



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

---

---



**“Crecimiento y caracterización de películas de  $Cd_{1-x}Zn_xS$  depositadas por  
Baño Químico y Ablación Láser”**

**TESIS**

Que para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica**

Presenta:

**Ingeniero César Vázquez Morales**

Directores de tesis:

**Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez**

**Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández**



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 17 horas del día 22 del mes de junio del 2021 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de: E.S.I.Q.I.E. para examinar la tesis titulada:

"Crecimiento y caracterización de películas de Cd, Zn, S depositadas por Baño Químico y Ablación Láser"

del (la) alumno (a):

Apellido Paterno:	VÁZQUEZ	Apellido Materno:	MORALES	Nombre (s):	CÉSAR
-------------------	---------	-------------------	---------	-------------	-------

Número de registro: A 1 9 0 1 1 3

Aspirante del Programa Académico de Posgrado: Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 8 % de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo SI  NO  SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.

#### JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN:

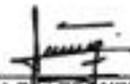
El porcentaje de similitud del documento analizado corresponde principalmente a nombres propios como el del Instituto Politécnico Nacional y de las técnicas de caracterización utilizadas, así como a términos técnicos y científicos de uso común en el campo de investigación.

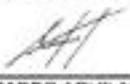
**\*\*Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

Finalmente y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR**  **SUSPENDER**  **NO APROBAR**  la tesis por **UNANIMIDAD**  o **MAYORÍA**  en virtud de los motivos siguientes:

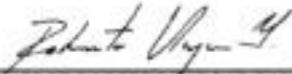
El documento cumple con las características adecuadas de una tesis de grado de Maestría.

#### COMISIÓN REVISORA DE TESIS

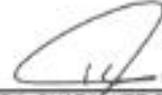
  
DRA. MARÍA DE LOS ANGELES HERNÁNDEZ PÉREZ  
DIRECTOR DE TESIS  
10308-EC-17  
COLEGIADO TITULAR

  
DR. JORGE RICARDO AGUILAR HERNÁNDEZ  
2º DIRECTOR DE TESIS  
(EXTERNO-ESFM)

  
DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA  
12226-EJ-16  
COLEGIADA TITULAR

  
DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA  
10327-EE-14  
COLEGIADO TITULAR

  
DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO  
13531-EF-18  
COLEGIADO TITULAR

  
DRA. GUADALUPE SILVA  
PRESIDENTA DEL COLEGIO DE PROFESORES



*INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL*  
*SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO*

*CARTA CESION DE DERECHOS*

En la Ciudad de México el día 22 del mes junio del año 2021, el que suscribe C. César Vázquez Morales alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica con número de registro A190113, adscrito a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez y del Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández, y cede los derechos del trabajo intitulado "Crecimiento y caracterización de películas de  $Cd_{1-x}Zn_xS$  depositadas por Baño Químico y Ablación Láser", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección Unidad Profesional Adolfo López Mateos, s/n ESIQIE, Edif. 8 3er. Piso SEPI, Col. San Pedro Zacatenco, Alcaldía Gustavo A. Madero C.P. 07738, Tel. (55)57 29 60 00, Ext. 55113/55124 y al Correo Electrónico: cesar092691@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente de este.

  
César Vázquez Morales  
Nombre y firma

## **Agradecimientos**

A la Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez, por su paciencia, apoyo, dedicación, tiempo, enseñanzas, confiar en mí y permitirme trabajar bajo su tutela, pero sobre todo por brindarme su amistad.

Al Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández por su paciencia, dedicación, tiempo y apoyo fundamental para la realización de este proyecto.

Al Dr. Luis Arturo Martínez Ara por brindarme su ayuda en este proyecto.

A mi familia por brindarme el apoyo para la realización de mis objetivos de vida y enseñarme que siempre hay que seguir adelante por más difícil que parezca el camino.

A los compañeros de profesión que me motivaron y apoyaron durante este proyecto.

Al Instituto Politécnico Nacional, a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas y a la Escuela Superior de Física y Matemáticas por facilitarme el uso de instalaciones y equipos para la realización de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por proporcionar los recursos necesarios durante mis estudios de maestría.

# CONTENIDO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE TABLAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>vii</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I. MARCO TEORICO.....</b>	<b>3</b>
1.1. Semiconductores .....	3
1.2. Tipos de semiconductores .....	4
1.3. Aleaciones ternarias de semiconductores.....	6
1.4. Sulfuro de cadmio (CdS).....	6
1.5. Sulfuro de Zinc (ZnS).....	7
1.5. Sulfuro de cadmio y zinc ( $Cd_{1-x}Zn_xS$ ) .....	8
1.6 Depósito por baño químico (CBD) .....	9
1.6.1. Mecanismos de crecimiento en el depósito por baño químico .....	11
1.7 Ablación láser.....	14
<b>CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE.....</b>	<b>18</b>
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>25</b>
3.1. Depósito por Baño Químico (CBD) .....	25
3.2. Síntesis por Ablación Láser (LA).....	28
3.3. Caracterización de las películas.....	29
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS .....</b>	<b>30</b>
4.1. Películas depositadas por baño químico.....	30
4.1.1. Películas de los materiales binarios.....	30
4.1.2. Películas del semiconductor ternario sin uso de citrato de sodio.....	37

4.1.3. Películas del semiconductor ternario empleando citrato de sodio.....	45
4.2 Películas depositadas por ablación láser .....	51
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>63</b>
<b>BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>75</b>

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura No</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1	Diagrama de bandas de los conductores, semiconductores y aislantes.	3
1.2	Semiconductor tipo P.	5
1.3	Semiconductor tipo N.	5
1.4	Estructura zinc blenda.	7
1.5	Estructura wurtzita.	7
1.6	Esquema representativo del depósito por baño químico.	9
1.7	Mecanismo ion por ion.	12
1.8	Mecanismo por aglomerados de hidróxido.	13
1.9	Esquema general del depósito por ablación láser.	14
1.10	Formas de crecimiento de una película.	15
1.11	Interacción Láser-blanco.	16
3.1	Proceso de obtención de películas delgadas por CBD y LA.	25
4.1	Fotografía de la película de composición $x=0$ crecida por CBD.	30
4.2	Fotografía de la película de composición $x=1$ crecida por CBD.	30
4.3	Micrografías a diferentes aumentos de las películas de los materiales binarios.	31
4.4	Difractogramas de las películas de composición $x=0$ y $x=1$ crecidas por CBD.	33
4.5	Espectros de transmitancia de las películas $x=0$ y $x=1$ crecidas por CBD.	35
4.6	Derivada de la densidad óptica.	36
4.7	Micrografías a diferentes aumentos del material ternario a diferentes composiciones nominales.	39

<b>4.8</b>	Difractogramas de las películas del semiconductor Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S crecidas por CBD.	41
<b>4.9</b>	Espectros de transmitancia de las películas de Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S crecidas por CBD.	43
<b>4.10</b>	Micrografías de las películas de Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S crecidas por CBD con citrato de sodio como agente complejante.	47
<b>4.11</b>	Difractogramas de las películas de Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S crecidas por CBD con citrato de sodio como agente complejante.	48
<b>4.12</b>	Espectros de transmitancia de las películas crecidas por CBD del semiconductor ternario con citrato de sodio.	50
<b>4.13</b>	Fotografías de las películas del semiconductor ternario crecidas por LA.	51
<b>4.14</b>	Micrografías de las películas sintetizadas por LA con diferentes valores de x.	52
<b>4.15</b>	Grafica composición nominal vs composición real.	55
<b>4.16</b>	Difractogramas de las películas crecidas por LA.	56
<b>4.17</b>	Gráfica composición (x) vs Tamaño de cristal.	58
<b>4.18</b>	Espectros de transmitancia de las películas crecidas por LA.	59
<b>4.19</b>	Cantos de absorción de las películas sintetizadas por LA.	61
<b>4.20</b>	Variación del Band gap en función de la composición.	62

# LISTA DE TABLAS

<b>Tabla No</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
1.1	Valores de band gap de algunos semiconductores comunes.	4
1.2	Propiedades fisicoquímicas del CdS	7
1.3	Propiedades fisicoquímicas del ZnS	8
3.1	Reactivos usados en la síntesis por CBD	26
3.2	Matriz experimental para la síntesis del material ternario.	27
3.3	Matriz experimental para la síntesis del material ternario empleando citrato de sodio.	27
3.4	Composición de los blancos de ablación.	28
3.5	Parámetros experimentales para la síntesis por ablación láser.	28
4.1	Composiciones químicas de las películas del semiconductor.	37
4.2	Tamaño de cristal de las películas del semiconductor ternario.	42
4.3	Band gap de las películas Cd <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> S de crecidas por CBD.	44
4.4	Porcentajes atómicos de las películas sintetizadas por CBD empleando citrato de sodio.	45
4.5	Tamaño de cristal de las películas crecidas con citrato de sodio.	48
4.6	Band gap de las películas crecidas por CBD empleando citrato de sodio.	50
4.7	Tamaño de partícula de las películas crecidas por LA.	54
4.8	Composición y porcentaje atómico de las películas crecidas por ablación láser.	55

## RESUMEN

Los semiconductores son materiales ampliamente estudiados debido a la gran gama de aplicaciones que tienen. En el presente trabajo se depositaron películas del semiconductor ternario  $Cd_{1-x}Zn_xS$  variando la composición desde  $x=0$  hasta  $x=1$  mediante dos métodos de crecimiento: Depósito por Baño Químico (CBD) y Ablación Láser (LA).

Los depósitos por CBD se realizaron sobre sustratos de vidrio a una temperatura de  $90^{\circ}C$  durante dos horas. Para depositar la película semiconductor de composición  $x=0$ , se emplearon soluciones de  $CdSO_4$  y tiourea como precursoras de iones  $Cd^{2+}$  y  $S^{2-}$ , además, se usó  $NH_4OH$  como agente complejante y como ajustador de pH (entre 10 y 11). Por otro lado, para el depósito de la película semiconductor de composición  $x=1$  se partió de soluciones de  $ZnSO_4$  y tiourea como precursoras de iones  $Zn^{2+}$  y  $S^{2-}$  y, además, se utilizó una solución de citrato de sodio [ $Na_3C_6H_5O_7$ ] como agente complejante.

Para la obtención del compuesto semiconductor ternario se realizaron dos series experimentales; para la primera se empleó  $NH_4OH$  como agente complejante para los dos precursores metálicos. Para la segunda serie se utilizó citrato de sodio como complejante para el precursor de zinc, mientras que la solución precursora de cadmio se complejó con  $NH_4OH$ . Las cantidades de  $CdSO_4$  y  $ZnSO_4$  en el baño fueron modificadas para obtener valores de  $x$  intermedios entre 0 y 1.

Para el depósito por Ablación Láser, los blancos se prepararon mediante el prensado de las cantidades determinadas de polvos de  $CdS$  y  $ZnS$ ; se prepararon blancos para concentraciones  $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$  y 1. Los blancos fueron colocados dentro de la cámara del equipo de ablación para enseguida hacer vacío y ser ablacionados con un láser Nd:YAG de longitud de onda de 1064 nm. Las películas fueron crecidas sobre sustratos de vidrio por un tiempo de 20 minutos a una temperatura de sustrato de  $400^{\circ}C$ .

Posterior al crecimiento tanto por CBD como por LA, todas las películas fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de energía dispersiva (EDS) y espectroscopia UV-Vis.

Los resultados muestran que las películas depositadas por CBD sin la presencia de citrato de sodio están conformadas por aglomerados semiesféricos de partículas entre 30 y 200 nm mientras que, las películas crecidas en presencia de citrato de sodio presentan aglomerados de partículas con forma de “gusano”. Los resultados de DRX indican que las películas de los materiales binarios exhiben una mezcla de estructuras cristalinas cúbica y hexagonal, sin embargo, las películas del material ternario presentan la fase hexagonal. Para composiciones nominales (en el baño) mayores a  $x=0.5$ , y sin la presencia de citrato de sodio en el baño, las películas semiconductoras depositadas fueron ZnO. Los valores del ancho de banda prohibida o band gap ( $E_g$ ) de las películas crecidas sin citrato de sodio aumenta ligeramente de 2.44 a 2.56 eV. En el caso de las muestras crecidas en presencia de citrato sodio el valor del ancho de banda prohibida se mantiene alrededor de 2.55 eV.

Las muestras depositadas por LA están conformadas por partículas esféricas y planas. La estructura cristalina encontrada para todas las composiciones es la hexagonal tipo wurtzita. El canto de absorción de las películas muestra un claro corrimiento hacia menores longitudes de onda en función del valor de la composición “x” así, el valor del ancho de banda prohibida incrementa desde 2.42 hasta 3.53 eV.

## ABSTRACT

Semiconductor materials are widely studied because of the large range of applications they have. In this work, thin films of ternary semiconductor  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  were deposited varying the composition from  $x=0$  to  $x=1$  by two different methods: Chemical Bath Deposition (CBD) and Laser Ablation (LA).

Glass substrates were used to deposit the films by CBD, deposition was carried out at a temperature of  $90^\circ\text{C}$  for two hours. Solutions of  $\text{CdSO}_4$  and thiourea were used as precursors of  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{S}^{2-}$  ions, for the deposition of the film with composition  $x=0$ , moreover,  $\text{NH}_4\text{OH}$  was used as a complexing agent and pH adjuster (between 10 and 11). On the other hand,  $\text{ZnSO}_4$  and thiourea were used as precursors of  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{S}^{2-}$  ions to deposit the film with composition  $x=1$ , besides, a solution of sodium citrate  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$  was utilized as a complexing agent.

In order to obtain the ternary semiconducting compounds by CBD, two experimental batches were carried out; for the first one  $\text{NH}_4\text{OH}$  was used as a complexing agent for both metal precursors. For the second series, sodium citrate was used as a complexing agent for zinc precursor, and cadmium solution precursor was complexed with  $\text{NH}_4\text{OH}$ . The bath conditions were modified to obtain values of  $x$  between 0 and 1.

