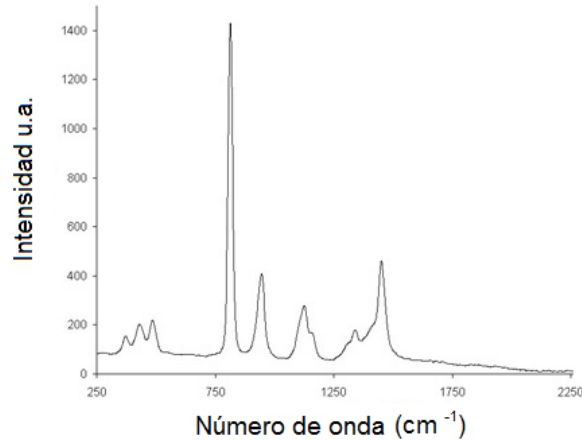


Figura 11. Ejemplo de un espectro Raman. [44]

## 4.20.2 Caracterización óptica

### 4.20.2.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (Transmisión & Reflexión)

La espectroscopia de reflexión y transmisión (R&T) es una técnica óptica, no destructiva, que sirve para determinar la transmitancia (T) y reflectancia (R) óptica en un material. Esta técnica es ampliamente utilizada en el campo de películas delgadas, especialmente en películas semiconductoras con aplicaciones optoelectrónicas.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz (onda electromagnética) sobre una muestra para medir su reflexión y transmisión, para que esto sea posible es necesario un proceso de calibración que permita determinar la intensidad del haz incidente ( $I_0$ ), la luz de fondo (ambiental o extraña) y la velocidad de propagación de la onda. En el caso de materiales transparentes y películas delgadas la reflectancia y transmitancia óptica de la muestra quedan determinadas por:

$$R = \frac{I_M}{I_0} = R_r \frac{I_m - I_a}{I_r - I_a}$$

$$T = \frac{I_M}{I_0} = \frac{I_m - I_a}{I_r - I_a}$$

Donde  $I_m$ ,  $I_a$  e  $I_r$  son las intensidades medidas en el espécimen, aire y muestra de referencia respectivamente, mientras que  $R_r$  es la reflectancia de la referencia.

Comúnmente las medidas de R&T se realizan haciendo un barrido en un amplio rango espectral ( $\lambda > 185\text{nm}$ ) utilizando diferentes fuentes de luz, con una precisión aproximadamente de 0.002 a 0.01, dependiendo de la calidad del espectrómetro y el rango de longitud de onda. Sin embargo las medidas de R&T solo nos dan una aproximación de las propiedades ópticas de un material, ya que las pérdidas por absorción y dispersión dependen de la naturaleza de la muestra.

#### **4.20.2.1.1 Reflectancia Difusa**

La técnica de caracterización mediante espectroscopia ultravioleta-visible por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas y orgánicas presentes en el material, siempre que éstas presenten transiciones entre niveles moleculares separados por energías del orden de la región UV y/o visible de la radiación electromagnética. Permite estudiar las contribuciones de los componentes orgánicos e inorgánicos de las muestras, así como el entorno de los átomos algunos átomos metálicos.

El tipo de equipo utilizado está equipado con un accesorio de reflectancia difusa (esfera de integración) a temperatura ambiente. En los espectros UV-Vis DRS se representa  $F(R)$  frente a la longitud de onda, siendo  $F(R)$  la función Kubelka-Munk que depende del valor de la reflectancia difusa y cuyo significado está relacionado con la transformación del espectro de reflectancia difusa a su equivalente en unidades de absorbancia.

#### **4.20.2.1.2 Calculo del valor de la brecha energética**

La banda de energía prohibida de semiconductores es la energía mínima necesaria para romper los enlaces covalentes de los semiconductores. En otros términos es la energía necesaria para promover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

La caracterización óptica de materiales utilizando medidas de transmitancia y reflectancia permite determinar propiedades como el índice de refracción, el coeficiente de absorción y algunas otras como el espesor de las películas y la brecha de energía prohibida o gap.

Para el cálculo de la brecha de energía prohibida en el material tipo n se comienza tomando en cuenta la siguiente expresión para el coeficiente de absorción del material

$$\alpha + R + T = 1$$

Ya que esta toma en cuenta los datos obtenidos de trasmisión y reflexión óptica, posteriormente se calcula la energía del fotón con la expresión

$$E_{foton} = 1240 / \lambda$$

Para así obtener la densidad óptica con la expresión

$$\alpha h\nu$$

y tratándose de semiconductores de transición directa basta con elevar la densidad óptica al cuadrado.

$$(\alpha h\nu)^2$$

Finalmente se procede a graficar la densidad óptica elevada al cuadrado contra la energía del foton  $E_{foton}$  y trazar una línea recta en el primer borde de absorción proyectada hacia el eje de las abscisas.

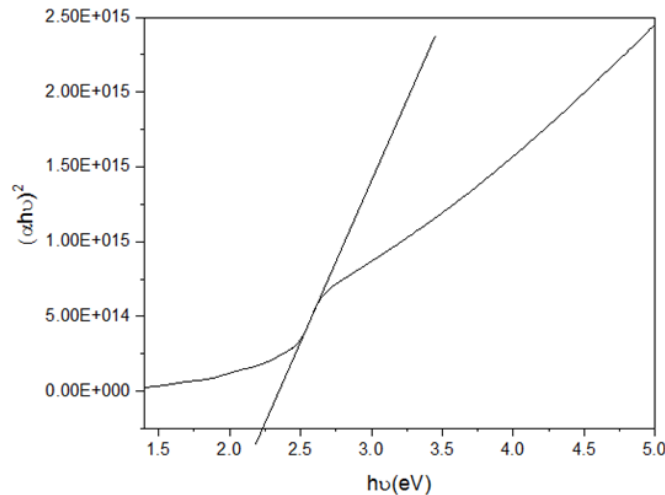


Figura 12. Obtención grafica del valor de la brecha de energía de prohibida con datos de energía del fotón y densidad óptica.

#### 4.20.3 Caracterización eléctrica

La caracterización eléctrica de materiales posee un campo muy amplio en cuanto a técnicas de análisis, sin embargo el punto principal se basa en entender el comportamiento eléctrico de un material y como varían sus propiedades eléctricas en función de: temperatura, campo magnético, concentración de impurezas, etc. La elección adecuada de un método para determinar las propiedades eléctricas de un material está en función de la magnitud y el tipo de conducción que presente.

##### 4.20.3.1 Resistividad

La resistividad eléctrica (también conocida como resistividad, resistencia eléctrica específica o resistividad de volumen) cuantifica la fuerza con la que se opone un material dado al flujo de corriente eléctrica. Una resistividad baja indica un material que permite fácilmente el movimiento de carga eléctrica. Los metales de resistencia baja, por ej. el cobre, requieren mayores corrientes para producir la misma cantidad de calor. Los materiales de resistencia baja también exhiben una baja resistencia constante.

La resistividad se designa por la letra griega rho minúscula ( $\rho$ ) y se mide en ohm-metros ( $\Omega \cdot m$ ).

Su fórmula es:

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

Donde:

- $\rho$  es la resistividad medida en ohmios-metro.
- $R$  es el valor de la resistencia eléctrica en ohmios.
- $l$  es la longitud del material medida en metros.
- $A$  es el área transversal medida en metros cuadrados.

#### 4.20.3.1.1 Método de dos puntas (TLM)

El método de dos puntas se utiliza para determinar la conductividad eléctrica en un material y con ello conocer su resistividad eléctrica e indirectamente la concentración de portadores. El método se fundamenta en la ley de ohm ( $V=IR$ ), así cuando un voltaje ( $V_{AB}$ ) es aplicado sobre un material este opone una resistencia al flujo de electrones estableciendo una corriente eléctrica ( $I$ ).

De lo anterior podemos decir entonces que la corriente  $I$  puede ser determinada mediante:

$$I = \frac{1}{R} V$$

La ecuación anterior tiene la forma de una ecuación lineal del tipo  $y=mx$  donde  $m$  es la pendiente de la recta, por lo tanto si graficamos la corriente  $I$  en función del voltaje aplicado  $V_{AB}$ , cumpliéndose que:

- La gráfica tenga un comportamiento lineal en todo el rango del voltaje aplicado.
- La corriente  $I$  sea cero en  $V=0$ .

La resistencia del material puede ser determinada mediante el inverso de la pendiente  $R=(1/m)^{-1}$ .



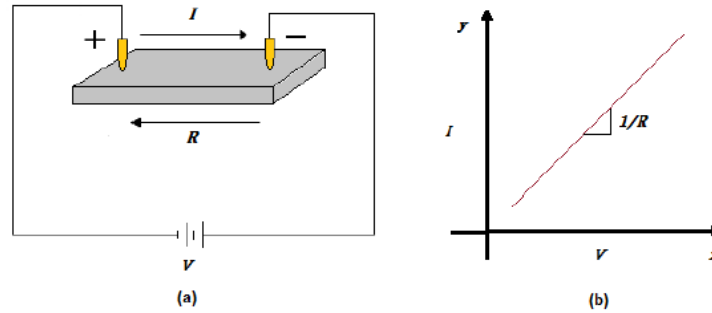


Figura 13. Método dos puntas: a) Ley de ohm b) Gráfica I vs V. [44]

Adicionalmente, sabemos que la resistencia de un material está relacionada directamente con su resistividad ( $\rho$ ) a partir de:

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

Donde  $A$  es el área de sección transversal y  $L$  la distancia a la cual se produjo la diferencia de potencial. Por lo tanto siguiendo el concepto de corriente  $\rho$  puede ser determinada por:

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

Que visto de la forma  $y=mx$ ,  $(R/L)$  sería la pendiente. Por la tanto la resistividad de un material también puede ser determinada a partir de una gráfica de resistencia  $R$  en función de  $L$ . Esto se consigue determinando su resistencia a diferentes distancias de voltaje, una vez que esta información es obtenida, la gráfica se mostrará de la siguiente manera:

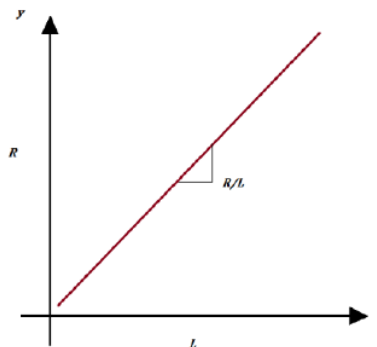


Figura 14. Gráfica de la resistencia en función de la longitud entre electrodos.

Por lo tanto, si la dependencia de la resistencia respecto a  $L$  es lineal en todo momento, la resistividad de un material puede ser determinada simplemente multiplicando la pendiente de la gráfica por su área de sección transversal. Debido a la sencillez de la técnica, este método puede ser utilizado tanto para materiales en bulto como en forma de película delgada, incluyendo materiales semiconductores, siempre y cuando posean un buen contacto óhmico.

#### 4.20.3.1.2 Método de 4 puntas

El método de cuatro puntas al igual que el método de dos puntas es un método utilizado para determinar la resistividad de un material, sin embargo un arreglo adecuado nos permite determinar cómo varía ésta en función de la temperatura. En este método a diferencia del de dos puntas, dos electrodos son utilizados para pasar una corriente y dos electrodos para medir el voltaje generado.