Concerning Laser Ablation deposition, the targets were prepared by pressing suitable amounts of  $\text{CdS}$  and  $\text{ZnS}$  powders. The targets were prepared for compositions  $x=0$ , 0.25, 0.5, 0.75 and 1, they were placed inside the growth chamber of the ablation system which was evacuated immediately up to  $10^{-6}$  Torr to be ablated by using the 1064 nm line of the Nd:YAG laser. The semiconducting films were deposited on glass substrates during 20 minutes at a substrate temperature of  $400^\circ\text{C}$ .

All samples were characterized by X-Ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) and UV-Vis Spectroscopy.

The experimental results show that the semiconducting films deposited by CBD, without the presence of sodium citrate, are composed of hemispherical agglomerates of particles whereas the semiconducting films grown with the presence of sodium

citrate display agglomerates of worm-like particles. The XRD results indicate that the binary semiconducting films have a mixture of cubic and hexagonal crystal structures, however, the ternary semiconducting compounds show the hexagonal phase. For nominal compositions (into the bath) higher than  $x=0.5$ , and without sodium citrate the grown material was ZnO. The bandgap values of the films grown without sodium citrate slightly increase from 2.44 to 2.56 eV while, for the samples grown in the presence of sodium citrate the bandgap value remains around 2.55 eV.

All samples grown by LA are conformed by flat and circular particles. The crystalline structure of all these semiconducting films is hexagonal-wurtzite. The absorption edge of the films shows a strong blue-shift as  $x$  increases then, the bandgap value increases from 2.42 to 3.53 eV.

# INTRODUCCIÓN

El desarrollo, la optimización de propiedades y las aplicaciones de nuevos de materiales es de suma importancia para la innovación tecnológica, por lo cual la investigación sobre estos es relevante para la creación de nuevos dispositivos. En este contexto los semiconductores juegan un rol importante ya que estos están presentes en diversos dispositivos de uso común como pantallas, dispositivos móviles, emisores de luz, etc, los cuales continuamente están en evolución.

Los semiconductores II-VI han estado en constante investigación debido a sus propiedades ópticas y eléctricas [1-2]. En la literatura se pueden encontrar ejemplos de estos materiales, tales como el CdSe, CdTe, ZnS y CdS, entre otros [3-5].

El CdS es un semiconductor muy estudiado primordialmente por su aplicación en celdas solares como material ventana o en heterouniones [1-2]. Este material presenta ciertas desventajas ya que absorbe parte de la luz solar y disminuye la corriente de corto circuito de la celda solar; la cual es la máxima corriente que se puede extraer de la celda. Para mejorar estos inconvenientes se han investigado otras opciones como el uso de bicapas; las cuales son combinaciones de capas de CdS, con otro material libre de Cd. Entre los compuestos investigados para la fabricación de bicapas está el ZnS el cual, debido a su abundancia y baja toxicidad, es un material prometedor para su uso en celdas solares. Por otro lado, también está la alternativa de sintetizar el compuesto ternario  $Cd_xZn_{1-x}S$  para ser empleado como material ventana ya que el valor de su band gap puede modularse en función de la composición  $x$  [6] variando entre 2.42 eV (CdS) y 3.6 eV (ZnS).

Este material ternario ha sido sintetizado por métodos químicos y físicos como depósito en baño químico (CBD) [7-8], evaporación térmica al vacío [9], reacción de sulfurización [10] y por depósito ablación láser [11-12]. Cabe mencionar que en literatura no existe mucha información acerca del depósito de este material mediante ablación láser.

Por lo anterior, el objetivo general de este trabajo fue sintetizar películas delgadas de  $Cd_xZn_{1-x}S$  mediante las técnicas de Depósito por Baño Químico y Ablación Láser y

analizar las propiedades que se obtienen con cada técnica. Para lo cual, se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Obtener películas de composiciones  $x$  desde 0 hasta 1, variando la composición del Baño Químico y de los blancos de ablación.
- Determinar el efecto que tiene la composición en las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de las películas.
- Comparar las propiedades de las películas obtenidas por Depósito en Baño Químico y Ablación Láser.

# CAPÍTULO I. MARCO TEORICO

## 1.1. Semiconductores

Los semiconductores pueden, o no, conducir la electricidad dependiendo de diferentes factores, como la temperatura, dopaje o campos eléctricos. Estos materiales poseen una resistividad eléctrica entre  $10^{-6} \Omega\text{-cm}$  y  $10^{18} \Omega\text{-cm}$ , los cuales son valores correspondientes a las resistividades eléctricas de los materiales conductores y aislantes respectivamente [13]. Por otro lado, también se pueden clasificar los semiconductores por la separación que hay entre su banda de conducción y de valencia como se ilustra en la **Figura 1.1**.

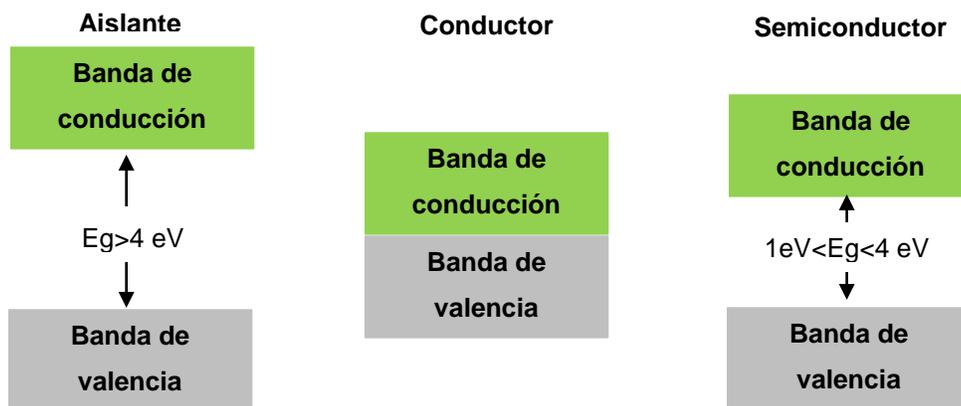


Figura 1.1. Diagrama de bandas de los conductores, semiconductores y aislantes.

Los aislantes tienen su banda de conducción y de valencia ampliamente separadas por un espacio llamado banda de prohibida o band gap; el cual representa la energía necesaria para que los electrones de la banda de valencia puedan pasar a la banda de conducción, por lo regular, los aislantes poseen un valor de band gap superior a 5 eV, por lo que se requeriría una enorme cantidad de energía para que se diera la conducción eléctrica en estos materiales. Mientras que, los conductores tienen su banda de conducción y valencia superpuestas o traslapadas. A su vez, los semiconductores también presentan separación en su banda de conducción y de valencia, sin embargo, la separación es mucho menor que la que presentan los aislantes. El valor del band gap para los semiconductores varía dependiendo del

material. La **Tabla 1.1** muestra valores de la banda prohibida para algunos materiales [3,14].

**Tabla 1.1. Valores de band gap de algunos semiconductores comunes.**

<b>Material</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
<b>ZnO</b>	<b>3.2</b>
<b>ZnS</b>	<b>3.8</b>
<b>Silicio</b>	<b>1.12</b>
<b>Germanio</b>	<b>0.67</b>
<b>CdS</b>	<b>2.42</b>
<b>CdTe</b>	<b>1.44</b>
<b>AgCl</b>	<b>3.2</b>
<b>CdSe</b>	<b>1.74</b>
<b>GaAs</b>	<b>1.43</b>

## **1.2. Tipos de semiconductores**

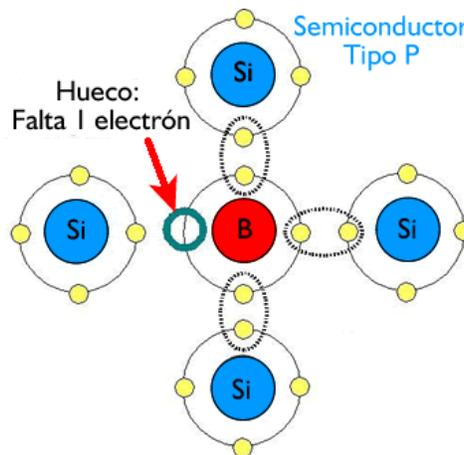
Los semiconductores se clasifican en dos categorías:

- Semiconductores intrínsecos
- Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores intrínsecos no contienen impurezas de algún otro elemento, por lo que el número de electrones ( $n$ ) en la banda de conducción coincide con el número de huecos ( $p$ ) en la banda de valencia, es decir,  $n=p$ . El número de electrones o huecos es llamado concentración de portadores de carga intrínsecos [15]. Algunos ejemplos típicos de estos semiconductores son Si, Ge y GaAs.

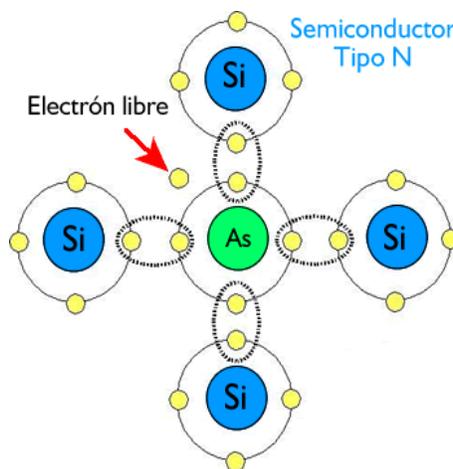
Por otro lado, los semiconductores extrínsecos son aquellos materiales a los cuales se les añade, intencionalmente, cierta cantidad de impurezas. Estas impurezas son llamadas “dopantes” [15]. Dependiendo del tipo de impureza añadida al semiconductor, se pueden tener dos tipos:

- *Semiconductores tipo P*: Estos tipos de semiconductores resultan del dopaje con elementos que son aceptores de electrones. En el caso del Si, su dopaje con elementos del grupo III de la tabla periódica lo convierten en un semiconductor tipo p. Estas impurezas, que tienen 3 electrones de valencia, forman 3 enlaces covalentes dejando un electrón sin enlazarse dejando un hueco como se observa en la **Figura 1.2**. Por lo tanto, los portadores mayoritarios en estos materiales son huecos.



**Figura 1.2. Semiconductor tipo P.**

- *Semiconductores tipo N*: este tipo de semiconductores tienen un exceso de electrones. Así, por ejemplo, si se agregan impurezas de antimonio (5 electrones de valencia) a una red de silicio, se formarán cuatro enlaces covalentes y se quedará un electrón sin enlazarse, el cual queda libre para ser donado. En la **Figura 1.3** se esquematiza este tipo de materiales.



**Figura 1.3. Semiconductor tipo N.**

### 1.3. Aleaciones ternarias de semiconductores

Un compuesto se forma a partir de una de una reacción química, mientras que, una aleación está formada a partir de una mezcla física de dos o más sustancias. Las aleaciones ternarias de semiconductores a veces son llamadas como aleaciones pseudobinarias y se forman cuando se combinan dos compuestos binarios. Es decir, con los compuestos con anión común AC y BC se producirá una aleación  $A_{1-x}B_xC$ , donde x representa la fracción de átomos B [16]. Un ejemplo de esto es el  $Al_{1-x}Ga_xAs$ , el cual es una aleación constituida de AlAs y GaAs con una relación molar de x:(1-x) [17].  $A_{1-x}B_xC$  representa una aleación de catión sustituido. Similarmente  $AC_{1-y}D_y$  representan una aleación de anión sustituido [16]. Algunos ejemplos de estos materiales son  $Cd_{1-x}Zn_xS$ ,  $Zn_{1-x}Cd_xSe$ ,  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ,  $CdS_ySe_{y-1}$  entre otros [9,18,[19].

Las aleaciones de semiconductores tienen una gran flexibilidad por el modulado de band gap y parámetro de red. Estos factores influyen para que estos materiales sean utilizados en sistemas semiconductores con propiedades ópticas, eléctricas y otras propiedades físicas bien definidas [16].

### 1.4. Sulfuro de cadmio (CdS)

El sulfuro de cadmio es un compuesto calcogenuro de fórmula CdS, el cual presenta un color amarillo. Puede encontrarse en la naturaleza en dos tipos de mineral, en hawleyita; el cual presenta una estructura cristalina cúbica (**Figura 1.14**), y, en mineral de greenockita; el cual presenta una estructura hexagonal wurtzita (**Figura 1.15**). La aplicación general de este material es como pigmento; es obtenido mediante la precipitación del polvo de CdS, posteriormente, el precipitado es lavado, secado y calcinado en una atmosfera no oxidante. Algunas de sus propiedades se muestran en la **Tabla 1.2**. Además del uso como pigmento, este material es ampliamente utilizado como material ventana en celdas solares [1,2], en dispositivos fotovoltaicos, transistores [20], diodos de emisión de luz [21] etc.

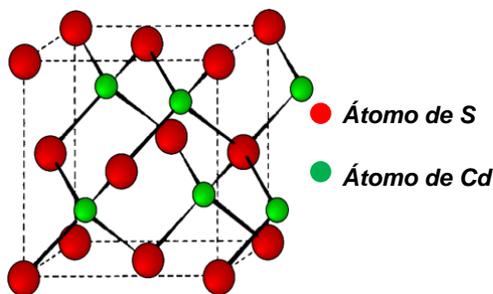


Figura 1.4. Estructura zinc blenda.

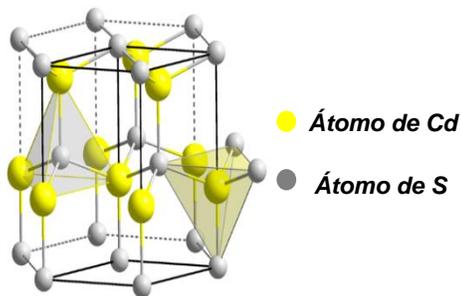


Figura 1.5. Estructura wurtzita.

Tabla 1.2. Propiedades fisicoquímicas del CdS.

<b>Entalpía de formación <math>\Delta H_f@298K</math></b>	-144 kJ	
<b>Densidad</b>	4.82 g/cm <sup>3</sup>	
<b>Estructura</b>	Cúbica/Hexagonal	
<b>Constante de red (A)</b>	Hexagonal a=4.136 c=6.713	Cúbica a=5.82
<b>Banda prohibida (<math>E_g</math>)</b>	2.42 eV	
<b>Peso molecular</b>	144.46 g/mol	
<b>Temperatura de fusión</b>	980°C	
<b>Capacidad calorífica molar <math>C_p</math></b>	13.2 (cal/K mol)	
<b>Constante de solubilidad (<math>K_{ps}</math>)</b>	<b><math>10^{-28}</math></b>	

El CdS se puede obtener en forma de película delgada mediante diferentes técnicas, tales como rocío pirolítico [22], SILAR [23], electrodeposición [24], depósito por pulso laser [25] y depósito por baño químico [4].

### 1.5. Sulfuro de Zinc (ZnS)

Al igual que el sulfuro de cadmio, el sulfuro de zinc es un compuesto calcogenuro cuya fórmula química es ZnS, este compuesto que puede encontrarse en la naturaleza en forma de mineral llamado esfalerita (de estructura cristalina cúbica) y wurtzita (de estructura cristalina hexagonal). Así como el CdS, el ZnS es empleado comúnmente como pigmento para pinturas y plásticos; el Litopón es un pigmento ampliamente

usado para pinturas de bajo brillo, el cual es una mezcla de ZnS y sulfuro de bario [26]. Por otro lado, también es un semiconductor binario de la familia II-VI que puede ser usado en diferentes aplicaciones como en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos [27], en celdas solares [28], en diodos [29], entre otras. Este material también puede ser sintetizado en forma de película delgada mediante depósito en baño químico [5,20], rocío pirolítico [30], SILAR [31], evaporación térmica [31] y depósito por pulso láser [32], etc. Algunas propiedades fisicoquímicas de este material se muestran en la **Tabla 1.3**.

**Tabla 1.3. Propiedades fisicoquímicas del ZnS.**

<b>Estructura cristalina</b>	<b>Cúbica/Hexagonal</b>	
<b>Constante de red (A)</b>	Hexagonal a=2.33 A c= 3.79 A	Cúbica a=5.406 A
<b>Banda prohibida (E<sub>g</sub>)</b>	3.6 eV	
<b>Densidad</b>	4.1 g/cm <sup>3</sup>	
<b>Peso molecular</b>	97.47 g/mol	
<b>Temperatura de fusión</b>	1700-1900 °C	
<b>Constante de solubilidad (K<sub>ps</sub>)</b>	<b>3x10<sup>-25</sup></b>	

### 1.5. Sulfuro de cadmio y zinc (Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S)

Las “aleaciones” de semiconductores pueden obtenerse mediante la combinación de dos o más elementos por diferentes métodos [9,18,19].

Mediante la ingeniería de band gap pueden obtenerse nuevos semiconductores mediante el cambio o modulación de sus constituyentes. Dado los diferentes tamaños de radio iónico entre el Cd<sup>2+</sup> (0.97 Å) y del Zn<sup>2+</sup> (0.74 Å), el band gap del CdZnS puede modificarse y estar en un intervalo entre 2.42 eV (CdS) y 3.6 eV (ZnS) cubriendo así una parte del intervalo de la región visible hasta el ultravioleta, lo cual lo hace un material candidato para ser usado en celdas solares como material ventana [6]. Por otro lado, la incorporación del Zn<sup>2+</sup> en el CdS provoca que la banda de conducción del

CdS sea más negativa debido a los potenciales de banda plana importantes para aplicaciones en fotocátalisis impulsada por luz [33].

Este material ha sido sintetizado en forma de película delgada por diversos métodos [6-8] así como también en QD's (quantum dots) [33-35]. Es usado en la elaboración de diodos y dispositivos optoelectrónicos [36,37], también para su aplicación en celdas solares [6,38] y como fotocatalizador [10,39].

## 1.6 Depósito por baño químico (CBD)

En general, el depósito por baño químico consiste en la inmersión de un sustrato en una solución, en la cual se tienen los reactivos adecuados del material que se desea depositar. La reacción heterogénea de los reactivos en la superficie del sustrato da lugar a la formación de la película. En la **Figura 1.6** se visualiza de manera más general este método de depósito.

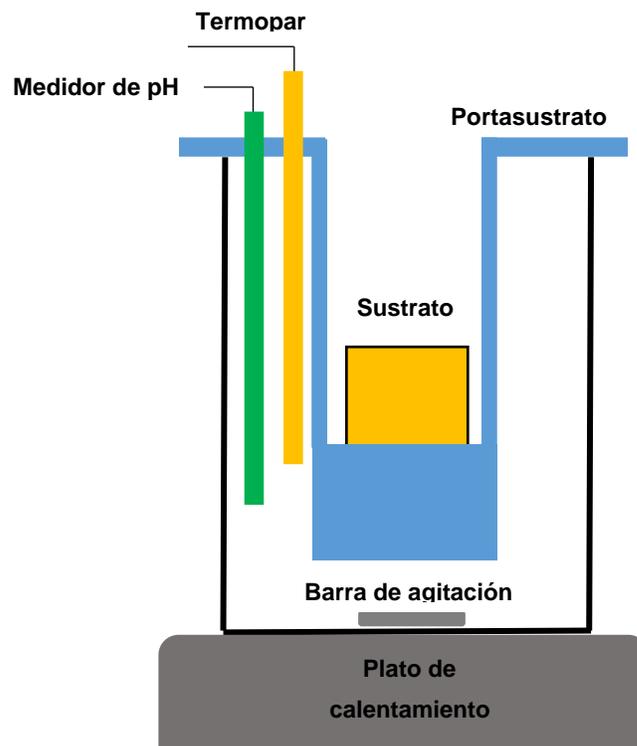


Figura 1.6. Esquema representativo del depósito por baño químico.

Es de importancia considerar los siguientes parámetros en el depósito:

- Tipo de precursor: homogeneidad de la película

- pH: control en la morfología final.
- Temperatura: control en la cinética de crecimiento del material.
- Tiempo: control en el espesor de la película
- Composición del baño: control sobre la composición final en la película del material.

Por medio de esta técnica se han depositado diferentes materiales, tales como ZnS, CdS, CdSe, CdTe y ZnO entre otros [40]. También materiales ternarios como CdZnS, CdSSe y PbSSe entre otros [10,19,41] han sido sintetizados por esta técnica.

Para que un material pueda ser depositado por este método, se deben cumplir cuatro requerimientos [42]:

- El compuesto se puede obtener por precipitación simple. Esto es, la formación del compuesto estequiométrico por reacción iónica es espontánea.
- El compuesto debe ser altamente insoluble en la solución (solución acuosa en la mayoría de los casos)
- El compuesto debe de ser químicamente estable.
- Si la reacción es del tipo de descomposición compleja, la descomposición del complejo metálico debe ser relativamente lenta.

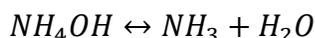
La mayoría de los depósitos por baño químico, son llevados a cabo en medios alcalinos, por lo cual, se emplean agentes complejantes, los cuales ayudan a evitar la precipitación de hidróxidos metálicos y, a su vez, evitan una precipitación rápida del material deseado [42]. El agente complejante mayormente reportado es el  $\text{NH}_4\text{OH}$ , aunque también, existen algunos autores [43-45] que han reportado el uso de citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) como agente complejante. Dos mecanismos de reacción propuestos son ejemplificados a continuación, para la obtención de películas de CdS y ZnS.

### Crecimiento de CdS

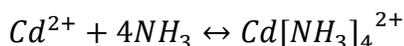
#### **\*Hidrolisis de CdSO<sub>4</sub>**



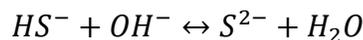
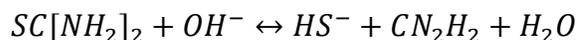
#### **\*Hidrolisis del NH<sub>4</sub>OH**



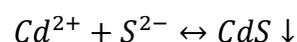
#### **\*Formación del complejo amoniacal**



#### **\*Hidrolisis de la tiourea**

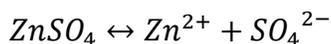


#### **\*Formación de CdS**

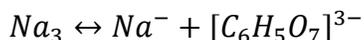


### Crecimiento de ZnS

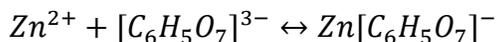
#### **\*Hidrolisis de ZnSO<sub>4</sub>**



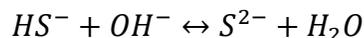
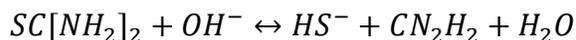
#### **\*Hidrolisis del Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>**



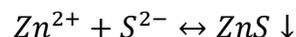
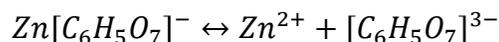
#### **\*Formación del complejo citral**



#### **\*Hidrolisis de la tiourea**



#### **\*Formación de ZnS**



## **1.6.1. Mecanismos de crecimiento**

En el depósito por baño químico existen dos tipos de crecimiento, por los cuales, la formación de la película se realiza en la superficie del sustrato. Cabe mencionar que, los mecanismos de crecimiento son completamente distintos a los mecanismos de reacción mencionados antes.

### **Mecanismo ion por ion**

Es el mecanismo, que se asume, ocurre en general en el depósito por baño químico, y ocurre mediante reacciones iónicas secuenciales. En la **Figura 1.7** se pueden

observar las etapas que ocurren cuando se presenta este proceso en el depósito de CdS.

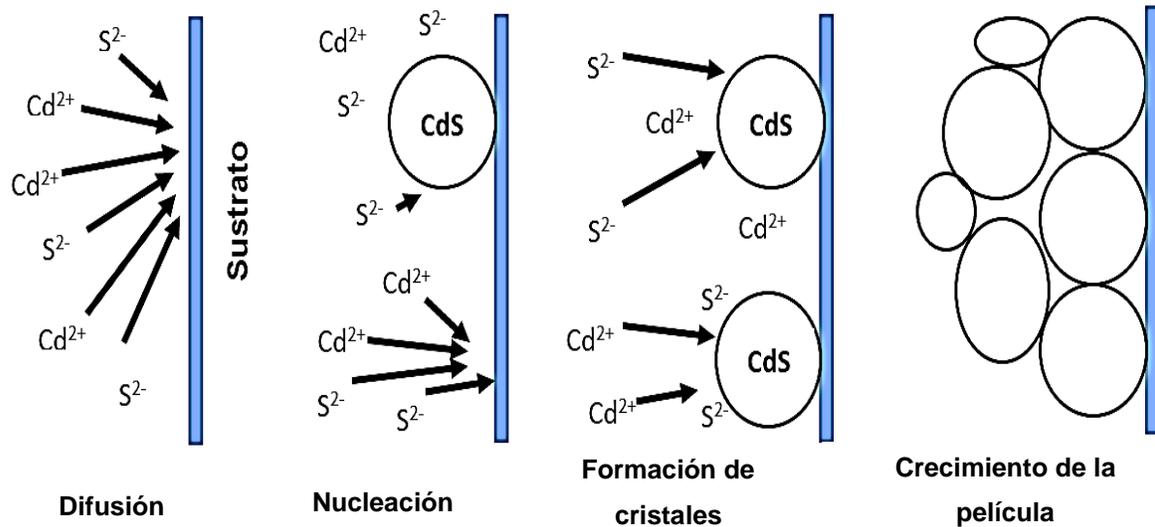


Figura 1.7. Mecanismo ion por ion.

Se puede observar que primero ocurre una difusión de los iones  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{S}^{-2}$  hacia la superficie del sustrato. Posteriormente, estos iones reaccionan para dar paso a los primeros núcleos de CdS, continuando con la adsorción de los iones  $\text{Cd}^{+2}$  y  $\text{S}^{-2}$  hasta la formación un cristal de CdS. Los cristales en crecimiento se adhieren por fuerzas de Vander Waals formando una capa sobre la superficie del sustrato [42].

### Mecanismo de crecimiento por aglomerados de hidróxido

Por otro lado, algunos autores han mencionado que el depósito por baño químico ocurre por un mecanismo distinto al de ion por ion [46-47], en el cual se forman aglomerados de hidróxidos. Estos aglomerados se forman por la ausencia o baja concentración de agente complejante, dando lugar a la precipitación del catión en forma de hidróxido. Posteriormente, partir de esos aglomerados se obtiene el material que se va a depositar. En la **Figura 1.8** se muestra un esquema de dicho mecanismo