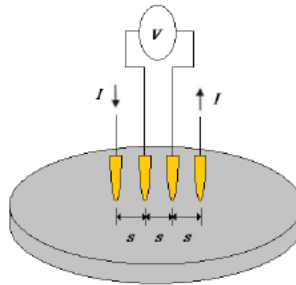


Figura 15. Método de cuatro puntas. [44]

Debido a la configuración utilizada en este método, la medición en materiales semiconductores puede realizarse directamente sobre la superficie de la muestra, asumiendo un contacto óhmico entre la punta de la prueba y la superficie del material, con una distancia  $s < 1mm$  entre cada punta. Por lo tanto la resistividad puede ser expresada como:

$$\rho = 2\pi s F (V/I)$$

Donde  $F$  es un factor de corrección relacionado con el espesor de la muestra, y el espaciado entre puntas. El cual para películas delgadas con un espesor  $d \ll s$  es equivalente a:

$$F = \frac{d}{2s}(\ln 2)$$

Por lo tanto la resistividad de una película delgada es determinada mediante:

$$\rho = \left(\frac{\pi d}{\ln 2}\right) \left(\frac{V}{I}\right) = 4.53 d \left(\frac{V}{I}\right)$$

## **5. HIPOTESIS Y OBJETIVOS**

### **5.1 HIPOTESIS**

La incorporación de átomos de manganeso en la estructura cristalina del sulfuro de cadmio, por la técnica de deposición de baño químico, permitirá desarrollar un material con potencial aplicación en la fabricación de dispositivos opto-electrónicos.

### **5.2 Objetivo General:**

Desarrollar un material semiconductor magnético diluido nanoestructurado y probar sus propiedades ópticas y electrónicas.

### **5.3 Objetivos Particulares:**

- I. Preparar y caracterizar el semiconductor magnético diluido CdS:Mn por la técnica de deposición por baño químico.
- II. Establecer condiciones de síntesis óptimas para producir un DMS con buena calidad cristalina.
- III. Determinar las propiedades ópticas y eléctricas del semiconductor magnético diluido.
- IV. Diseñar y fabricar un dispositivo electrónico de unión Schottky de película delgada.
- V. Probar la efectividad del dispositivo a través de pruebas eléctricas.

## 6. METODOLOGÍA

### 6.1 Experimental

Para observar cómo se modifica la estructura y a su vez las propiedades químicas del DMS se prepararon cinco diferentes soluciones nombradas como: SMD-1ml, SMD-2ml, SMD-5ml, SMD-10ml y una solución de referencia nombrada como CdS. Además se realizó un análisis comparativo de las propiedades del material semiconductor sintetizándolo a tres diferentes capas-grosos (1, 6 y 15 capas) pero con la misma preparación química para todas las capas. A través de la técnica de baño químico se realizará la síntesis del semiconductor magnético diluido en forma de películas delgadas y para la fase de aplicación (diodos de barrera Schottky) se realizó un depósito de 6 capas para prevenir algún corto circuito al momento de medir sus propiedades eléctricas.

Se seleccionaron 6 reactivos base para la preparación de las películas de CdS:Mn: Cloruro de Cadmio Anhidro ( $\text{CdCl}_2$ ) con una pureza de 98%, Citrato de Sodio Dihidratado ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) con una pureza de 98%, Hidróxido de Potasio (KOH), Solución reguladora Borato pH 10, Acetato de Manganeso Tetrahidratado ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) $_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con una pureza de 98%, Tiourea ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ) y para diluir los reactivos se utilizó un envase de 1 litro de agua des-ionizada. Como parte fundamental del instrumental para realizar la síntesis del material se utilizaron matraces aforados de 100 mililitros, vasos de precipitados de 50 ml, pipetas de vidrio de 10 ml, pipeteador de 10 ml y un pH-metro marca Science Med SM-3BW con electrodo de vidrio para ajustar el pH de la solución CdS:Mn.

Una vez obtenidas las películas delgadas de CdS:Mn por baño químico, estas deben ser sometidas a un secado a temperatura ambiente por 24 horas debido a que así se realizaron de manera más eficiente las caracterizaciones contempladas.

Se debe mencionar que se utilizaron dos tipos de sustratos de depositar las películas de CdS:Mn: portaobjetos de vidrio rectangulares de grosor uniforme de

75 x 25 x 0.8 a 1.1mm lisos y el óxido semiconductor transparente "ITO" (Óxido de Indio-Estaño).

#### **6.1.1 Síntesis de Películas delgadas de Sulfuro de Cadmio por depósito por baño químico (una capa).**

Para preparar la solución de Sulfuro de Cadmio (CdS) se aforan por separado cada uno de los seis reactivos antes mencionados en matraces de 100 mililitros y se vierten en un vaso de precipitados de 50 ml en el siguiente orden, concentraciones y cantidades de volumen: 7.5 ml de Cloruro de Cadmio (0.1 molar), 7.5 ml de Citrato de Sodio (0.5 molar), 1 ml de Hidróxido de Potasio (0.5 molar), 2.5 ml de solución reguladora Borato, 3.75 ml de Tiourea (0.5 molar) y 26.25 ml de agua desionizada. Una vez obtenida la solución se ajusta el pH de la misma a 11.5 y se sumerge dentro del vaso de precipitados un porta objetos de vidrio estándar el cual será el sustrato de la película delgada. Se procede a introducir la solución con el portaobjetos dentro del baño de circulación PolyScience puesto a una temperatura de 70°C durante un periodo de tiempo de 4 horas para lograr un espesor de película de 100 nanómetros. Concluido el tiempo de depósito en el baño químico, se retira el portaobjetos con la película depositada y se lava con agua desionizada para retirar los excesos y obtener una película fina transparente amarilla.

#### **6.1.2 Síntesis y fabricación de Diodos de barrera Schottky con películas delgadas de Sulfuro de Cadmio tipo n por depósito por baño químico (seis capas).**

Para un realizar un buen estudio de propiedades eléctricas del semiconductor CdS y generar una apropiada zona de deplexión para el diodo fue necesario depositar múltiples capas de sulfuro de cadmio tipo n sobre un sustrato de Óxido de Indio-Estaño y así generar una unión de barrera Schottky.

Se llevo a cabo seis veces el proceso de crecimiento de la película de CdS de una sola capa descrito en la sección 3.1.1 sobre el mismo sustrato (ITO) utilizando las mismas condiciones de temperatura, pH y preparación antes mencionada durante un periodo de tiempo de tres horas por capa.

### **6.1.3 Síntesis de Películas delgadas de Sulfuro de Cadmio por depósito por baño químico (15 capas).**

Para un realizar un estudio completo y un análisis comparativo del comportamiento de propiedades estructurales, ópticas y químicas de las películas del semiconductor CdS se sintetizaron películas gruesas (15 capas) para obtener un material de apariencia opaca y amarillenta. Para ello se llevo a cabo quince veces el proceso de crecimiento de la película de CdS de una sola capa descrito en la sección 3.1.1 sobre un mismo sustrato de vidrio utilizando las mismas condiciones de temperatura, pH y preparación antes mencionada durante un periodo de tiempo de tres horas por capa.

### **6.1.4 Síntesis de Películas delgadas de Sulfuro de Cadmio dopadas con Manganeso por depósito por baño químico (una capa).**

Para preparar las cuatro soluciones (SMD-1ml, SMD-2ml, SMD-5ml, SMD-10ml) de Sulfuro de Cadmio dopadas con Manganeso (CdS:Mn) se aforan por separado cada uno de los seis reactivos antes mencionados en matraces de 100 mililitros y utilizando 4 vasos de precipitados de 50 ml se vierten las soluciones en el siguiente orden, concentraciones y cantidades de volumen: 7.5 ml de Cloruro de Cadmio (0.1 molar), 7.5 ml de Citrato de Sodio (0.5 molar), 1 ml de Hidróxido de Potasio (0.5 molar), 2.5 ml de solución reguladora Borato, (1, 2, 5 y 10 ml) de acetato de manganeso (0.05 molar), 3.75 ml de Tiourea (0.5 molar) y (25.25, 24.25, 21.25, y 16.25 ml) de agua desionizada según corresponda. Una vez obtenidas las cuatro soluciones se ajusta el pH de las mismas a 11.5 y se sumerge dentro de cada uno de los vasos de precipitados un porta objetos de vidrio estándar, los cuales serán el sustrato de las películas delgadas. Se procede a introducir las soluciones con sus respectivos portaobjetos dentro del baño de circulación PolyScience puesto a una temperatura de 70°C durante un periodo de tiempo de 4 horas para lograr un espesor de película de 100 nanómetros. Concluido el tiempo de depósito en el baño químico se retiraron el portaobjetos con la película depositada y se lavaron con agua desionizada para retirar los excesos y obtener cuatro películas finas color amarillo.

### **6.1.5 Síntesis y fabricación de Diodos de barrera Schottky con películas delgadas de Sulfuro de Cadmio-Manganeso por depósito por baño químico (seis capas).**

Para un realizar un buen estudio de propiedades eléctricas del semiconductor CdS dopado con manganeso y generar una apropiada zona de deplexión para los diodos fue necesario depositar múltiples capas de sulfuro de cadmio-manganeso sobre un sustrato de Oxido de Indio-Estaño y así generar una unión de barrera Schottky.

Se llevo a cabo seis veces el proceso de crecimiento de la película de CdS:Mn de una sola capa descrito en la sección 3.1.3 sobre el mismo sustrato (ITO) utilizando las mismas condiciones de temperatura, pH y preparación antes mencionada durante un periodo de tiempo de tres horas por capa.

### **6.1.6 Síntesis de Películas delgadas de Sulfuro de Cadmio-Manganeso por depósito por baño químico (15 capas).**

Para un realizar un estudio completo y un análisis comparativo del comportamiento de propiedades estructurales, ópticas y químicas de las películas del semiconductor CdS:Mn se sintetizaron películas gruesas (15 capas) para obtener un material de apariencia opaca y amarillenta. Para ello se llevo a cabo quince veces el proceso de crecimiento de la película de CdS de una sola capa descrito en la sección 3.1.4 sobre un mismo sustrato de vidrio utilizando las mismas condiciones de temperatura. pH y preparación antes mencionada durante un periodo de tiempo de tres horas por capa.

## **6.2 Caracterización de películas de CdS:Mn y CdS**

### **6.2.1 Caracterización Estructural**

#### **6.2.1.1 Difracción de Rayos X**

Las mediciones de DRX se realizaron a temperatura ambiente en un difractor de rayos "X" marca Rigaku modelo Dmax2100, utilizando una geometría Seemann-Bohlin y un blanco de cobre ( $\lambda=1.54\text{Å}$ ) para la generación de rayos-x. Los parámetros de medición fueron los siguientes:

- Potencia para la generación de rayos-x: 30 Kv a 20 mA.



- Ángulo rasante  $\gamma$ :  $0.5^\circ$
- Barrido  $2\theta$ : 20 - 60.
- Paso del detector: 0.05 grados por segundo



Figura 16. Difractómetro de rayos-x Rigaku.