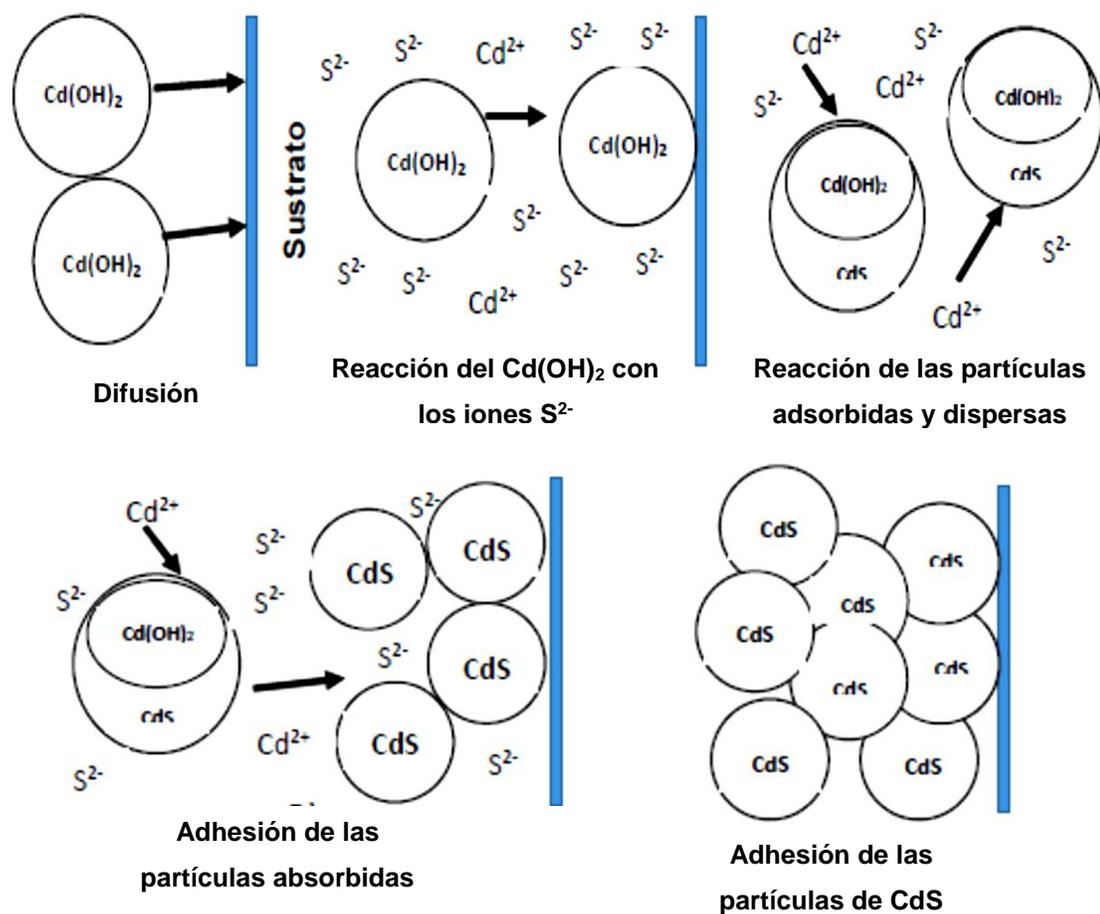
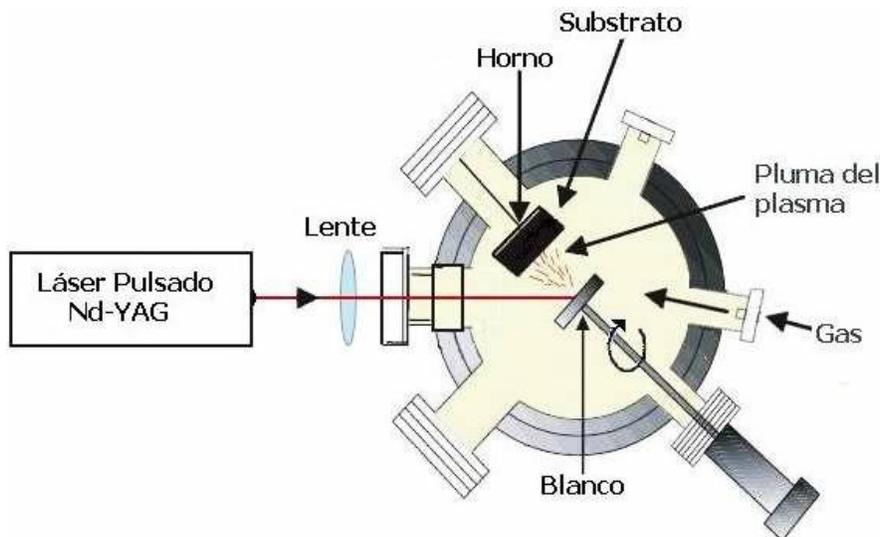


Figura 1.8. Mecanismo por aglomerados de hidróxido.

Partiendo del ejemplo del crecimiento del CdS, se observa que las partículas formadas de Cd(OH)<sub>2</sub> difunden en la superficie del sustrato, después, estas partículas comienzan a reaccionar con los iones S<sup>2-</sup>, provocando un cambio de iones OH<sup>-</sup> por S<sup>2-</sup>, esta reacción continua hacia el interior de la partícula. Esta reacción ocurre en las partículas difundidas en el sustrato y las que están dispersas hasta que el Cd(OH)<sub>2</sub> se transforme en CdS. Una vez formadas las partículas de CdS, estas se empiezan a adherir en el sustrato [42].

## 1.7 Ablación láser

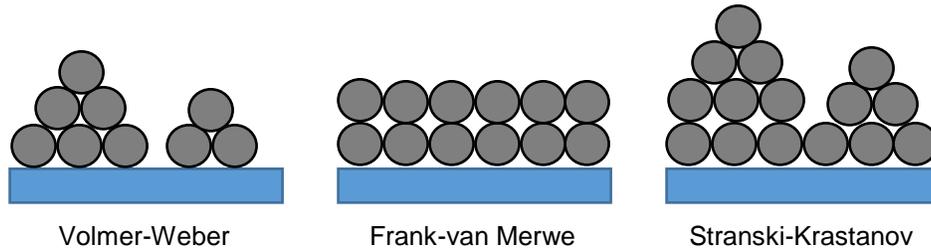
Esta técnica consiste en la incidencia de un haz sobre un blanco; la radiación del láser es absorbida por la superficie sólida del blanco provocando la vaporización del material. Una serie de componentes ópticos son empleados para enfocar el haz sobre el blanco. El evaporado formará una pluma, la cual consiste en una mezcla de especies como iones, moléculas, átomos, electrones y micropartículas sólidas; esta pluma es altamente energética, se expande en el vacío y se deposita en la superficie del sustrato donde suceden procesos de condensación, nucleación y crecimiento que dan lugar a la formación de la película. En la **Figura 1.9** se puede observar el esquema que ilustra en general el dispositivo y el proceso de este método de depósito.



**Figura 1.9.** Esquema general del depósito por ablación láser.

El depósito de películas puede ser llevado a cabo en atmósfera reactiva y también puede ser operado en conjunto con otras fuentes de vaporización. Por otro lado, la temperatura del sustrato también influye en las propiedades del depósito, debido a que este parámetro determina el crecimiento inicial de la película, así como también el subsecuente espesor de esta. El crecimiento de la película puede darse por tres maneras distintas, crecimiento en Islas (Volmer-Weber); el cual se da cuando la energía cohesiva de los átomos de la película es mayor que el enlace cohesivo entre la película y el sustrato, resultando en una película rugosa, por otro lado, el crecimiento capa por capa (Frank-van der Merwe); el cual se presenta cuando la energía cohesiva

entre la película y el sustrato es mayor que la energía cohesiva de los átomos de la película llevando a un crecimiento epitaxial de la película por formación de monocapas. Finalmente, el crecimiento por mezcla (Stranski-Krastanov) consiste en una mezcla entre crecimiento capa por capa e islas [48]. Estos modelos son ilustrados en la **Figura 1.10**.

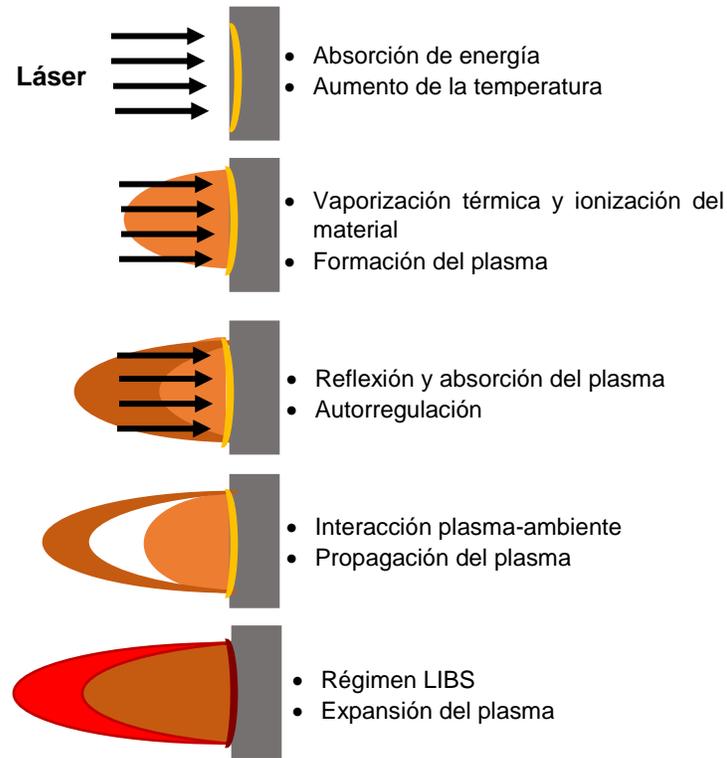


**Figura 1.10. Formas de crecimiento de una película.**

Para el depósito por ablación láser existen tres interacciones fundamentales [49], las cuales son la interacción del láser con el material, la interacción de la pluma con la atmósfera de la cámara y la interacción entre la pluma y la superficie del sustrato.

1) La interacción del láser con el material. El mecanismo que lleva a la ablación del material dependerá de las características del láser, también, va a depender de las propiedades topológicas y termodinámicas del blanco[48]. Los cuatro factores fundamentales que rigen la interacción entre el haz y el material son [49]:

- La longitud de onda del haz.
- La energía por unidad de área; esta es denominada como densidad de energía o fluencia.
- La energía que incidente sobre la superficie del blanco, la cual proviene del haz, por unidad de tiempo se denomina flujo o potencia.
- El tiempo de interacción, el cual incluye el tiempo de duración del pulso por el número total de pulsos.



**Figura 1.11. Interacción Láser-blanco.**

## 2) Interacción de la pluma con el gas de la cámara.

Una vez que las partículas son expulsadas de la superficie del blanco estas forman la pluma de ablación. Las partículas interactúan, de una forma elástica, unas con otras con las partículas del gas durante el proceso de propagación.

Mientras la pluma se propaga y expande, la densidad de partícula disminuye y, debido a la presión del gas, las interacciones entre las partículas de la pluma y del gas se hacen más dominantes. Estas interacciones contribuyen a la expansión de la pluma. También, existe una interacción eléctrica entre las partículas ionizadas, pero, en muchos de los casos las partículas ionizadas representan menos del 5% de las partículas por lo que estas interacciones son usualmente despreciadas.

Durante la propagación de la pluma, no todas las partículas interactúan de manera elástica, lo que podría afectar en la distribución del tamaño de partícula y, también, en

la composición química. Por lo que, una interacción no elástica podría llevar a la formación de aglomerados [50].

### 3) Interacción de la pluma con la superficie del sustrato.

Durante la interacción de las partículas con la superficie del sustrato, algunas pueden ser reflejadas y algunas están siendo depositadas. Mientras más partículas son depositadas, una película se forma gradualmente. La cantidad de material depositado dependerá de la superficie del sustrato y de los parámetros de incidencia de las partículas. Existen muchas maneras de aumentar la probabilidad de adhesión de partícula, así como también la movilidad de la partícula sobre la superficie de la superficie (control en la temperatura de sustrato) [50].

## CAPÍTULO II. ESTADO DEL ARTE

El CdS, ZnS y  $Cd_xZn_{1-x}S$  han sido sintetizadas por diferentes técnicas. A continuación, se exponen algunos trabajos de investigación en los que se reportan las propiedades obtenidas por cada método de depósito.

Beggas y sus colaboradores [4] depositaron películas delgadas de CdS sobre sustratos de vidrio por depósito en baño químico. Como precursor de iones Cd emplearon  $CdCO_3$ , tiourea como fuente de iones S y como agente complejante hidróxido de amonio. Ellos depositaron las películas a una temperatura de  $55^\circ C$  a dos tiempos de depósito, 45 y 90 minutos. Obtuvieron películas con estructura cristalina hexagonal, con picos de difracción de los planos (100), (002) y (101) teniendo una orientación preferencial hacia el plano (002) para la muestra depositada a 90 minutos, mientras que para la muestra crecida a 45 minutos únicamente presentan el pico asignado al plano (002). Registraron valores de band gap de 2.46 eV y 2.42 eV para las películas crecidas a 45 y 90 minutos respectivamente.

Por otro lado, Hiie y sus colaboradores [22] crecieron películas delgadas de CdS mediante rocío pirolítico y depósito en baño químico usando como sustrato vidrio comercial e ITO. Para la síntesis por baño químico establecieron una temperatura de depósito de  $85^\circ C$  y emplearon  $CdCl_2$  y tiourea como fuentes precursoras de los iones Cd y S respectivamente, además, emplearon una relación Cd/S de 1:2, un pH en el baño de 10 y  $NH_4OH$  como agente complejante. Mientras, para la síntesis por rocío pirolítico emplearon una relación de 1:1 y 1:2 para temperaturas de depósito de  $400$  y  $420^\circ C$  respectivamente. Las películas tuvieron un tratamiento térmico posterior a  $450^\circ C$  durante 5 minutos. Registraron un valor de band gap de 2.51 eV para la película obtenida mediante CBD antes de ser tratada térmicamente y de 2.42 eV después de ser tratada, mientras que, para la película crecida por rocío registraron un valor de band gap de 2.46 eV antes y después del tratamiento. Las películas más gruesas reportadas fueron las crecidas por rocío pirolítico.

Así como han sido depositadas películas de CdS por CBD, películas de ZnS también han sido depositadas por esta técnica. Luque y sus colaboradores [5] depositaron

películas delgadas de ZnS sobre sustratos de SiO<sub>2</sub> mediante CBD durante 90 minutos a 80°C. Emplearon acetato de zinc y tiourea como fuentes precursoras de Zn y S respectivamente, y citrato de sodio como agente complejante. El pH fue variado desde 10 hasta 10.75. Obtuvieron películas no muy homogéneas y conformadas por aglomerados, excepto en la película depositada a un pH de 10.5. Registraron valores del band gap de sus películas de 3.68 a 3.73 eV.

El estudio de las variables de depósito de películas de ZnS crecidas por CBD también ha sido investigado. Wei-Long Wu y colaboradores [44] sintetizaron películas de ZnS mediante CBD variando las concentraciones de las soluciones precursoras (ZnSO<sub>4</sub> y tiourea), la concentración del agente complejante (citrato de sodio), el pH (de 10 a 12), la temperatura de depósito (de 70 a 85°) y el tiempo de depósito. Reportaron que al ser empleada una relación molar 1:2 de ZnSO<sub>4</sub>/tiourea el porcentaje atómico de Zn y S es casi 50%-50%. Por otro lado, cuando ajustaron el pH a un valor de 11 obtienen películas con porcentajes del 50% tanto de Zn y S. También, al depositar a temperaturas mayores de 75°C y a tiempos de depósito de 20 a 80 minutos registran películas con mayores espesores, siendo la serie de películas sintetizadas a 85°C las más gruesas de todas. Cuando modifican la concentración de citrato de sodio, las películas exhiben una relación inversa con respecto al espesor, registrando un espesor de 400 nm cuando emplean una concentración de 0.02 M de citrato de sodio y un espesor de 211 nm cuando emplean una concentración de 0.11 M. Finalmente, al modificar la concentración de ZnSO<sub>4</sub> registran un aumento en el espesor conforme la concentración del precursor aumenta.

Por su parte, Limei Zhou y sus colaboradores [51] depositaron películas de ZnS por CBD sobre sustratos de vidrio empleando soluciones de ZnSO<sub>4</sub> y tiourea como precursores de Zn y S respectivamente, NH<sub>4</sub>OH como agente complejante. Ellos depositaron a una temperatura de 80°C, variando el tiempo de depósito, de 1 hasta 3 horas. Ellos reportaron películas conformadas de partículas esféricas, las cuales incrementan de tamaño conforme depositan a mayores temperaturas, así como también, un aumento del espesor. Además, reportan que las películas presentan un comportamiento amorfo. También, reportan una disminución en el valor del band gap

de 3.9 a 3.72 eV conforme el tiempo de depósito incrementa; esta disminución la atribuyen al efecto del confinamiento cuántico de los nanocristales de ZnS.

La obtención del semiconductor ternario mediante CBD ha sido estudiada bajo diferentes parámetros de depósito. Alaa. A [52] sintetizó películas del material ternario de composición  $\text{Cd}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{S}$  dopadas con cobre mediante CBD. El porcentaje de dopaje fue desde 0 hasta 5%. Las películas fueron crecidas en sobre sustratos de vidrio. Él empleo soluciones de  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ ,  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{ZnCl}_2$  como precursoras de iones metálicos, mientras que, el precursor de iones S fue una solución de tiourea. El pH del baño fue ajustado a 10 con una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , esta misma solución fue usada como agente complejante de las sales de cadmio y zinc. El depósito fue llevado a cabo a  $80^\circ\text{C}$  durante 120 minutos. Él reportó que todas las películas tienen una fase hexagonal, registrando tamaños de cristal por debajo de los 10 nm, siendo la película crecida con un 3%Cu la que presenta el mayor valor (7nm) de toda la serie. Por otro lado, reporta una disminución en los valores de band gap conforme el porcentaje de cobre aumenta, teniendo un valor de 3.8 eV, para la película sin dopar, hasta 2.1 para la película con 5% de cobre.

Por otro lado, Hanyu Yao y colaboradores [53] sintetizaron películas de  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  empleando el método de baño químico. Ellos variaron la concentración molar de la solución  $\text{CdCl}_2$ , utilizada como precursora de Cd, desde 0.04 hasta 0.01 molar. Soluciones de  $\text{ZnCl}_2$  y tiourea fueron usadas como precursoras de iones Zn y S respectivamente. El pH lo ajustaron hasta un valor de 12 con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Como agente complejante emplearon una solución de citrato de sodio. Reportaron que las películas crecidas a las diferentes concentraciones están formadas por grandes aglomerados, siendo la película crecida a concentración 0.04M la que presenta huecos en la superficie, mientras que, la morfología cambia, volviéndose más rugosa, para la película crecida a una concentración de 0.01M. Reportan un aumento en la cantidad de zinc con la disminución en la concentración de  $\text{CdCl}_2$ , teniendo composiciones finales, con respecto al Cd, de  $x=0.84$ , 0.75, 0.57 y 0.36. También, reportaron que todas las películas presentan una estructura cristalina hexagonal con una orientación preferencial en el plano (002). Registran un aumento en el valor del band gap con la

disminución en la concentración de  $\text{CdCl}_2$ , reportando valores de 2.4 hasta 3.06 eV. Finalmente, reportaron que la película crecida a una concentración molar de 0.2 de  $\text{CdCl}_2$  presenta la mejor calidad de fotoconductividad.

Por su parte, Carreón Moncada y su equipo de trabajo [43] sintetizaron películas de  $\text{CdZnS}$  mediante depósito por baño químico, empleando como soluciones precursoras  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y tiourea. Como agente complejante emplearon citrato de sodio y como ajustador de pH solución de  $\text{KOH}$ . Ellos variaron la relación de mezclado  $x$  desde 0 hasta 0.2 entre las soluciones de  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{ZnCl}_2$ . Ellos obtuvieron películas del material ternario con estructura cristalina hexagonal, las cuales registran una orientación preferencial en el plano (100) de dicha fase. Reportan que las películas presentan una morfología de aglomerados de hojuelas. Registraron valores reales de composición  $x$  en las películas desde 0 hasta .129. Finalmente, señalan que existe un aumento en los valores del band gap conforme se incrementa el valor de  $x$ , teniendo valores de 2.42 hasta 2.63 eV.

Por otro lado, el depósito de los materiales anteriores mediante métodos físicos también ha sido investigado. Martínez Landeros y colaboradores [54] depositaron películas de  $\text{CdS}$  empleando silicio como sustrato mediante depósito por ablación láser, variando la presión del gas de argón de 0.13 hasta 13.33 Pa. La distancia entre el sustrato y el blanco de ablación la mantuvieron en 6.5 cm, la fluencia del haz empleada en sus depósitos fue de  $1.2 \text{ J/cm}^2$ . Todos los depósitos los realizaron a temperatura ambiente. Obtuvieron películas con estructura cristalina hexagonal, con orientación preferencial en el plano (002) de dicha fase. Por otro lado, observaron que en el intervalo de presiones de 0.13 a 2.66 Pa la relación atómica S/Cd disminuye, mientras que en el intervalo de 2.66 hasta 13.33 Pa la relación aumenta. Finalmente, registraron que la resistividad eléctrica de las películas disminuyó conforme la presión de depósito aumentaba, registrando valores de  $10^1$  to  $10^{-1} \Omega\text{-cm}$ . Sin embargo, a partir de presiones de depósito de 2.66 a 13.33 Pa la resistividad eléctrica de las muestras aumentó de  $10^{-1}$  to  $10^7 \Omega\text{-cm}$ .

A su vez, Hisashi Sakai y colaboradores [55] sintetizaron películas de  $\text{CdS}$  por ablación láser sobre sustratos de vidrio. Emplearon un láser Nd:YAG con longitud de onda de

365 nm variando la fluencia del haz de 1 a 5 J/cm<sup>2</sup> y una distancia entre sustrato y blanco de 3 cm. También, variaron la temperatura de sustrato de 100 a 500°C. Ellos reportaron películas con una estructura cristalina hexagonal depositadas a una fluencia de haz de 3 J/cm<sup>2</sup>; las películas sintetizadas a 100 y 200°C presentan una orientación preferencial hacia el plano (100), mientras que para las muestras sintetizadas a temperaturas mayores de 250°C la orientación preferencial cambia hacia el plano (002). Por otro lado, las películas sintetizadas a 250°C variando la fluencia del haz también presentan fase hexagonal, pero, registrando un cambio en la orientación preferencial, para las muestras crecidas a 2 y 3 J/cm<sup>2</sup> obtienen una orientación preferencial hacia el plano (002), mientras, para las películas sintetizadas a 4 y 5 J/cm<sup>2</sup> presentan una orientación preferencial en el plano (100).

Asimismo, Zanettini y colaboradores [56] sintetizaron películas de ZnS sobre sustratos de vidrio mediante AL. La temperatura de depósito fue variada, desde temperatura ambiente hasta 350°C. Emplearon gas de argón como gas de proceso a una presión entre 1-5 x10<sup>3</sup> mbar y una distancia entre sustrato y blanco entre 60 y 80 mm. Ellos obtuvieron películas rugosas, conformadas de columnas cristalinas de tamaños de altura mayores de 20 nm. Por otro lado, las películas sintetizadas en el intervalo de temperaturas desde ambiente hasta 200°C presentan estructura cristalina cúbica para las películas, mientras, la película sintetizada a temperatura de 300°C presentó estructura hexagonal. El band gap aumentó de 3.25 a 3.65 eV con la temperatura.

Por otro lado, Ke Yang y colaboradores [32] sintetizaron películas de ZnS sobre sustrato de FTO mediante depósito por AL empleando un láser de KrF de longitud de onda de 248 nm. Durante el depósito mantuvieron una presión del gas de N<sub>2</sub> de 1.5 x10<sup>-3</sup> Pa, con una energía de láser de 150 mJ. La distancia entre el blanco y sustrato la establecieron de 6 cm, mientras que, la temperatura del sustrato fue variada desde RT (temperatura ambiente) hasta 450°C. Ellos reportaron que las películas presentan una fase cristalina cúbica, y además, conforme aumenta la temperatura, la intensidad de los picos de difracción aumenta, sin embargo, la película sintetizada a 450°C presenta una disminución en la intensidad de los picos de difracción. También reportaron un incremento en el tamaño de cristal conforme la temperatura del sustrato

incrementó. Además, reportan que la morfología de las películas cambia conforme la temperatura aumenta, reportando una superficie densa y rugosa para las muestras sintetizadas a RT y a 250°C, mientras que, la película crecida a 350°C presenta una morfología superficial mucho más rugosa, finalmente, reportaron que para la película crecida a 450°C la morfología superficial se vuelve plana. Reportaron rugosidades de 11.964, 10.901, 15.099 y 10.193 nm para las muestras a RT, 250, 350 y 450 grados respectivamente. Los valores registrados de band gap van desde 3.38 hasta 3.63 eV.

También, la obtención del semiconductor ternario por medio de ablación láser ha sido reportada, aunque en una mucha menor medida.

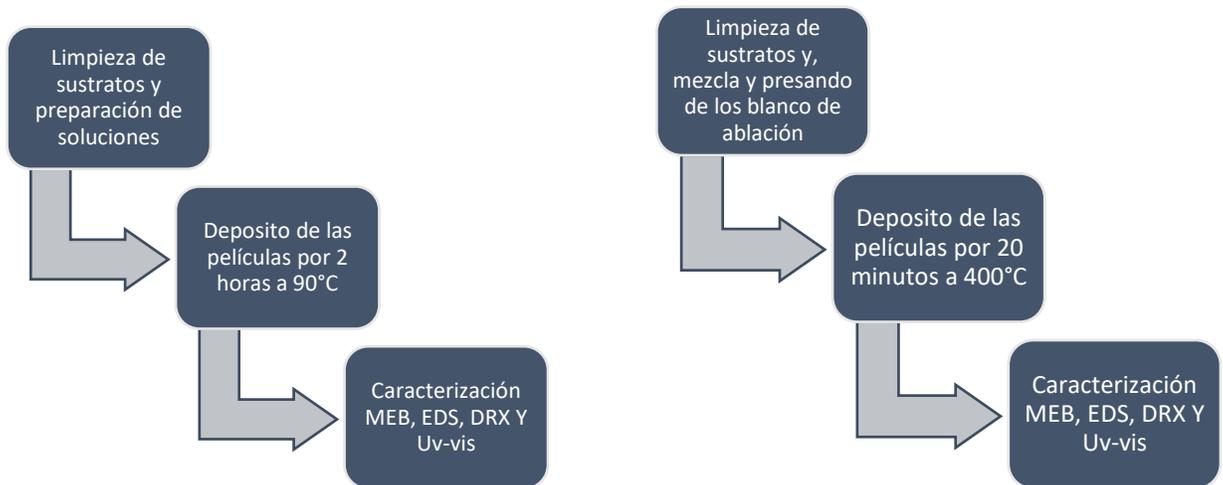
Sonal Singhal y colaboradores [12] prepararon películas de CdZnS mediante AL sobre sustratos de vidrio. Ellos sintetizaron polvos de  $Zn_{0.6}Cd_{0.4}S$  por el método de co-precipitación a partir de soluciones 0.5M de  $[Zn(NO_3)_2]$  y 0.2 de  $[Cd(NO_3)_2]$ , las cantidades de dichas soluciones fueron ajustadas para obtener una composición de  $x=0.4$ . Posteriormente, los polvos sintetizados fueron prensados para formar los blancos para el depósito por PLD. Ellos depositaron a una temperatura de sustrato de 400°C, una distancia entre sustrato y blanco de 30 mm y un vacío de  $10^{-5}$  Torr. Emplearon diferentes fluencias de láser, de 2.5 a 4.2 J/cm<sup>2</sup>. Obtuvieron películas uniformes y formadas de aglomerados esféricos. Sus muestras presentaron una estructura hexagonal y, registraron, una mayor cristalinidad cuando emplearon un flux intermedio. El band gap disminuyó de 2.95 a 2.90 eV conforme el flux incrementó.

Por su parte, Amit Kumar y sus colaboradores [11] depositaron películas delgadas de  $Cd_xZn_{1-x}S: yCo$  AL, variando la concentración “y” de cobalto. Ellos sintetizaron los polvos de  $Cd_xZn_{1-x}S: yCo$  por el método de co-precipitación, ajustando las cantidades en las soluciones de las sales de Cd y Zn para obtener una composición  $x=0.1$ , mientras que, la concentración “y” de cobalto fue variada por medio de la concentración de la sal de cobalto, la cual varió desde 0.005 hasta 0.05 molar. Una vez sintetizados los polvos, estos fueron prensados para elaborar los blancos para el depósito por PLD. Ellos depositaron empleando una temperatura de sustrato de 400°C, una distancia entre blanco-sustrato de 30 mm, un flux de láser de 3.3 J/cm<sup>2</sup> y un vacío de  $6.6 \times 10^{-6}$  Torr. Obtuvieron películas que presentaron estructura cúbica,

conforme la concentración de Co incrementó observaron un desplazamiento ligero hacia la derecha del pico de difracción registrando una disminución en el parámetro de red. Reportaron una disminución en el band gap de 3.44 a 3.12 eV conforme la concentración de Co en los blancos incrementó.

## CAPÍTULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se depositaron por Depósito por Baño Químico (CBD) y Ablación Láser (LA) películas de los semiconductores binarios CdS y ZnS así como también películas del semiconductor ternario  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . Ambos procedimientos se describen de forma general en los diagramas de la **Figura 3.1**.