### **6.2.1.2 Espectroscopia Raman**

Las mediciones de espectroscopia Raman se realizaron a temperatura ambiente, en un micro Raman, marca Thermo Fisher, modelo DXR-2, utilizando un láser de argón como fuente de excitación. Las condiciones de medición fueron las siguientes:

- Luz azul con longitud de onda de: 488 nm.
- Potencia: 30 mW.
- Objetivo: 50X.
- Tiempo de integración: 120 seg.
- Rango de trabajo: 200 a  $1000\text{ cm}^{-1}$ .



Figura 17. Microscopio Raman Thermo Fisher DXR-2.

## 6.2.2 Caracterización Óptica

### 6.2.2.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (Uv-vis)

Como parte de la caracterización óptica de las películas delgadas (una y seis capas) se realizó un análisis de absorción óptica en un equipo FilmTek 3000 de SCI (Scientific Computing International). Dicho equipo nos provee información exacta de longitud de onda emitida sobre la muestra y la transmisión y reflexión óptica de las películas de CdS y CdS:Mn.

- Muestra de referencia: Silicio.
- Spot size: 2  $\mu\text{m}$ .
- Incidencia: Normal, sobre un sistema película-substrato.



Figura 18. Equipo de absorción óptica FilmTek 3000.

### **6.2.2.2 Espectroscopia ultravioleta-visible (Reflectancia difusa)**

Para realizar la caracterización óptica de las películas gruesas-opacas (quince capas) se realizó un análisis de absorción óptica utilizando el modo de reflectancia difusa en un equipo Agilent Cary 5000 UV/Vis/NIR. Dicho equipo nos provee información exacta de longitud de onda emitida sobre la muestra y la reflexión óptica de las películas gruesas de CdS y CdS:Mn. Los parámetros de medición fueron:

- Barrido: 200 – 1000 nm
- Scan Rate (nm/min): 600
- Data Interval (nm): 1.0
- Beam Mode: Double



Figura 19. Equipo Agilent Cary 5000 UV/Vis/NIR.

## **6.2.3 Caracterización morfológica**

### **6.2.3.1 Interferometría**

La determinación de espesores y rugosidad para las películas de una y seis capas se realizó en un interferómetro, marca Bruker, modelo GT-K0. Para poder obtener los espesores de las películas de manera correcta se colocó sobre el sustrato una tira de cinta Kapton antes de realizar el depósito para producir un escalón entre el sustrato y el material depositado. El escalón obtenido sustrato-película fue medido bajo las siguientes condiciones:

- Modo: PSI con luz verde.
- Objetivo: 5X.
- Barrido: Lento con iluminación automática.

Las mediciones de rugosidad (rms), se realizaron con incidencia directa del haz sobre la muestra, el área analizada fue de 500x500 $\mu$ m.

## **6.2.4 Caracterización Eléctrica**

### **6.2.4.1 Resistividad por el método dos puntas**

Para poder determinar los parámetros eléctricos en las películas de CdS y CdS:Mn utilizando el método de 2 puntas fue necesario depositar aluminio sobre la película como contacto óhmico. El depósito de los contactos de Aluminio se realizó en un sistema de erosión catódica tipo V3 de Intercovamex por D.C. sputtering.

Las medidas de corriente vs voltaje se realizaron en un equipo para análisis de semiconductores marca KEITHLEY, modelo 4200-SCS. Los contactos óhmicos de Aluminio permitieron que el comportamiento de la gráfica corriente/voltaje fuera lineal. Las condiciones de medición fueron:

- Voltaje aplicado: -5 a 5 V.
- Número de pasos: 100.
- Número de contactos: 6.
- Espaciamiento L entre cada punta: 0.36 cm.
- Área de sección transversal: (2.5 cm \*d)

### **6.2.4.2 Resistividad por el método de cuatro puntas**

El sistema que se utilizó para medir la resistividad de las películas por el método de cuatro puntas está compuesto por:

- Una fuente de voltaje D.C. GW modelo GPS-3030D.
- Un pico amperímetro Keithley modelo 6487.
- Un voltímetro Agilent modelo 3441A.

De esta manera un voltaje es pasado entre las puntas 2 y 3 y la corriente respuesta es medida entre las puntas 1 y 4. Y de acuerdo a la ecuaciones de resistividad se puede determinar la resistividad del material.

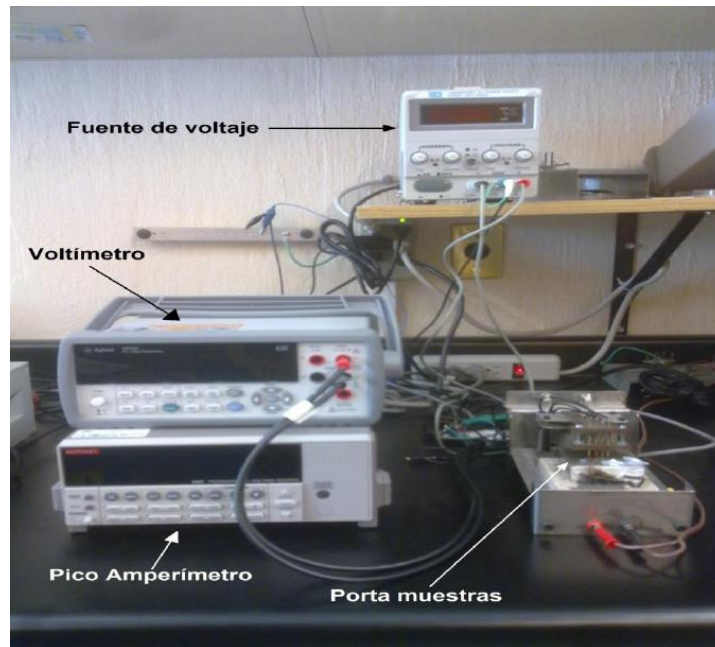


Figura 20. Sistema de medición por el método 4 puntas.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación se muestran los resultados obtenidos para las películas de CdS y CdS:Mn luego de ser caracterizadas mediante las técnicas mencionadas en el capítulo 3. Estos resultados se obtuvieron para las películas de una, seis y quince capas. Los espesores obtenidos para las películas sintetizadas van desde los **80 nm a 100 nm** para las películas de una capa, espesores de **500 a 600 nm** para las películas de seis capas y unos espesores de **1.5 a 1.7  $\mu\text{m}$**  para las películas de quince capas aproximadamente.

Cuando trabajamos con un pH a 11.5 la solubilidad del  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  aumenta considerablemente, por lo que el aumento en los espesores también es mucho mayor si lo comparamos con un pH inferior, y además es necesario un menor tiempo de reacción para la formación del compuesto CdS y CdS:Mn.

## 7.1 Análisis Estructural

### 7.1.1 Rayos X

Para el análisis de DRX se midieron los tres tipos de películas sintetizadas con una, seis y quince capas. Los patrones de difracción muestran que todas las películas depositadas con una, seis y quince capas y pH 11.5 poseen una naturaleza policristalina y de acuerdo con la **figura 21**, se puede observar que las propiedades estructurales de las películas de CdS cambian con la incorporación y variación de la cantidad de manganeso y en el número de capas sobre un mismo sustrato.

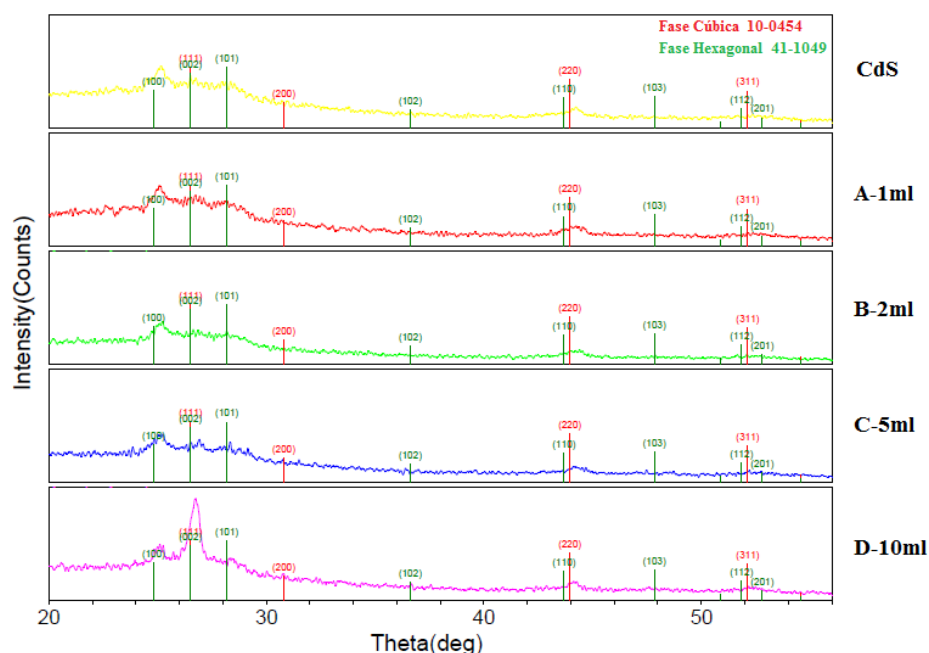


Figura 21. Patrón de Rayos X para las películas de una capa de CdS y CdS:Mn depositadas a 70°C y pH 11.5.

Se observa en la figura 21, con ayuda del PDF 10-0454 la presencia de la fase “Hawleyite” y el PDF 41-1049 de la fase “Greenockite” del sulfuro de cadmio que las cinco muestras analizadas poseen naturaleza policristalina (fase cristalina cúbica y hexagonal). Se puede inferir de los gráficos que se tiene presente más porcentaje de fase cúbica que de fase hexagonal, debido a la inhibición del crecimiento del plano cristalino (1,0,3) propio de la fase hexagonal. Sabemos de

antemano que los planos cristalinos difractados en las posiciones  $25^\circ$  y  $28.2^\circ$  en  $2\theta$  pertenecen a la fase hexagonal y el plano ubicado en la posición  $26.7^\circ$  es propio de la fase cúbica, y que la difracción localizada en  $44^\circ$  se debe a una contribución de los planos (1,1,0) y (2,2,0) de ambas fases. Es visible en los patrones de difracción que mientras más cantidad de manganeso se agrega la fase cristalina tiende a convertirse de cúbica a hexagonal, esto asociado probablemente a un reacomodo de los átomos de manganeso en la red cristalina del sulfuro de cadmio.

La similitud de los espectros de difracción se debe probablemente a que la zona y las películas analizadas no presentan suficiente cantidad de manganeso para modificar la estructura cristalina del sulfuro de cadmio considerando también que las películas tienen un espesor aproximado de 100 nm.