**Figura 3.1. Proceso de obtención de películas delgadas por CBD y LA.**

### 3.1. Depósito por Baño Químico (CBD)

Para el depósito por CBD se utilizaron portaobjetos de vidrio Corning. Los sustratos fueron cortados aproximadamente de 1 pulgada cuadrada, lavados con agua y jabón. Después, fueron enjuagados con agua desionizada, para finalmente, ser lavados en baño ultrasónico empelando diferentes solventes en solventes durante 5 minutos, para remover cualquier tipo de suciedad remanente sobre la superficie del sustrato y evitar algún tipo de interferencia en el depósito. Los solventes que fueron usados para el baño fueron tricloroetileno, acetona y etanol.

Por otro lado, las soluciones que se emplearon para esta síntesis se prepararon con las concentraciones que el equipo de trabajo ha empleado en trabajos previos [57-58], las cuales están indicadas en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Reactivos usados en la síntesis por CBD.

Solución	Concentración	Pureza	Marca
CdCl <sub>2</sub>	0.033 M	99.3%	Fermont
ZnSO <sub>4</sub>	0.66M	99%	Fermont
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0.6 M	99%	Sigma-Aldrich
NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub>	0.033 M y 0.066M	99.2%	Fermont
NH <sub>4</sub> Cl	0.2 M	99.9%	Fermont
NH <sub>4</sub> OH	4 M	29.1%	Fermont

Para el crecimiento de las películas binarias con composición 0 y 1, la metodología es prácticamente idéntica. El sustrato fue sumergido en el baño en posición vertical. Para el baño de la película de composición 0 (CdS) se mezcló, en un vaso de precipitados, solución de CdCl<sub>2</sub> junto con el NH<sub>4</sub>OH que actúa como agente complejante y ajustador de un pH alcalino, mientras que, en otro vaso de precipitados se mezcló solución de tiourea (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) con solución de NH<sub>4</sub>Cl; ambas mezclas fueron llevadas a calentamiento hasta la temperatura de depósito para finalmente ser mezcladas entre sí. Por otro lado, para la película de composición x=1 (ZnS), se añadieron en un vaso de precipitados, las soluciones de ZnSO<sub>4</sub> y Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, se agregó solución de NH<sub>4</sub>OH para ajustar a un pH alcalino. Al igual que para 0, en otro vaso, se mezcló NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub> con NH<sub>4</sub>Cl; estas mezclas se calentaron hasta la temperatura de trabajo y, posteriormente mezcladas entre sí para formar el baño. Para la obtención de las películas, se fijó temperatura de depósito en 90°C y el tiempo de reacción en 2 horas

Para la preparación de las películas del material ternario se realizó una serie de experimentos, como se observa en la **Tabla 3.2** se establecieron composiciones nominales desde 0.17 has 0.8 incluyendo la composición de 0.5, donde la cantidad de iones Cd<sup>2+</sup> y Zn<sup>2+</sup> en el baño es la misma. Se habla de composición nominal a la composición del baño, esto de acuerdo con la cantidad de los iones, Cd, Zn y S que se adicionaron al baño y que “idealmente” formarán la película.

**Tabla 3.2 Matriz experimental para la síntesis del material ternario.**

Muestra	milimoles en el baño (mmol)			Composición nominal x
	Cd	Zn	S	
M1	0.297	0.059	1.188	x=0.17
M2	0.297	0.178	1.188	x=0.37
M3	0.297	0.297	0.594	x=0.5
M4	0.297	0.594	1.188	x=0.67
M5	0.297	1.188	1.188	x=0.8

En base a los resultados obtenidos de esta primera serie de experimentos para el material ternario se hicieron cambios en los reactivos ya que se ha reportado el uso de citrato de sodio como agente complejante para la síntesis de ZnS y CdZnS [43,45,59,60]. Por lo tanto, para favorecer el crecimiento y la obtención del material ternario, se propuso una matriz de dos experimentos en base a lo reportado por Wei Long [44], empleando citrato de sodio como agente complejante para el precursor de Zn y reduciendo la cantidad de S. La matriz puede observarse en la **Tabla 3.3**.

**Tabla 3.3. Matriz experimental para la síntesis del material ternario empleando citrato de sodio.**

Muestra	milimoles en el baño (mmol)			Composición nominal x
	Cd	Zn	S	
A	0.297	0.594	0.594	x=0.67-A
B	0.297	0.594	0.891	x=0.67-B

### 3.2. Síntesis por Ablación Láser (LA)

Previo a la síntesis, se cortaron sustratos de vidrio de 8 milímetros cuadrados aproximadamente, después, fueron lavados con agua y jabón. Posteriormente limpiados con agua desionizada y secados con ayuda de aire comprimido.

Los blancos de ablación se prepararon a partir de polvos de CdS y ZnS de alta pureza (Sigma Aldrich, %). Se calcularon y pesaron las cantidades adecuadas de los polvos para obtener cada una de las composiciones, desde  $x=0$  hasta  $x=1$ , como se indica en la **Tabla 3.4**. Luego de ser pesadas las cantidades de reactivo, los polvos fueron homogeneizados empleando un mortero de ágata, vaciados en un troquel y sometidos a un prensado de 10 Toneladas durante 5 minutos en promedio. El tiempo de prensado varió un poco de acuerdo con las características y cantidades de cada polvo en la mezcla. Bajo estas condiciones, se obtuvieron blancos de 1 pulgada de diámetro y 4 mm de espesor. Cabe señalar que se requerían blancos de entre 4 y 5 mm de espesor porque el impacto del haz rompería los blancos.

**Tabla 3.4. Composición de los blancos de ablación.**

Blanco	x=0	x=0.25	x=0.5	x=0.75	x=1
ZnS	0 g	0.9179 g	2.0143 g	3.3471 g	5 g
CdS	5 g	4.0821 g	2.9857 g	1.6529 g	0 g

Para la ablación, se empleó un láser Nd:YAG de longitud onda 1064nm. Las condiciones de trabajo empleadas para el crecimiento de las películas por este método han sido empleadas por el equipo de trabajo en estudios previos en el depósito de películas de CdS [57]. Estas condiciones están indicadas en la **Tabla 3.5**.

**Tabla 3.5. Parámetros experimentales para la síntesis por ablación láser.**

Condiciones operativas	
Tiempo de ablación	20 minutos
Temperatura del sustrato	400 °C
Distancia sustrato-blanco	3 cm
Potencia del láser	1.6 Watts
Vacío	$6 \times 10^{-6}$ torr

### 3.3. Caracterización de las películas

Se llevó a cabo la caracterización de las películas depositadas por CBD mediante tres técnicas:

*-Difracción de rayos X:* para la determinación de la estructura y calidad cristalina de las películas, se usó un difractómetro Bruker Advance con radiación  $K\alpha$  cobre de 1.54 Å, con configuración de haz rasante, en un intervalo  $2\theta$  de barrido de 20 a 60° y ángulo de incidencia de 2°.

*-Microscopía electrónica de barrido (MEB):* para observar la morfología superficial de las muestras fue empleado un microscopio electrónico de barrido Jeol modelo JSM 6701F con el cual se obtuvieron imágenes desde 5KX hasta 100KX aumentos, el microscopio está equipado con espectrometría de energía dispersiva (EDS) que es empleada para la determinación de la composición química de las películas. Las muestras fueron recubiertas de una capa de Ag-Pd para la realización de este análisis. Las muestras se analizaron desde

*-Espectrometría de absorción UV-vis (UV-vis):* con la finalidad de determinar el valor del band gap de cada una de las muestras, estas fueron analizadas en un espectrómetro Perkin-Elmer modelo Lambda 35 mediante la transmisión de un haz de luz, en un intervalo de longitud de onda de 1100 a 200 nm.

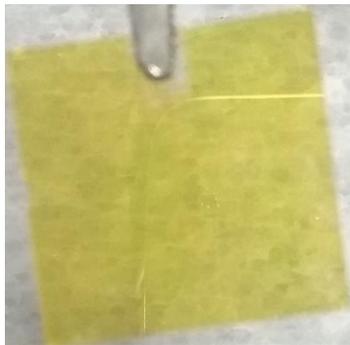
## CAPÍTULO IV. RESULTADOS

En el presente capítulo se presentan los principales resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las películas crecidas por CBD y AL. Los resultados se ordenan conforme a las propiedades morfológicas, estructurales y ópticas de las películas.

### 4.1. Películas depositadas por baño químico

#### 4.1.1. Películas de los materiales binarios

La película de composición  $x=0$  presenta un color amarillo característico del CdS, tiene adherencia y uniformidad, además es lustrosa y transparente como se ve en la fotografía de la **Figura 4.1**.



**Figura 4.1.** Fotografía de la película de composición  $x=0$  crecida por CBD.

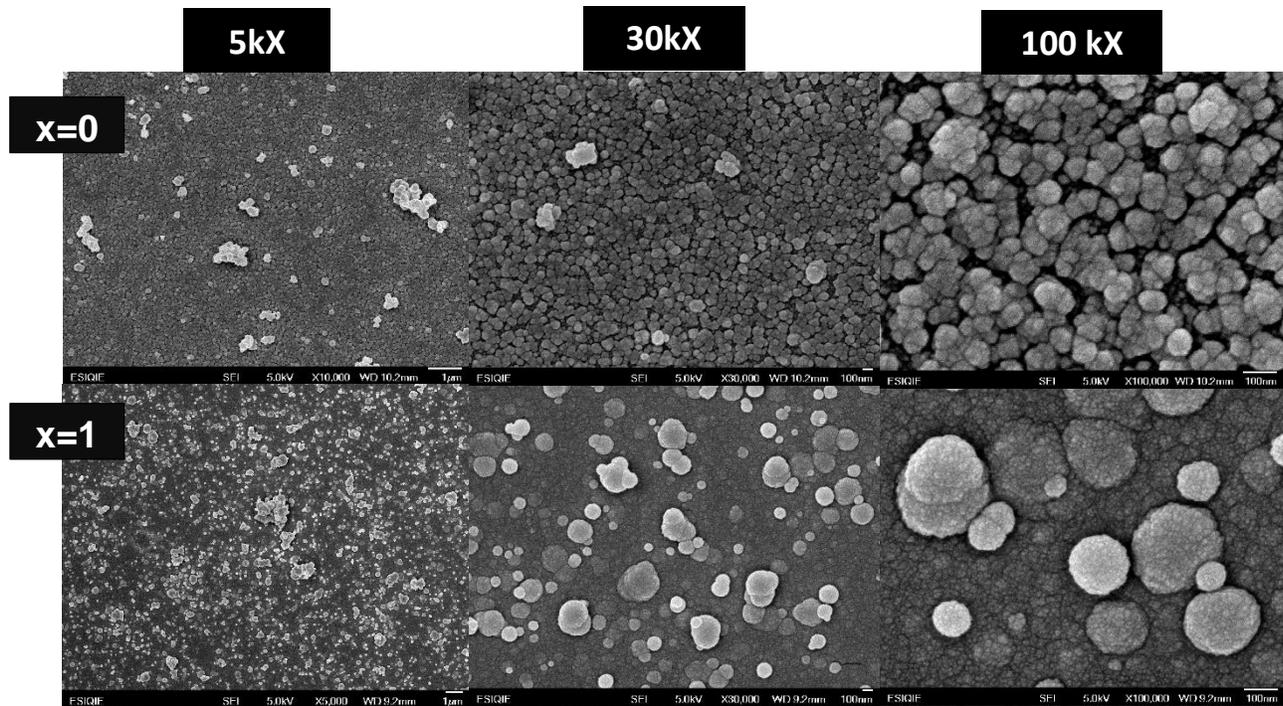
Por otro lado, la película de composición  $x=1$  tienen un color blanco, también característico ZnS, esta película presenta transparencia y también buena adherencia, además, a diferencia de la película de composición  $x=0$ , esta tiene poca lustrosidad y poca uniformidad. En la **Figura 4.2** se puede ver una fotografía de esta película.



**Figura 4.2.** Fotografía de la película de composición  $x=1$  crecida por CBD.

## Morfología superficial

En la **Figura 4.3** se presentan las micrografías, a diferentes aumentos, obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido de las muestras crecidas de composición  $x=0$  y  $x=1$ . Las imágenes muestran las características morfológicas de las películas de los dos compuestos binarios.



**Figura. 4.3. Micrografías a diferentes aumentos de las películas de los materiales binarios.**

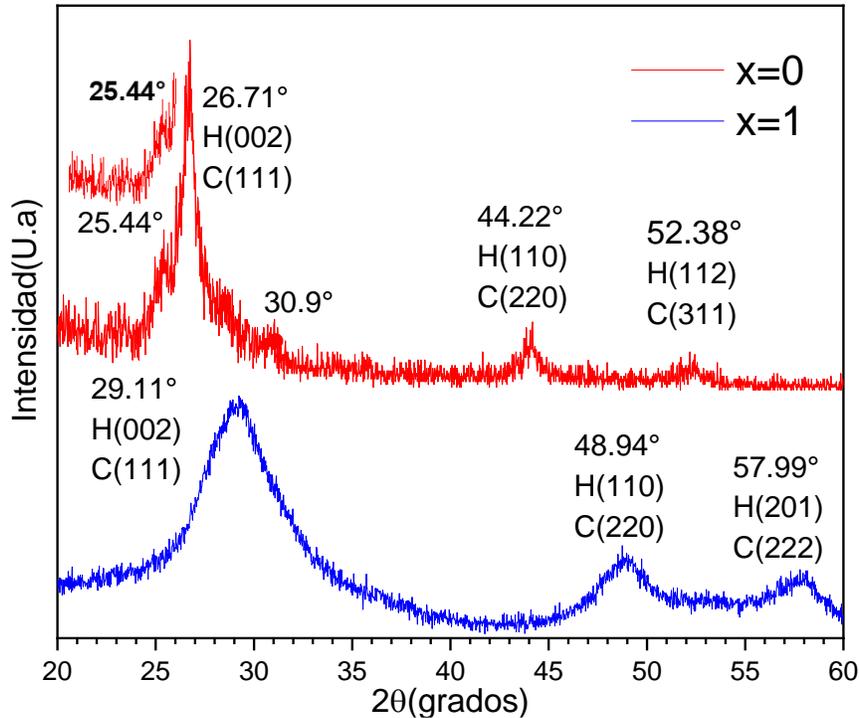
Se puede apreciar que la película crecida con composición  $x=0$  presenta una superficie homogénea y que existe gran cantidad de material depositado. También, se observa que está formada por aglomerados irregulares que parecen formar una superficie relativamente plana que les da aspecto de granos. Los aglomerados están conformados por partículas que, por la calidad de la imagen, no se distinguen claramente. El diámetro de los aglomerados varía entre 30 y 200 nm siendo el promedio aproximado de 90 nm. Con respecto a la película  $x=1$ , en la imagen a 5kX pareciera que presenta algunos “huecos” en la superficie, sin embargo, al observar las imágenes a mayores aumentos se puede apreciar que la película es continua, además de ser más plana y menos rugosa que la muestra  $x=0$ . También, se aprecia

que está formada por aglomerados semiesféricos de diferentes tamaños, que oscilan entre 50 y 210 nm. Además, se observa que estos aglomerados se encuentran sobre una superficie densa de partículas que forman una película relativamente homogénea. El tamaño de los aglomerados semiesféricos tiene una mayor distribución de tamaño que la película  $x=0$ , sin embargo, las partículas que forman estos aglomerados parecen ser de menor tamaño a las observadas en la película anterior.