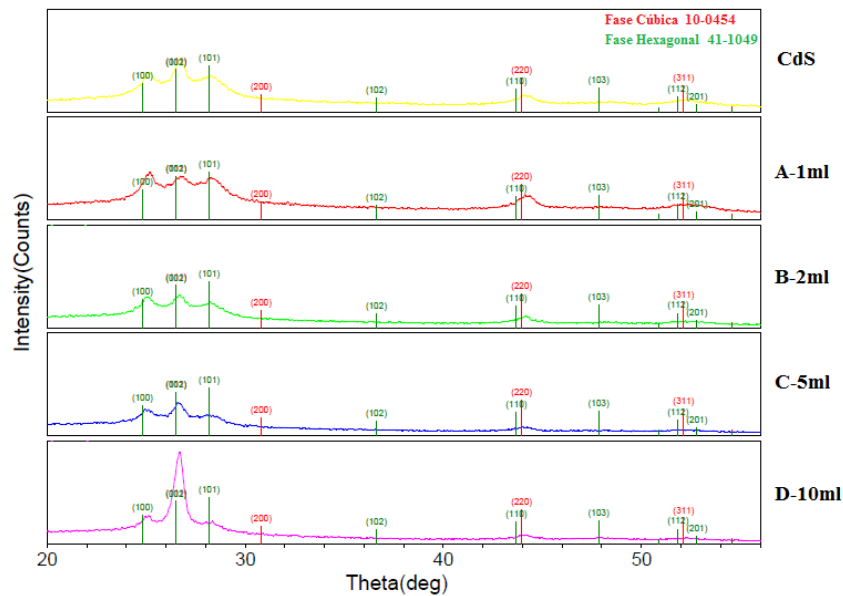


Figura 22. Patrón de Rayos X para las películas con seis capas de CdS y CdS:Mn depositadas a  $70^\circ\text{C}$  y pH 11.5.

En la figura 22 se muestran los patrones de difracción para las cinco muestras analizadas de películas con seis capas de CdS:Mn y CdS puro en los cuales se visualiza una mayor intensidad en la refracción en los planos ubicados entre  $20^\circ$  y  $30^\circ$  de  $2\theta$  probablemente debido a la presencia de mayor depósito de material

a lo largo y ancho de toda la sección analizada por lo que es más posible la refracción en la familia de planos propios de la fase cubica cuando las muestras poseen manganeso y alta refracción en la familia de planos de la fase hexagonal cuando se trata de CdS puro y para el caso de la muestra con mayor cantidad de manganeso (muestra D) se propicia un dopaje intersticial de átomos manganeso en la red cristalina del semiconductor que provocan una mayor difracción de los planos propios de la fase hexagonal. Se observa además la misma tendencia de transformación de fase cubica a hexagonal que presentan los difractogramas de las películas de una sola capa pero ahora con mayor intensidad en cuentas y con mayor definición de los planos. Es probable que solo la definición e intensidad presente en los planos localizados entre 20° y 30° se deban a una mezcla de fases aunque en mayor porcentaje de la fase cubica y que este arreglo cristalino estable sea el responsable de mejores propiedades eléctricas.

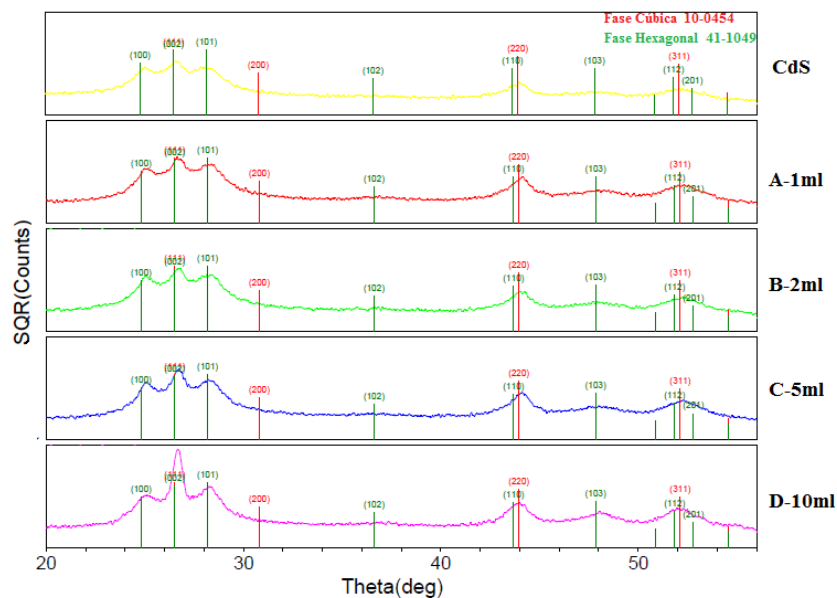


Figura 23. Patrón de Rayos X para las películas con quince capas de CdS y CdS:Mn depositadas a 70°C y pH 11.5.

En la figura 23 muestra las cuentas del patrón de difracción en forma de raíz cuadrada y se observa que las películas analizadas con rayos X poseen naturaleza altamente cristalina (fase cristalina cúbica y hexagonal) pero se puede observar que para el caso de quince capas la presencia de ambas fases



cristalinas es notablemente diferente y que debido a una intensa refracción en los planos tanto de la fase cúbica como hexagonal se consideran muy cristalinas dichas películas. Tenemos que resaltar que a diferencia de las películas de una sola capa, las de quince capas presentan difracción en el plano (1,0,3) propia de la fase hexagonal del sulfuro de cadmio por lo que podemos concluir que la difracción ubicada en  $26.7^\circ$  de  $2\theta$  pertenece únicamente al plano (0,0,2) de la fase "Greenockite" y que el material de las películas poseen en su mayoría fase hexagonal a excepción de la película de CdS y que de acuerdo al aumento de manganeso en las muestras existe una tendencia a favorecer el aumento de la fase hexagonal.

#### **7.1.1.1 Cálculo de tamaño de cristalito**

Como parte del análisis de rayos X, se realizó el cálculo del tamaño de la unidad mínima de crecimiento del compuesto CdS:Mn para saber de qué manera se modifica el material después de la incorporación de átomos de manganeso en el semiconductor CdS.

Se realizó el cálculo en el software de procesamiento de patrones de rayos X JADE 6, de Materials Data con el algoritmo de Debye-Scherrer. Se inicia el análisis realizando una deconvolución del patrón de difracción con funciones Gaussianas debido al ancho medio de las difracciones propias del CdS. Previo a lo anterior se realiza una calibración tomando en cuenta el error del instrumento utilizado (difractómetro de rayos-x Rigaku) y para realizar el análisis de deconvolución se toma la zona donde solo exista contribución de una sola fase cristalina para evitar errores de cálculo.

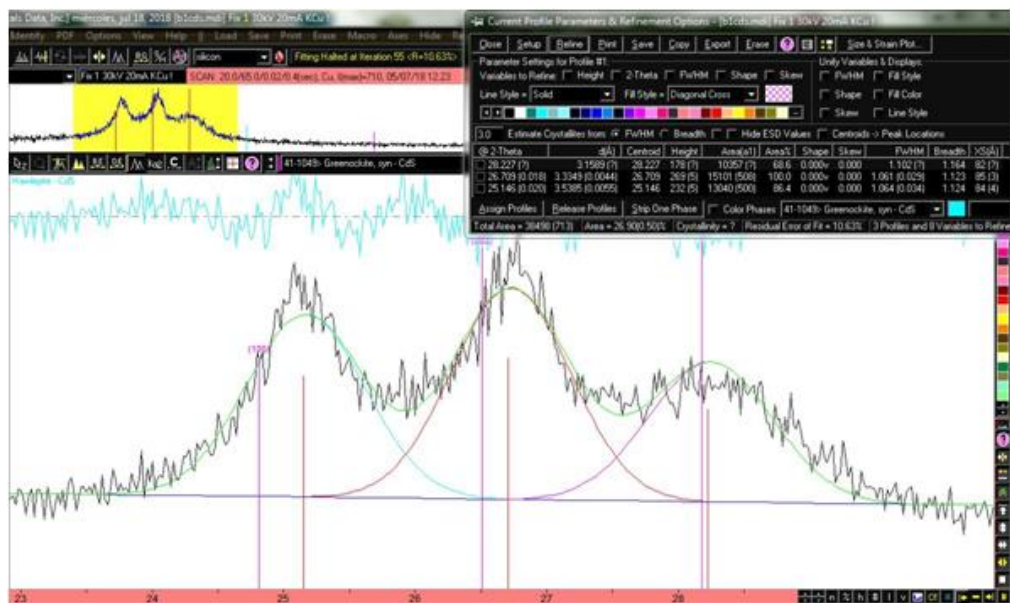


Figura 24. Deconvolución del patrón de rayos X del CdS:Mn con funciones Gaussianas en el software JADE 6.

El software JADE 6 nos proporciona un tamaño de cristalito de nuestro material en unidades Angstroms con un margen de error de  $\pm 4$  Angstroms. Los resultados para cada una de las muestras dopadas con Mn y la referencia (CdS) se muestran en la tabla 7-1.

Muestra	Tamaño
A - 1ml	9.5 nm
B - 2ml	8.3 nm
C - 5ml	7.8 nm
D - 10 ml	18.1 nm
CdS	18.9 nm

Tabla 7-1. Tamaño de cristalito para las películas de 1 capa de CdS y CdS:Mn

En la tabla 7-1 podemos observar una clara influencia en la reducción del tamaño de cristalito de las muestras “B” y “C”, esto debido a la incorporación del manganeso dentro del material en cantidades controladas que pueden situarse de manera sustitucional en la red cristalina. Lo anterior se puede confirmar gracias a

la caracterización eléctrica, en donde se observan mejores resultados de rectificación y fotosensibilidad.

Para el caso de las muestras de referencia (CdS), “A” y “D” sabemos que el manganeso en tan pequeñas cantidades para el caso de la muestra “A” no logra interferir de una manera significativa dentro del material y sus propiedades, y cuando existe gran cantidad de concentración de manganeso se observa un incremento en el tamaño del cristalito asociado a un desorden intersticial.

### 7.1.2 Espectroscopia Raman

En el análisis estructural Raman se analizaron los tres tipos de películas sintetizadas (una, seis y quince capas), para lograr dicho análisis se realizó una previa deconvolución con funciones Gaussianas y Lorentzianas en el programa de procesamiento *Fityk versión 1.3.1* de los espectros obtenidos para ser capaces de localizar todos los modos de vibración presentes en el material sintetizado.

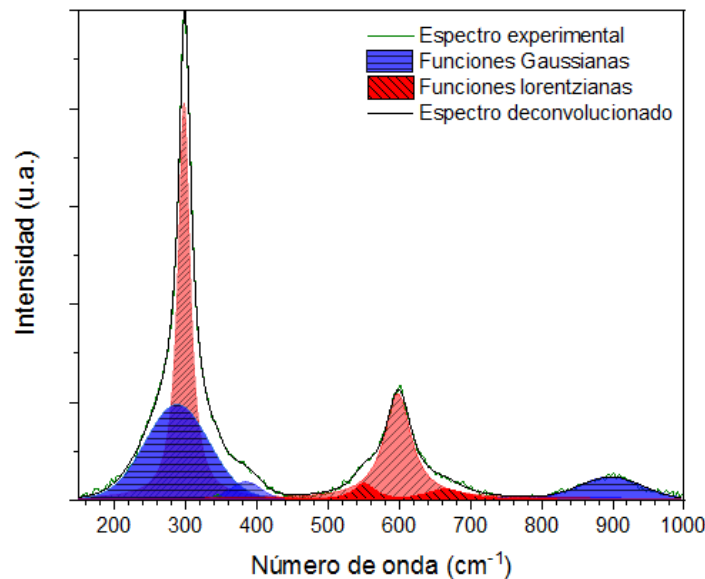


Figura 25. Ejemplo de deconvolución de un espectro Raman realizada en el programa Fityk 1.3.1. con funciones Gaussianas y Lorentzianas.

La caracterización Raman se realizó con una excitación de laser azul de 488 nm y se observaron diferencias notables para los tres conjuntos de películas analizadas en espectroscopia Raman en cuanto al número de modos de vibración encontrados, su intensidad y posición en número de onda.

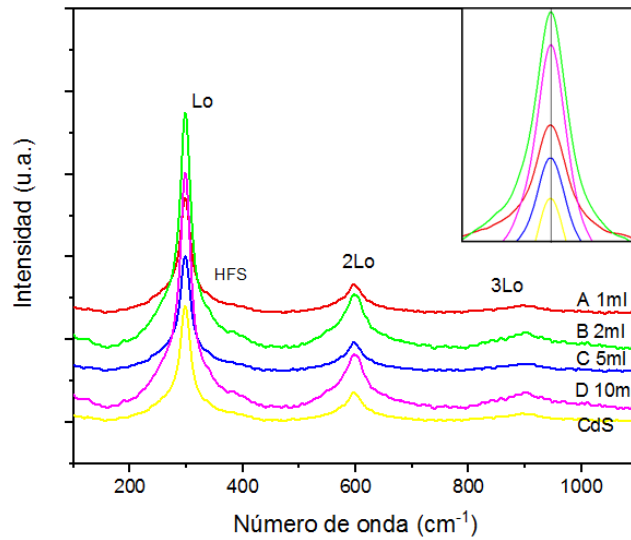


Figura 26. Espectros Raman para las películas de una capa de CdS y CdS:Mn depositadas a 70°C y pH 11.5.

Se lograron identificar los tres modos de vibración longitudinales ópticos, el primero y más intenso en 300  $\text{cm}^{-1}$ . En 600  $\text{cm}^{-1}$  y 900  $\text{cm}^{-1}$  se observan los sobretonos propios del compuesto CdS. Se aprecia que las cuatro muestras de CdS:Mn poseen patrones similares e iguales posiciones en número de onda, esto debido probablemente al poco material depositado para formar la película CdS:Mn y CdS de una sola capa.

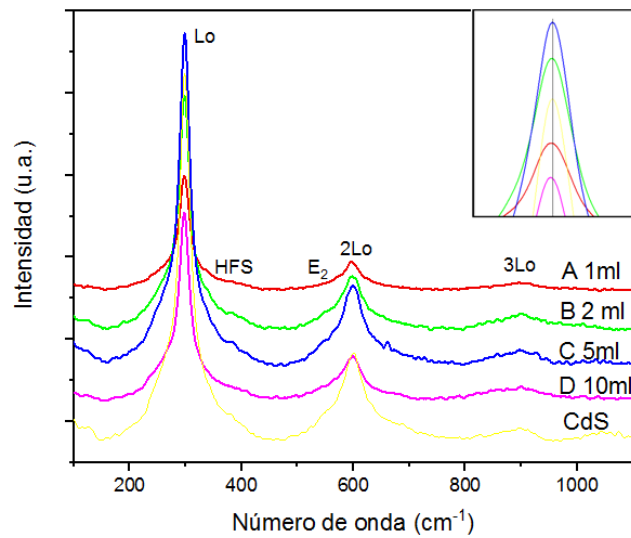


Figura 27. Espectros Raman para las películas de 6 capas de CdS y CdS:Mn depositadas a 70°C y pH 11.5.

Los espectros Raman obtenidos del análisis de las películas de seis capas mostraron los principales modos vibracionales del CdS que presentaron los resultados para las películas de una sola capa, el principal modo longitudinal óptico en  $300\text{ cm}^{-1}$  muestra una mayor intensidad debida a la concentración de material depositado en el sustrato, además de que los resultados muestran la presencia de los sobretonos del CdS en  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  de manera más marcada y pronunciada. La muestra D que contiene mayor cantidad de dopaje manganeso mostro un ligero corrimiento a la izquierda en comparación con las muestras con menor cantidad de dopaje esto debido probablemente al acomodo sustitucional del manganeso en la red cristalina del sulfuro de cadmio. Se alcanzan a apreciar en la (figura 27) gracias a la deconvolución realizada un hombro de alta frecuencia (HFS) asociado a un desorden provocado por los átomos metálicos de manganeso en la zona analizada.

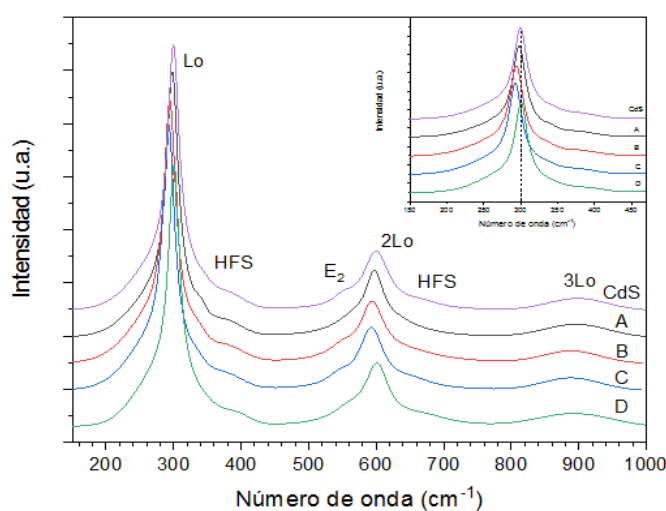


Figura 28. Espectros Raman para las películas de 15 capas de CdS y CdS:Mn depositadas a  $70^{\circ}\text{C}$  y pH 11.5.

En las muestras más gruesas (15 capas) se observan los modos vibracionales ópticos y sobretonos propios del sulfuro de cadmio en las mismas posiciones mencionadas en las muestras anteriores ( $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $900\text{ cm}^{-1}$ ), sin embargo se observa un claro y marcado corrimiento en el número de onda que nos indica claramente la presencia del manganeso dentro del material, las muestras van registrando el corrimiento mientras aumenta la cantidad de dopaje

manganeso. Se observó en las caracterizaciones eléctricas que las muestras con más manganeso no presentan buenas propiedades metal-semiconductor lo que nos indica que el corrimiento a la izquierda se debe en un principio al dopaje sustitucional dentro de la red cristalina del CdS y conforme aumenta el dopaje se aloja de manera sustitucional e intersticial para producir un desorden atómico dentro del material. Es por ello que los dopajes deben presentarse en pequeñas cantidades para que el efecto deseado sea producido. Para confirmar la gran cantidad de manganeso presente en las películas debido a las numerosas capas se puede observar la presencia de dos hombros de alta frecuencia inmediatamente después de  $Lo$  y el sobretono  $2Lo$ .

## 7.2 Caracterización óptica

### 7.2.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (Transmisión & Reflexión)

En esta sección se analizaron las películas de una y seis capas, ya que son las únicas en donde existen los fenómenos de transmisión y reflexión al mismo tiempo por poseer un aspecto de transparentes a semi-opacas, los resultados arrojaron buenas características del material, el cual es buen candidato para su utilización en dispositivos optoelectrónicos como transistores y celdas solares. Posteriormente se muestran los resultados de UV-VIS en modo reflectancia difusa para las películas más gruesas (15 capas).

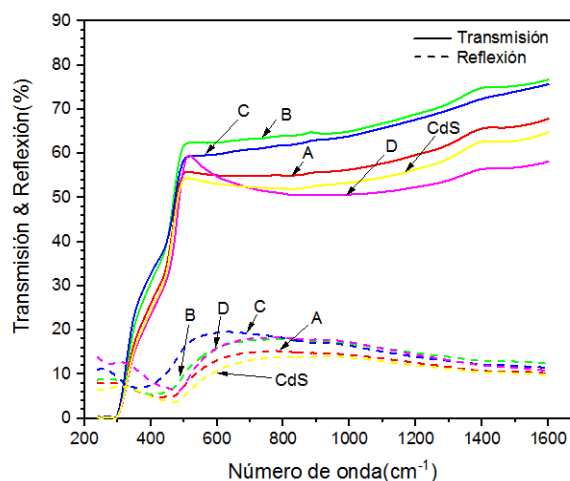


Figura 29. Transmisión y reflexión de películas de una capa de CdS y CdS:Mn.

El análisis de absorción óptica por UV-VIS de la figura 29 muestra un porcentaje de transmisión de 50 a 70 % y una reflexión del 5 al 20%, lo cual nos habla de películas semi-transparentes. Es en el rango visible a partir de  $360\text{ cm}^{-1}$  donde el material comienza a presentar bordes de absorción y conforme el barrido avanza a longitudes de onda superiores a  $1000\text{ cm}^{-1}$  se observa que el material transmite mayor cantidad de luz y la reflexión de la misma se reduce.

Es clara la influencia del dopaje manganeso en cantidades pequeñas, ya que las películas A-1ml y B-2ml presentan con comportamiento similar en transmisión, y conforme se va aumentando la cantidad de dopaje el material tiende a comportarse como si se tratase del semiconductor base sulfuro de cadmio.

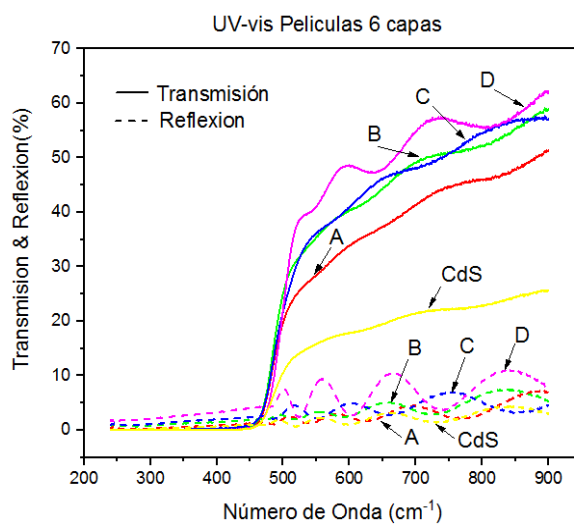


Figura 30. Transmisión y reflexión de películas de seis capas de CdS y CdS:Mn.

Como es de esperarse las películas con mayor número de capas presentaron menor transmisión, de 35 a 60%, y presentaron bordes de absorción solo en el espectro visible a partir de  $480\text{ cm}^{-1}$ . La reflexión es pequeña comparando los resultados con los de películas de una capa de hasta 10%, lo cual nos indica que la película adquirió un carácter más absorbente del espectro visible y que los mejores resultados en cuanto a transmisión y reflexión lo tuvieron las películas con menor cantidad de dopaje B y C.

### 7.2.2 Reflectancia Difusa

Cuando las películas a analizar son muy opacas o muy gruesas y además rugosas se debe utilizar la técnica de UV-VIS en su modo reflectancia difusa ya que esta permite captar toda la luz reflejada con ángulos dispersos.