Ambas muestras fueron analizadas mediante EDS con la finalidad de conocer su composición química de cada una. De la muestra  $x=0$  se registraron porcentajes atómicos 51.85% Cd y 48.15%, mientras que para la película  $x=1$  se obtuvieron porcentajes de 79.3% Zn y 20.7% S. De ambas muestras se puede decir que hay existen vacancias S, siendo la muestra  $x=1$  la que está presentado una mayor cantidad de ellas; este comportamiento puede ser atribuido a la presencia de oxígeno, el cual podría estarse incorporando, en la película, desde la atmosfera o del baño alcalino, así como también a la presencia de iones  $\text{OH}^-$  presentes en el baño, dada la alcalinidad del baño. Los iones  $\text{Zn}^{2+}$  en exceso se estarían uniéndose al oxígeno y al hidrógeno in forma de  $\text{ZnO}$  o  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  [59,61].

### **Estructura cristalina**

En la **Figura 4.4** se muestran los difractogramas de las películas de composición  $x=0$  y  $x=1$ . Cabe mencionar que dichos difractogramas presentan ruido.



**Figura. 4.4. Difractogramas de las películas de composición  $x=0$  y  $x=1$  crecidas por CBD.**

Se puede observar que las películas son cristalinas ya que presentan picos de difracción. La muestra crecida a una composición  $x=0$  presenta el pico de difracción más intenso en  $2\Theta = 26.71^\circ$ , el cual se puede asignar al plano (002) de la fase hexagonal como lo indica la carta de difracción **PDF-00-041-1049** y al plano (111) de la fase cúbica señalado en la carta de difracción **PDF-01-089-0440**. La formación de la fase hexagonal puede corroborarse con la presencia de un pequeño hombro (inserto **Figura 4.3**), alrededor de  $2\Theta = 25.44^\circ$  que corresponde al plano (100). La presencia de la fase cúbica puede comprobarse con el hombro que aparece alrededor de  $2\Theta = 30.9^\circ$  correspondiente al plano (200). Algunos autores han reportado mezcla de fases para este material [62].

Por otro lado, la película de composición  $x=1$  presenta un pico muy ancho, esto puede indicar que la película podría ser amorfa y no de muy buena calidad cristalina pero también que su ordenamiento es de corto alcance y el tamaño de cristal muy pequeño (de apenas unos nanómetros). La posición del pico de difracción es alrededor de  $2\Theta = 29.11^\circ$ , debido a la anchura del pico es imposible discernir si corresponde a la fase

cúbica o hexagonal, si existieran las dos fases se estaría teniendo difracción en los planos (002) de la fase hexagonal (**PDF-00-036-1450**) y en el plano (111) de la fase cúbica (**PDF-00-005-0566**), la posición que indican las cartas para estos planos es en 28.50 y 28.55 grados respectivamente.

Para la determinación del tamaño de cristal de las películas se empleó la ecuación de Scherrer, la cual está establecida como:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

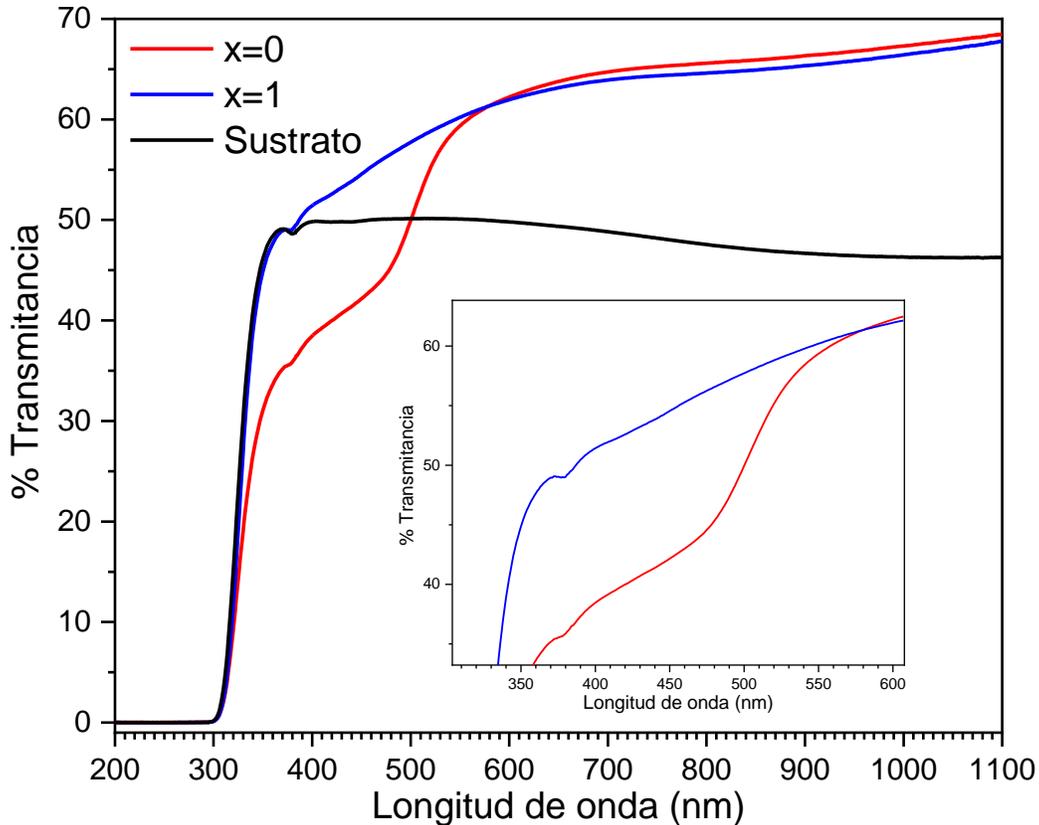
Dónde:

- t= tamaño de cristal
- B= ancho de pico medido a la mitad de su altura
- $\lambda$ = longitud de onda de los Rayos X= 1.541 nm
- $\cos \theta_B$ = coseno del ángulo de difracción
- 0.9 factor de forma para partículas esféricas

Los resultados obtenidos del cálculo anterior fueron 11.14 nm para la película x=0 y 1.82 nm para x=1. El tamaño de cristal para la composición x=0 es mucho mayor que para x=1; el menor tamaño de cristal para esta última podría deberse a que los embriones que se forman de este material no tienen la suficiente estabilidad para formar partículas más grandes y estables como se reportó para estos materiales depositados por CBD [42]. Estos resultados tienen sentido con el aspecto y el ancho de los picos de difracción de ambas películas que se mostraron en la **Figura 4.4** e indican que las características cristalinas de los binarios son diferentes, aunque compartan la(s) misma(s) fase(s) cristalina(s).

### **Propiedades ópticas**

En la **Figura 4.5** se muestran los espectros de transmitancia obtenidos mediante espectrometría de absorción Uv-Vis de las películas de los materiales binarios.

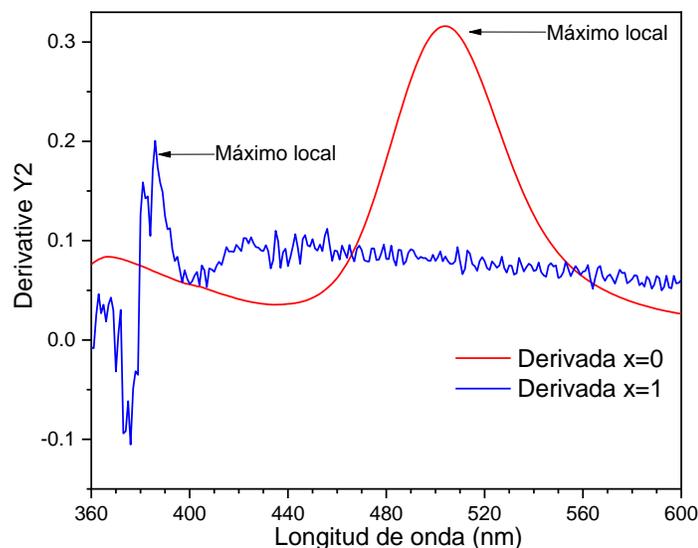


**Figura. 4.5. Espectros de transmitancia de las películas x=0 y x=1 crecidas por CBD.**

Ambos espectros muestran una fuerte absorción del vidrio que comienza alrededor de 380 nm y termina alrededor de 300 nm, al llegar al máximo de absorción y al 0 %T. En la imagen anterior se puede apreciar que para la muestra x=0 se observa una caída en la señal de transmitancia centrada aproximadamente a 502 nm como se observa en el inserto, esta caída de señal es el canto de absorción de la película. La buena definición del canto de absorción estaría indicando que la película de CdS que la película presenta una baja densidad de defectos. La amplitud del canto, es decir el intervalo del por ciento de transmitancia, es pequeño (de 57% a 47%) lo cual está relacionado con el espesor de la película, lo que estaría indicando que la película tiene un bajo espesor. Por otro lado, en la película de composición x=1 el canto de absorción no es perceptible, únicamente se aprecia la disminución de la señal de transmitancia por la absorción del sustrato. En este caso, la absorción del vidrio dificulta la visualización de la absorción del canto de absorción del ZnS, que de acuerdo a la

bibliografía consultada se encuentra alrededor de 326 nm para películas depositadas por CBD [51,63,64]. Además, la “aparente” ausencia del canto de absorción pudiera atribuirse a que la película no tiene un espesor suficiente para que se distinga su absorción al interactuar con el haz de luz y, por lo tanto, únicamente la señal del sustrato (vidrio) se esté viendo. Cabe señalar que el pequeño pico que se presenta en 384 nm corresponde al ruido provocado por el cambio de lámparas, activándose la lámpara de luz ultravioleta en esta longitud de onda.

De los espectros obtenidos con espectrometría UV-Vis, se calculó el valor del band gap para la muestra de x=0 mediante la derivada la densidad óptica y tomando como valor de longitud de onda el máximo local en todo el intervalo como se muestra en la **Figura 4.6**. La máxima razón de cambio del canto de absorción se manifiesta como un máximo o mínimo



**Figura. 4.6. Derivada de la densidad óptica.**

El valor tomado del máximo es sustituido en la relación de Planck-Einstein, la cual se expresa como:

$$E = \frac{1239.8 \text{ eV} * nm}{\lambda}$$

Donde E es la energía en eV, 1239.8 es valor resultante de multiplicar la constante de Planck y la constante de la luz y  $\lambda$  es el valor de la longitud de onda en nm. El valor del band gap determinado para x=0 fue de 2.46 eV, el cual se encuentra ligeramente

arriba del valor teórico registrado de 2.42 eV, mientras que el valor de band gap obtenido para la película  $x=1$  fue de 3.21 eV.

#### 4.1.2. Películas del semiconductor ternario sin uso de citrato de sodio

##### Composición

Para determinar la composición real de las películas y poder observar si existe variación con respecto a la composición nominal las muestras fueron analizadas por EDS, los resultados de este análisis semicuantitativo son presentados en la **Tabla 4.1**.

**Tabla 4.1. Composiciones químicas de las películas del semiconductor**

Composición nominal	% atómico			Composición x real
	Cd	Zn	S	
x=0.17	57.8	7.1	35.1	0.11
x=0.37	42	19.7	38.3	0.32
x=0.5	48.5	28.5	23	0.37
x=0.67	13.6	75.1	11.3	0.83
x=0.8	15.7	78.7	5.6	0.85

De la tabla anterior se observa en general, que no se obtiene la composición nominal que se tenía en el baño; para composiciones nominales  $x=0.5$  y menores las composiciones reales son menores, mientras que para composiciones nominales  $x=0.67$  y  $x=0.83$  las composiciones reales son mayores y similares entre ellas. Para una  $x$  nominal de 0.5 se obtuvo un valor real de  $x=0.37$ , lo cual podría indicar que, aunque las cantidades de cationes en el baño son iguales, éstos no se depositan estequiométricamente, es decir, su cinética de precipitación es diferente depositándose menos Zn y teniéndose una película rica en Cd. Esta observación también se presenta en los baños con composiciones nominales  $x=0.17$  y  $x=0.32$ ; en ambos casos la composición real es un poco menor a la nominal. Por el contrario, en los baños donde la cantidad del precursor de Zn es mayor con respecto a la de Cd, las composiciones reales son mayores que las nominales. Esto significaría que existe una composición límite de precursor de Zn en la que la cinética de depósito se dispara.

Otro aspecto de suma importancia a considerar es que la cantidad de S en las películas es mucho más baja de la esperada (50% de la película). El % atómico de S en las películas disminuye fuertemente con el aumento de la composición, siendo de la mitad de lo esperado en las películas con  $x=0.11$  y  $x=0.32$ , de alrededor de 1/3 en la película de  $x=0.37$  y reduciéndose a valores cercanos al 5% en la película de composición  $x=0.85$ .