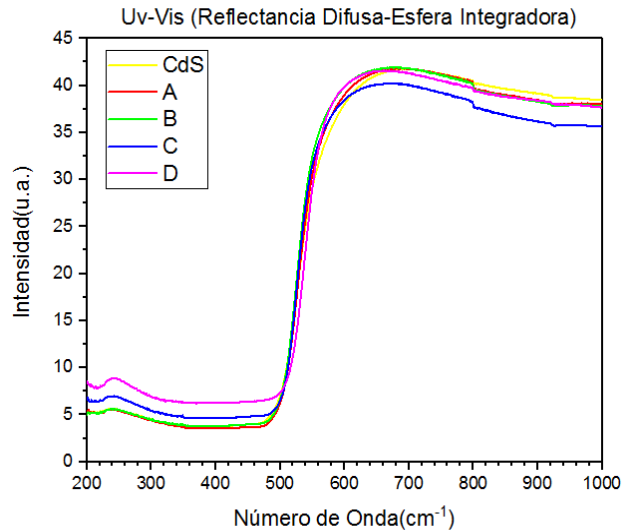


Figura 31. Gráfico de reflexión de películas de quince capas de CdS y CdS:Mn.

Se observa en la figura 31 que el fenómeno de reflexión se presenta en las cinco muestras analizadas por el método de reflectancia difusa hasta en un 42% lo cual se esperaba debido al grosor de dichas muestras (1.5 a 1.7  $\mu\text{m}$ ). Mas del 50% de la luz incidente fue absorbida por las películas de CdS:Mn y CdS y por tanto no podemos obtener mucha información de este análisis Uv-Vis.

### 7.2.3 Cálculo del valor de la brecha energética

Posterior a la medición de propiedades ópticas del material CdS:Mn nos interesa saber de qué forma cambian sus propiedades electrónicas y si este material posee las características deseadas de semiconductor magnético diluido debidas al dopaje manganeso.

El cálculo de la brecha energética se realiza utilizando los resultados de transmisión y reflexión del análisis UV-Vis y calculando en principio el coeficiente de absorción  $\alpha$  y la energía de fotón con ayuda de la longitud de onda, para con



estos datos poder calcular la densidad óptica  $(\alpha h\nu)^2$  y finalmente elevarse al cuadrado por tratarse de un material con band gap directo.

Una vez realizados los cálculos se grafica la densidad óptica contra la energía del fotón y se traza una línea recta paralela al primer borde de absorción proyectándola hacia el eje X (energía del fotón) para obtener así el valor de la brecha energética.

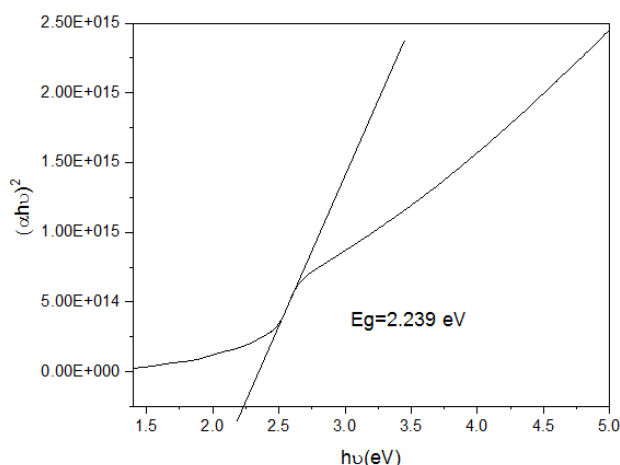


Figura 32. Gráfico de densidad óptica vs energía del fotón para calculo de brecha energética de CdS y CdS:Mn.

Los resultados obtenidos para los tres conjuntos de películas son los siguientes:

Brecha Energética (eV)			
Muestra	1 capa	6 Capas	15 Capas
CdS	2.3751	2.189	2.389
A-1ml	2.3627	2.104	2.388
B-2ml	2.3626	2.151	2.376
C-5ml	2.3053	2.221	2.343
D-10ml	2.2697	2.253	2.271

Tabla 7-2. Valores de brechas energéticas para una, seis y quince capas de CdS y CdS:Mn.

Una vez que se observa el comportamiento de los valores de la brecha energética en las diferentes capas es clara la reducción de la brecha de acuerdo al

aumento del dopaje manganeso, lo cual se debe a la obtención de un carácter más metálico por parte del semiconductor base CdS. Se puede observar que para el caso de 6 capas, se obtiene una brecha energética menor que para las de 1 y 15 capas.

### 7.3 Caracterización Eléctrica

#### 7.3.1 Resistividad

Las mediciones de resistividad se obtuvieron a través del método de 4 puntas en las películas depositadas sobre portaobjetos de vidrio, para ello previamente se realizó la medición de los espesores con un perfilómetro óptico marca Bruker para las películas de una y seis capas y para las películas de quince capas se utilizó microscopia de barrido para obtener los espesores ya que en el cálculo de resistividad está involucrado el espesor y se obtuvieron los siguientes valores:

Muestra	1 Capa (nm)	6 Capas (nm)	15 Capas ( $\mu\text{m}$ )
A	110.41	759.33	1.693
B	105.52	658.33	1.576
C	89.01	401.66	1.516
D	102.22	467	1.543
CdS	98.69	507.66	1.406

Tabla 7-3. Espesores para las muestras de una, seis y quince capas de CdS y CdS:Mn.

Se observa que se obtuvieron espesores de **80 nm a 110 nm** para las películas de una capa, espesores de **500 a 760 nm** para las películas de seis capas y unos espesores de **1.4 a 1.7  $\mu\text{m}$**  para las películas de quince capas aproximadamente.

Las mediciones para resistividad para las películas más gruesas (15 capas) fueron las siguientes:

Muestra	Resistividad (Ohm*cm)
CdS	$7.08 \times 10^6$
A	$6.1 \times 10^5$
B	$4.93 \times 10^5$
C	$2.7 \times 10^5$
D	$3.68 \times 10^2$

Tabla 7-4. Resistividades de las muestras de quince capas de CdS y CdS:Mn.

### 7.3.2 Medición corriente vs voltaje (condiciones sin luz)

Para realizar las pruebas de corriente contra voltaje se requiere formar una unión entre dos materiales que permita la circulación de portadores mayoritarios de un material hacia otro. Se realizaron pruebas eléctricas formando una unión entre un metal y el semiconductor sintetizado CdS:Mn tipo n para formar una unión de barrera Schottky.

El óxido de indio estaño (ITO) como se dijo anteriormente, es un óxido conductor transparente que cumple con la característica de tener un carácter metálico y fue seleccionado como el material sobre el cual se depositó el semiconductor CdS:Mn por la técnica de baño químico.

Otra condición para realizar pruebas eléctricas corriente vs voltaje consiste en formar una zona de depleción (ó zona de agotamiento) con los dos materiales involucrados capaz de soportar un campo eléctrico intenso que permita la movilidad de electrones y por tanto la operación del diodo. Por lo anterior y dados los cálculos realizados se llevó a cabo un depósito de 6 capas.

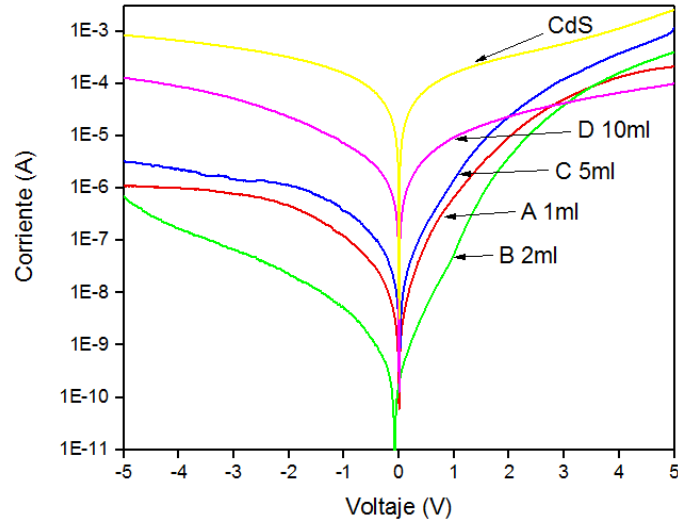


Figura 33. Gráfico de corriente vs voltaje de muestras de CdS:Mn y CdS depositadas sobre óxido de indio estaño.

Los resultados mostrados en la figura 33 arrojan que cada muestra responde diferente en corriente ante un mismo voltaje de polarización y que la mejor respuesta de rectificación se obtiene cuando la cantidad de dopaje manganeso es controlada y desaparece cuando se incrementa la cantidad de manganeso. Lo anterior se produce debido a las evidencias encontradas en resistividad en las cuales se detectó que las muestras dopadas “B” y “C” tienen una resistividad reducida que les permite poseer un carácter más conductor.

Muestra	Ordenes de rectificación
CdS	0
A	~ 2
B	~ 3
C	~ 2.5
D	0

Tabla 7-5. Ordenes de rectificación de diodos de unión Schottky de CdS y CdS:Mn.

Los resultados en cuanto a cantidad de órdenes de rectificación de los diodos de unión Schottky de la tabla 7-5 nos indican que los mejores resultados se presentan cuando agregamos 2 y 5 mililitros de solución de acetato de manganeso

y que comparando el diodo de solo CdS con el semiconductor magnético se obtiene hasta tres veces un aumento en la corriente de rectificación.

### 7.3.3 Fotosensibilidad (medición en oscuridad y con luz)

La fotosensibilidad debe reportarse para mostrar el efecto que tiene la luz sobre las propiedades eléctricas, específicamente sobre la corriente de rectificación que produce la unión del diodo Schottky.

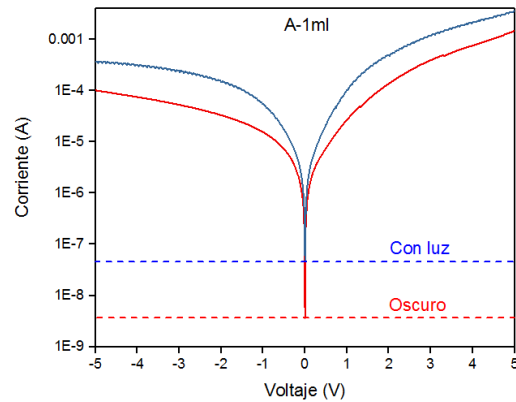


Figura 34. Gráfico de fotosensibilidad del Schottky A-1ml de CdS:Mn.

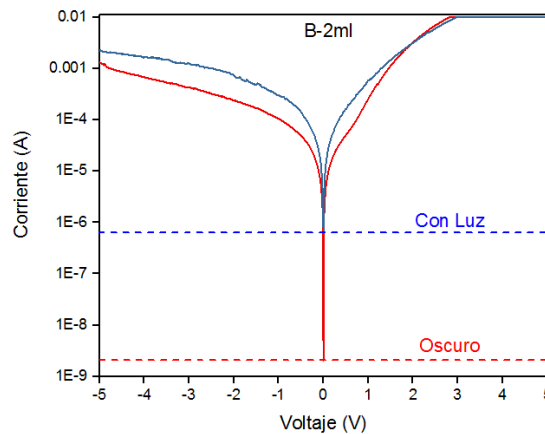


Figura 35. Gráfico de fotosensibilidad del Schottky B-2ml de CdS:Mn.

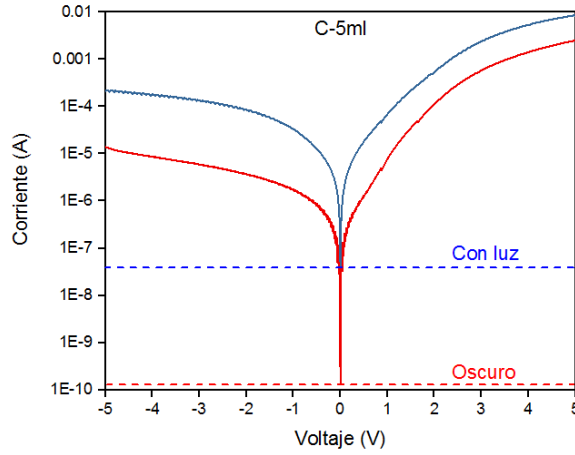


Figura 36. Gráfico de fotosensibilidad del Schottky C-5ml de CdS:Mn.

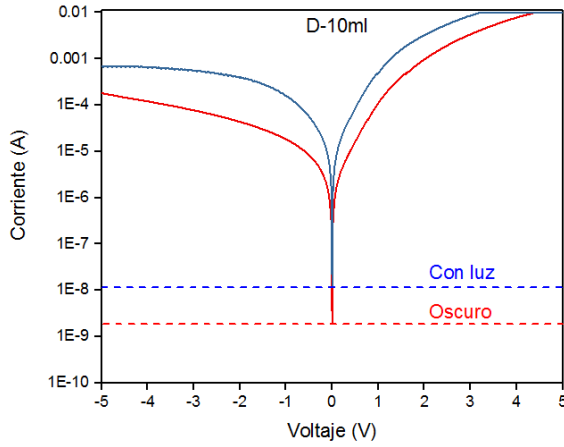


Figura 37. Gráfico de fotosensibilidad del Schottky D-10ml de CdS:Mn.

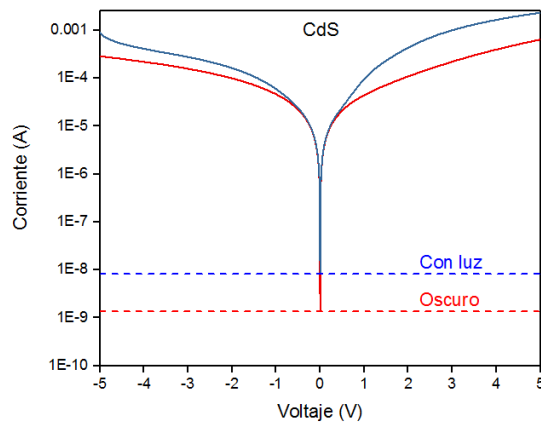


Figura 38. Gráfico de fotosensibilidad del Schottky de CdS.

Los gráficos de la figura 34 a 38 muestran los cinco diodos fabricados a los que se les midió su corriente de rectificación en oscuro (línea roja) y con luz (línea azul). Se observa que en la parte izquierda de cada uno de los gráficos (voltaje negativo) aparece la corriente de polarización del diodo y es donde veremos el mayor efecto de la luz sobre la unión Schottky lo cual se traduce en un aumento de la corriente de polarización de hasta 1 orden de magnitud. El diodo que presenta mejor respuesta ante la incidencia de la luz es el diodo de CdS:Mn etiquetado con la letra C y que contiene la cantidad de 5ml de dopaje manganeso. Es visible además como cambia la cantidad de corriente en “cero volts” en oscuro (línea roja punteada) y con luz (línea punteada azul) lo que nos indica que las muestras “B” y “C” poseen mayor fotosensibilidad de hasta tres órdenes de magnitud de intensidad de corriente y que se traduce en una potencial aplicación de este material en dispositivos que no requieren una fuente de alimentación o polarización externa para poder operar. Este mejor desempeño de las muestras “B” y “C” podría relacionarse con el espesor de la película, en la cual para éstas se encuentra entre 400 y 500 nm.

## 8. CONCLUSIONES

Se estableció una metodología experimental apropiada para la síntesis de películas delgadas de CdS:Mn.

Se logró sintetizar una película delgada de CdS:Mn en su fase cúbica con un dopaje sustitucional y buenas propiedades ópticas debido a radios iónicos y estados de oxidación similares.

Se logró la incorporación de manganeso en la red cristalina del CdS de manera sustitucional corroborado con las técnicas de Rayos X y Raman.

La incorporación del manganeso en el sulfuro de cadmio provoca una inhibición de la orientación preferencial y un cambio de fase cristalina de hexagonal a cúbica.

Por cálculos matemáticos obtenidos de las caracterizaciones ópticas sabemos que se reduce el valor de la brecha energética al aumentar la cantidad de manganeso.

El tamaño de cristalito aumenta de acuerdo al aumento en la cantidad de manganeso, lo cual indica una modificación en la red cristalina del sulfuro de cadmio y una mezcla de fases que mejoran las propiedades eléctricas.

Debido a que logramos sintetizar un semiconductor ternario tipo N se logró fabricar un dispositivo opto electrónico de unión Schottky el cual además de presentar propiedades características de un fotodiodo se pudo saber que posee buenas características para funcionar como fotorresistencia.

Los diodos de barrera Schottky alcanzaron una rectificación de hasta 3 órdenes de magnitud para películas con baja cantidad de volumen de manganeso y con espesores entre 400 y 500 nm.

Se logró una rectificación menor a 2 órdenes de magnitud para películas con mayor cantidad de volumen de manganeso.

El material CdS:Mn es un material fotosensible de acuerdo a los resultados obtenidos de propiedades eléctricas .



## 9. REFERENCIAS

- [1] Felix J. Brieler, Petra Grundmann, Michael Fröba, Limei Chen, Peter J. Klar, Wolfram Heimbrod, Hans-Albrecht Krug von Nidda, Thomas Kurz, and Alois Loidl, September 29, 2004. "Size Dependence of the Magnetic and Optical Properties of Cd<sub>1-x</sub>MnxS Nanostructures Confined in Mesoporous Silica", Chem. Mater. 2005, 17, 795-803.
- [2] M. Bououdina(a), Y. Song(b), S. Azzaza(c), (a) Nanotechnology Centre, University of Bahrain, Kingdom of Bahrain, (b) Harbin Institute of Technology at Weihai, China, (c) University Badji Mokhtar of Annaba, Algeria, "Nano-Structured Diluted Magnetic Semiconductors", Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2016.
- [3] A.I. Savchuk(a), V.I. Fediv(a), A.G. Voloshchuk(a), T.A. Savchuk(a), Yu.Yu. Bacherikov(b), A. Perrone(c), (a) Department of Physics of Semiconductors and Nanostructures, Chernivtsi National University, 2 Kotsubinsky Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine, (b) Institute of Semiconductor Physics of NASU, Pr. Nauky, 45, Kyiv-28, 03028, Ukraine, (c) University of Lecce, Physics Department and INFN, Via per Arnesano, 73100 Lecce, Italy, "New approach to synthesis of semimagnetic semiconductor nanoparticles", Materials Science and Engineering: C, Volume 26, Issues 5-7, July 2006, Pages 809-812.
- [4] Qingsheng Wang, Zhude Xu, Linhai Yue, Weixiang Chen, Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, PR China, "Characteristics and optical properties of Cd<sub>1-x</sub>MnxS nanorods prepared through hydrothermal route", Optical Materials, Volume 27, Issue 3, December 2004, Pages 453-458.
- [5] V. Spasojevic(a), D.Rodic(a), A. Szytula(b), A. Bajorek(c), (a) The 'Boris Kidric' Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Solid State Physics, PO 522, 11001 Belgrade, Yugoslavia, (b) Jagellonian University, Institute of Physics, Reymonta 4, 30-059 Cracow 16, Poland, (c) Institute of Nuclear Physics, Radzikowskiego 152, 31-342 Cracow 23, Poland, "High-temperature susceptibility of semimagnetic-semiconductor Cd<sub>1-x</sub>MnxS", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 114, Issues 1-2, 1 August 1992, Pages 70-74.

[6] V. Spasojevic(a), D. Rodic(a), A. Bajorek(b), A. Szytula(c), (a) Institute of Nuclear Sciences - Vinca, Laboratory of Theoretical and Solid State Physics, P.O. Box 522 11001 Belgrade, Yugoslavia, (b) Institute of Nuclear Physics, 31-342 Cracow 23, Radzikowskiego 152, Poland, (c) Institute of Physics, Jagellonian University, 30-059 Cracow, Reymonta 4, Poland, "Magnetic susceptibility calculation of  $Cd_{1-x}Mn_xS$ ", Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Volume 128, Issue 3, December 1993, Pages 375-380.

[7] D. Sreekantha Reddy(a), K. Narasimha Rao(a), K.R. Gunasekhar(a), Y. Dwarakanadha Reddy(b), P. Sreedhara Reddy(b), (a) Department of Instrumentation, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India, (b) Department of Physics, Sri Venkateswara University, Tirupati 517502, India, "Synthesis and dc magnetic susceptibility of the diluted magnetic semiconducting  $Cd_{1-x}Mn_xS$  nanocrystalline films", Journal of Alloys and Compounds, Volume 461, Issues 1-2, 11 August 2008, Pages 34-38.

[8] D. Sreekantha Reddy(a), B.K. Reddy(a), N. Koteeswara Reddy(b), K.R. Gunasekhar(c), P. Sreedhara Reddy(a), (a) Department of Physics, Sri Venkateswara University, Tirupati 17502, India, (b) School of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Jeonju 561756, South Korea, (c) Department of Instrumentation, Indian Institute of Science, Bangalore 60012, India, "Microstructure and nanohardness of the diluted magnetic semiconducting  $Cd_{1-x}Mn_xS$  nano-crystalline films", Applied Surface Science, Volume 253, Issue 17, 30 June 2007, Pages 7318-7322.

[9] D. Sreekantha Reddy (a), D. Raja Reddy(a), B.K. Reddy (a), N. Koteeswara Reddy (b), K.R. Gunasekhar(c), P. Sreedhara Reddy(a), (a) Department of Physics, Sri Venkateswara University, Tirupati 517 502, India, (b) School of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Jeonju 561 756, South Korea, (c) Department of Instrumentation, Indian Institute of Science, Bangalore 560 012, India, "Synthesis and optical characterization of  $Cd_{1-x}Mn_xS$  nano-crystalline films", Optical Materials, Volume 30, Issue 6, February 2008, Pages 924-929.

- [10] L. Levy, J. F. Hochepped, and M. P. Pileni, (March, 1996) "Control of the Size and Composition of Three Dimensionally Diluted Magnetic Semiconductor Clusters", *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 18322-18326.
- [11] Galazka, R. R. In *Physics of Semiconductors*; Wilson, B. L., Ed.; Institute of Physics: London, 1982; p 133.
- [12] S.M. Sze, *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, 2002.
- [13] Furdyna, J. K.; Kossut, J. *Semiconductors and semimetals*; Academic Press: New York, 1988; Vol. 25.
- [14] Scott A Speakman, Ph.D., *Basics of X-Ray Powder Diffraction, Training to Become an Independent User of the X-Ray SEF at the Center for Materials Science and Engineering at MIT, Massachusetts Institute of Technology*, 1997.
- [15] Wang, Y.; Herron, N.; Möller, K.; Bein, T. *Solid State Commun.* 1991, 77, 33.
- [16] Levy, L.; Feltin, N.; Ingert, D.; Pileni, M. P. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 9153.
- [17] Brieler, F. J.; Fröba, M.; Chen, L.; Klar, P. J.; Heimbrodtt, W. *Chem. Eur. J.* 2002, 8, 185.
- [18] Chen, L.; Klar, P. J.; Heimbrodtt, W.; Brieler, F.; Fröba, M.; Krug von Nidda, H.-A.; Loidl, A. *Physica E* 2001, 10, 368.
- [19] Felix J. Brieler, Petra Grundmann, Michael Fröba, Limei Chen, Peter J. Klar, Wolfram Heimbrodtt, Hans-Albrecht Krug von Nidda, Thomas Kurz, and Alois Loidl, Published on Web 12/25/2003. "Formation of Zn<sub>1-x</sub>MnxS Nanowires within Mesoporous Silica of Different Pore Sizes", *JACS Articles*.
- [20] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, D.P. Norton, A.F. Hebard, Y.D. Park, L.A. Boatner, J.D. Budai, (2003)"Advances in wide bandgap materials for semiconductor spintronics", *Materials Science and Engineering R* 40 137–168, Science Direct, Elsevier Science.

[21] Lee, Y. R.; Ramdas, A. K.; Aggarwal, R. L. In Proceedings of the 18th International Conference on the Physics of Semiconductors; World Scientific: Singapore, 1986.

[22] Nabi, Azeem. (2016). "The electronic and the magnetic properties of Mn doped wurtzite CdS: First-principles calculations", Computational Materials Science, Volume 112, Part A, 1 February 2016, Pages 210-218.

[23] S.Muruganandam (a), G.Anbalagan(b), G.Murugadoss(c), (a) Department of Physics, Sri Muthukumar Institute of Technology, Chennai 600069, India, (b) Department of Nuclear Physics, University of Madras, Chennai 600025, India, (c) Electrochemical Materials Science Division, CSIR-Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi, 630006, India, "Structural, electrochemical and magnetic properties of codoped (Cu, Mn) CdS nanoparticles with surfactant PVP", Optik - International Journal for Light and Electron Optics, Volume 131, February 2017, Pages 826-837.

[24] G. Giribabu, G. Murali, R.P. Vijayalakshmi, Department of Physics, Sri Venkateswara University, Tirupati, India, "Structural, magnetic and optical properties of cobalt and manganese codoped CdS nanoparticles", Materials Letters, Volume 117, 15 February 2014, Pages 298-301.

[25] Juan Arroyo C., Jaime Flores V., Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Química e Ingeniería Química, UNMSM, Ciudad Universitaria, Lima - Peru, "Degradación Ultrasonica de Contaminantes Organicos", Rev. Per. Quim. Ing. Quim. Vol. 4, No.2, Pags. 3-14 (2001).

[26] Boris I. Kharisov, Ubaldo Ortiz Mendez, Division de Estudios Superiores, Facultad de Ciencias Químicas, UANL, "Uso del ultrasonido en procesos químicos", Ingenierías, Sep-Dic 1999, Vol. II.

[27] Viky-C. Mujica-F. (1,2), Carlos F. Linares(2), Ingrid Velásquez(3), (1) Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo, Venezuela, (2) Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición. Departamento de Química. Facultad de Ciencias y Tecnología

(FACYT) Universidad de Carabobo. Venezuela, (3) Departamento de Física. Facultad de Ingeniería. Universidad de Carabobo, Venezuela, "Estudio estadístico de la incidencia de ciertas variables de síntesis sobre la cristalinidad y otras propiedades de hidrotalcitas Ni, Fe", *Ingeniare. Rev. chil. ing.* vol.25 no.1 Arica ene. 2017.

[28] Patricia Benito, University of Bologna, Francisco M Labajos Universidad de Salamanca, "Incidencia de la radiación microondas en la cristalinidad de materiales laminares", *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Febrero 2011.

[29] Jesús Prado-Gonjal, Emilio Morán, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, "Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos" *Real Sociedad Española de Química, An. Quím.* 2011, 107(2), 129–136.

[30] Xin-Dian Liu, Tao Xing, Tianjin Key Laboratory of Low Dimensional Materials Physics and Preparing Technology, Department of Applied Physics, Faculty of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China, "First-principles calculations of electronic structures and optical properties of group-IIIA elements doped wurtzite CdS", *Solid State Communications*, Volume 187, June 2014, Pages 72-76.

[31] G. ThirumalaRao(a), R. Joyce Stella(a), B. Babu(a), K. Ravindranadh(a), Ch.Venkata Reddy(b), Jaesool Shim(b), R.V.S.S.N.Ravikumar(a), (a) Department of Physics, Acharya Nagarjuna University, Nagarjuna Nagar 522510, A.P., India, (b) School of Mechanical Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Republic of Korea, "Structural, optical and magnetic properties of Mn<sup>2+</sup> doped ZnO-CdS composite nanopowder", *Materials Science and Engineering: B*, Volume 201, November 2015, Pages 72-78.

[32] Yan-Xiao Han, Chuan-Lu Yang, Jun-Sheng Yang, Mei-Shan Wang, Xiao-Guang Ma, School of Physics and Optoelectronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, People's Republic of China, "Effect of doping Fe and Si on

electronic structure and optical Properties of CdS”, *Physica B: Condensed Matter*, Volume 417, 15 May 2013, Pages 17-23.

[33] Jian-Chun Wu†, Jianwei Zheng\*‡, Ping Wu‡, and Rong Xu†, † School of Chemical & Biomedical Engineering, Nanyang Technological University, 62, Nanyang Drive, Singapore, ‡ Institute of High Performance Computing, 1 Fusionopolis Way, #16-16 Connexis, Singapore, “Study of Native Defects and Transition-Metal (Mn, Fe, Co, and Ni) Doping in a Zinc-Blende CdS Photocatalyst by DFT and Hybrid DFT Calculations”, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (13), pp 5675–5682.

[34] S. Fathoor Rabbani, I.B. Shameem Banu, Department of Physics, B.S. Abdur Rahman University, Vandalur, Chennai 600048, India, “Half metallic ferromagnetism in (Mn,Cr) codoped ZnS dilute magnetic semiconductor: First principles calculations”, *Computational Materials Science*, Volume 101, 15 April 2015, Pages 281-286.

[35] Zhu-Hua Yin, Jian-Min Zhang, College of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xian 710119, Shaanxi, PR China, “Structural, electronic and magnetic properties of the (Co, Ni) codoped ZnS: A first-principles study”, *Physics Letters A*, Volume 380, Issue 35, 12 August 2016, Pages 2796-2802.

[36] K. L. Chopra, S. R. Das, *Thin film Sol. Cells*, Plenum Press, New York, (1983).

[37] A. V. Chumak, V. I. Vasyuchka, A. A. Serga and B. Hillebrands, *Magnon spintronics*, *Nature Physics*, 2015.

[38] S. Rajpal, V. Bandyopadhyay, *J.of Nano- Elec.Phy.*,5(3), (2013), 03021-1-3.

[39] M. Idrish Miah, *Generation and detection of spin current in semiconductors: Semiconductor spintronics*, Department of Physics, University of Chittagong, Chittagong, Chittagong 4331, Bangladesh, Science Direct, Elsevier Science, 2015.

[40] Kieron Burke, *The ABC of DFT*, Department of Chemistry, University of California, Irvine, CA 92697 April 10, 2007.

- [41] C.D. Lokhande, Thin solid films, 330(2), (1998), 70 - 75.
- [42] A. I. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodríguez, Víctor Sosa y P. Quintana. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN-Unidad Mérida, Departamento de Física Aplicada, A.P. 73 Cordemex, 97310, Mérida, Yucatán, México, "Películas delgadas de CdS: Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de depósito", Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío, Superficies y Vacío 10, 15-19, Junio 2000.
- [43] Diego Rubi, Junio 2006 "Nuevos Oxidos Metalicos Ferromagneticos", Universidad Autónoma de Barcelona, Departamento de Física, Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, CSIC.
- [44] Eneftali Flores García, Enero 2015, "Estudio comparativo en películas de sulfuro de cobre (CuS), crecidas mediante depósito en baño químico (DBQ) libre de amonio", Centro de investigación en materiales avanzados, S. C. posgrado.
- [45] Aron Josué García Moreno, Mayo 2009. "La Espintronica y su impacto en las Comunicaciones y Electrónica", Escuela Superior de Ingenieria Mecanica y Electrica, Unidad Culhuacan, Instituto Politécnico Nacional.
- [46] A. Quesada, M. A. García, J. L. Costa-Krämer, J. F. Fernández, M. Martín-González, A. Hernando, Temas de Física 2007, "Semiconductores magnéticos diluidos: Materiales para la espintrónica" Revista Española de Física, Universidad de Barcelona.
- [47] Jose Nestor Ximello Quiebras, Junio 2005 "Propiedades de películas delgadas de CdS depositadas por baño químico-sputtering en celdas solares de CdS-CdTe", Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Física y Matematicas.
- [48] José Santos-Cruz, Sandra Andrea Mayén-Hernández, José de Jesús Coronel Hernández, Francisco de Moure-Flores, 2013, "OBTENCIÓN DE SULFUROS METÁLICOS SEMICONDUCTORES POR LA TÉCNICA DE BAÑO QUÍMICO", Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Química, Área de Materiales.
- [49] P. Nair, J. Campos and M.Nair, Semicond. Sci. Technol., 3 (1988), 134.

- [50] Mane R. S. Loknnde C. D. Thin solid films, 304, (1997), 56-60.
- [51] A. Liliana Rivera Sandoval, Antecedentes, Películas delgadas de óxido de zinc y caracterización de sus propiedades, Durango, México: Tesis licenciatura UJED, 2012, p. 6.
- [52] Tristram Chivers, Introduction, A guide to chalcogen-nitrogen chemistry, Singapur: World Scientific publishing, 2005, pp. 2-4.
- [53] B. G. Yacobi, Types of semiconductors, Semiconductors materials an introducción to basic principles, New York, U.S.A: Kluwer academic publishers, 2003, pp. 135-170.
- [54] Milton Ohring, optical properties of thin films, The materials science of thin films, San diego, California, U.S.A.: Academic Press, 1992, pp. 507-524.
- [55] A.F. Wells, Copper, silver and gold, Structural inorganic chemistry, London, U.K.: Oxford university press, 1975, p. 907.
- [56] John W. Anthony, Richard A. Bideaux, Kenneth W. Bladh, and Monte C. Nichols, Elements, sulfides y sulfosalts, Handbook of mineralogy, vol. I, U.S.A.: Mineral Data Publishing, 1990.
- [57] S.S.P. Parkin, Z.G. Li, and D.J. Smith, Appl. Phys. Lett. 58, 2710 (1991).
- [58] Carolyn Gay Munce, Introduction, Chemical bath deposition of copper sulfide thin films, U.S.A.: PhD thesis, Griffith university, 2008, pp. 6-7.
- [59] «Mineral data,» [En línea]. Available: <http://webmineral.com/data/Covellite.shtml>.
- [60] C. Richard Brundle, Charles A. Evans Jr, Shaun Wilson, Structure determination by diffraction and scattering, Encyclopedia of materials characterization, U.S.A: Burrelworth-Heinemann, 1992, pp. 198-212.



[61] C. Richard Brundle, Charles A. Evans Jr, Shaun Wilson, Structure determination by diffraction and scattering, Encyclopedia of materials characterization, U.S.A: Burrelworth-Heinemann, 1992, pp. 198-213.