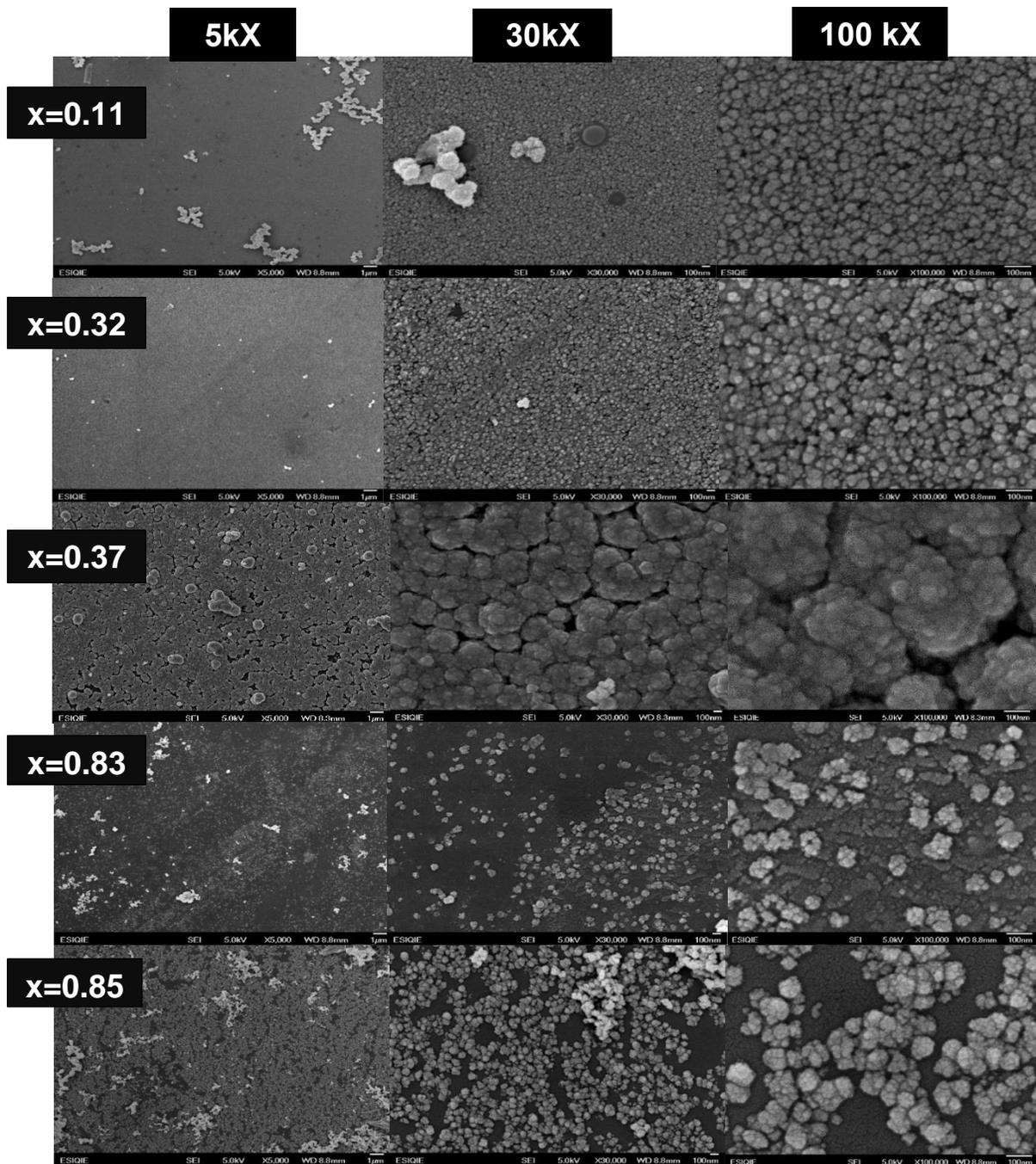
Estos resultados indican que el sistema de reacción del baño químico es mucho más complejo para el sistema de depósito del material ternario que para los binarios, además, indican que el aumento de la cantidad de Zn en el baño no solo afecta su depósito en la película sino también afecta en el depósito de S.

Dado que ya se ha determinado que la composición real de las películas en lo subsecuente las muestras serán nombradas en base a esta composición real.

### **Morfología**

La **Figura 4.7** presenta las micrografías de las películas crecidas, las etiquetas de la composición corresponden a la composición real de cada película, de acuerdo con la **Tabla 4.1**.

De las imágenes anteriores se aprecia que la morfología de las películas sufre fuertes cambios en función de la composición. Las películas con menor cantidad de Zn y por lo tanto de menor composición,  $x=0.11$  y  $x=0.32$ , presentan una superficie homogénea y lisa. Ambas muestras están compuestas por pequeños aglomerados de partículas, el tamaño promedio de aglomerado de estas películas es de 32 nm para la muestra  $x=0.11$  y de 48 nm para la película de composición  $x=0.17$ .



**Figura. 4.7. Micrografías a diferentes aumentos del material ternario a diferentes composiciones nominales.**

Cuando se aumenta la cantidad de zinc en el baño para obtener la composición  $x=0.37$  se puede apreciar la morfología cambia, la superficie es más rugosa y aparecen huecos que corresponden a espacios vacíos entre los grandes aglomerados (prom=230 nm) de partículas que conforman esta muestra. Esto puede estar indicando

que, aunque la composición solo aumentó de 0.32 a 0.37 con respecto a la película de composición inferior, la velocidad de reacción del compuesto ternario aumenta drásticamente a cierto valor de concentración de Zn en el baño, la nucleación se hace lenta y se favorece la etapa de crecimiento de los núcleos.

Nuevamente la morfología de las películas sufre un cambio considerable al aumentar aún más la composición, siendo su valor de composición muy cercano, la superficie de las muestras con  $x=0.83$  y  $x=0.85$  se vuelve menos rugosa con aglomerados de tamaño medio (prom=80 nm) y sobre todo con menos material depositado por lo que el sustrato no está totalmente cubierto. Cabe mencionar que la película con  $x=0.83$  presenta aglomerados en “aparente crecimiento” mientras que la película con  $x=0.85$  los aglomerados crecieron mucho más rápido. De nuevo, la cinética de formación de las películas muestra un descenso importante cuando en el baño químico se tiene un exceso de precursor de Zn entre 100 y 300 % (ver Tabla 3.2).

A partir de estos resultados y de los obtenidos para las películas binarias de CdS ( $x=0$ ) y ZnS ( $x=1$ ) se puede concluir que la morfología de las películas del material  $Cd_{1-x}Zn_xS$  depende fuertemente de la composición del baño y de las películas.

### **Estructura cristalina**

En la **Figura 4.8** se presentan los difractogramas de las películas del semiconductor ternario con sus respectivas composiciones reales.

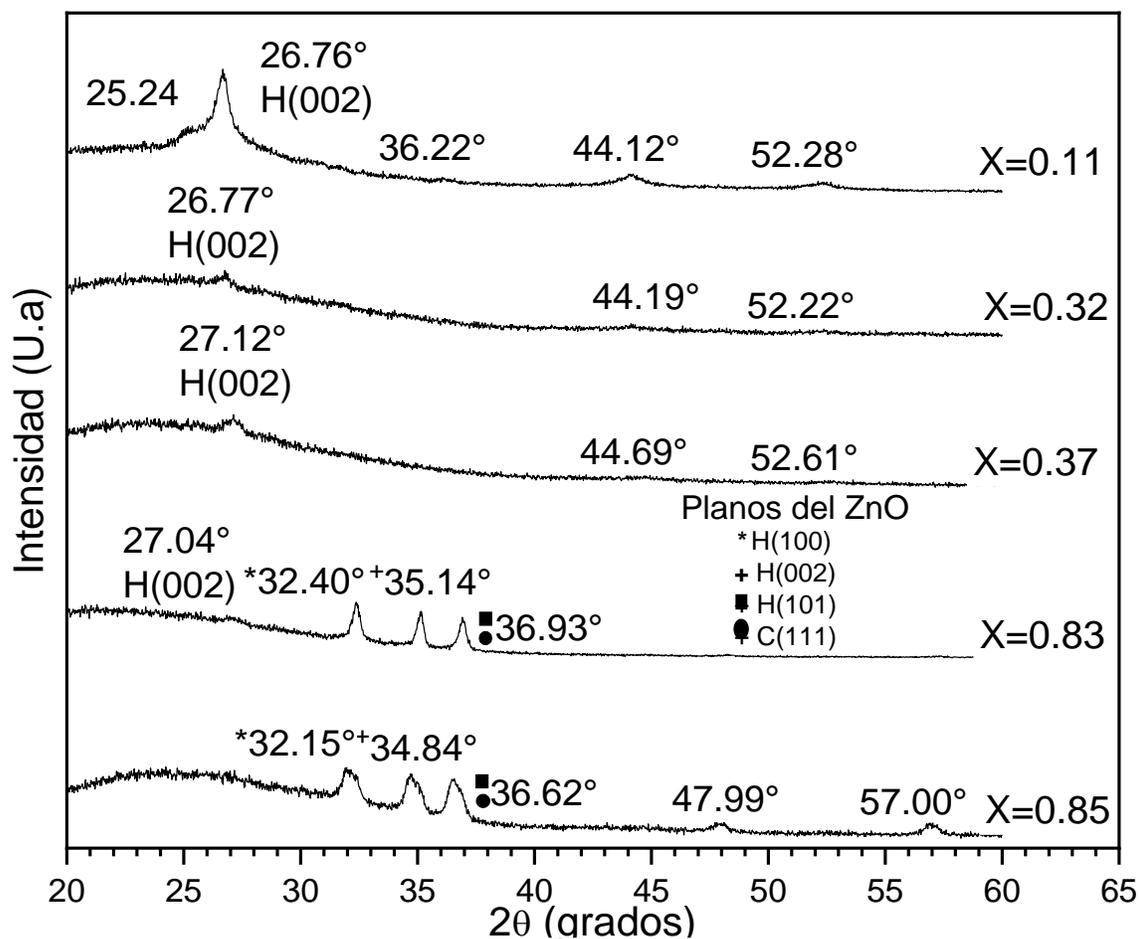


Figura 4.8 Difractogramas de las películas del semiconductor Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S crecidas por CBD.

De acuerdo con los difractogramas todas las películas son cristalinas, pero tienen diferente calidad cristalina, lo que se refleja en la señal de ruido, y en la intensidad y la definición de los picos. La película de menor composición  $x=0.11$  y las de mayor composición ( $x=0.83$  y  $x=0.85$ ) tienen mayor calidad cristalina.

La película con menor cantidad de Zinc ( $x=0.11$ ) presenta un pico intenso y bien definido en 26.76 grados mientras que las películas con composición  $x=0.32$  y  $x=0.37$ , presentan su pico más intenso, en 26.77 y 27.12 grados respectivamente. Estos picos se pueden asignar al plano (002) de la fase hexagonal del material ternario en base a las cartas de difracción PDF 00-040-0834 y PDF 00-049-1302. Cabe mencionar que la muestra  $x=0.11$  presenta un hombro en 25.24 grados y un pico de muy baja intensidad en 36.22 grados, los cuales pueden ser atribuidos a la presencia de la fase hexagonal. Como se esperaba, la posición del plano (002) se recorre hacia mayores

ángulos al aumentar la composición, debido a la incorporación de Zn en la red cristalina, el cual tiene menor radio iónico que el Cd.

Los difractogramas de las películas con composiciones  $x=0.83$  y  $x=0.85$  tienen un aspecto muy diferente, estos presentan tres picos alrededor de los ángulos 32.3, 35 y 36.77 grados; los cuales son atribuidos a la presencia de óxido de zinc conforme a la carta de difracción PDF 01-074-9941. Este resultado es de suma importancia pues revela que para ciertas condiciones del baño químico la película formada no es del material ternario  $Cd_{1-x}Zn_xS$  sino de ZnO. Una causa probable de la formación de ZnO es que se deba a que el complejo amoniacal de zinc esté reaccionando con los iones hidroxilo lo cual estaría llevando a la formación de ZnO [65]. Cabe mencionar que en la película de ZnO etiquetada como  $x=0.83$  se observa un pico de baja intensidad alrededor de  $27.04^\circ$  que indica que en esta muestra también existe una pequeña cantidad del material ternario sin que se pueda determinar acertadamente su composición.

En la **Tabla 4.2** se muestran los tamaños de cristal calculados con la ecuación de Scherrer de la misma manera como se realizó para las películas de los semiconductores binarios, considerando los picos de mayor intensidad.

**Tabla 4.2. Tamaño de cristal de las películas del semiconductor ternario.**

<b>x real</b>	<b>Tamaño de cristal (nm)</b>
<b>0</b>	<b>11.14</b>
<b>0.11</b>	<b>10.8</b>
<b>0.32</b>	<b>5.23</b>
<b>0.37</b>	<b>3.82</b>
<b>0.83 (ZnO)</b>	<b>17.2</b>
<b>0.85 (ZnO)</b>	<b>8.79</b>
<b>1</b>	<b>1.82</b>

De la tabla anterior se observa que, en general, el tamaño de cristal aumenta conforme la composición película aumenta. El tamaño de cristal de la película con  $x=0.11$  es

ligeramente menor que el de la película de CdS (sección 4.1.1), sin embargo, al aumentar la composición a  $x=0.32$  el tamaño de cristal disminuye casi en un 50%. Esta tendencia continua hasta tamaños de cristal muy pequeños, de 1.82 nm, para la película de ZnS que se analizó en la sección 4.1.1. Esta disminución indica que al introducir Zn en la red cristalina del CdS se generan defectos, a mayor número de átomos de Zn en la red, mayor cantidad de defectos. Los valores de tamaño de cristal son similares a los reportados por Alaa A. AL-Jubory [52] para películas de  $Cd_{0.7}Zn_{0.3}S$  sintetizadas por CBD.

### Propiedades ópticas

Los espectros de transmitancia de cada una de las películas del material ternario se muestran en la **Figura 4.9**.

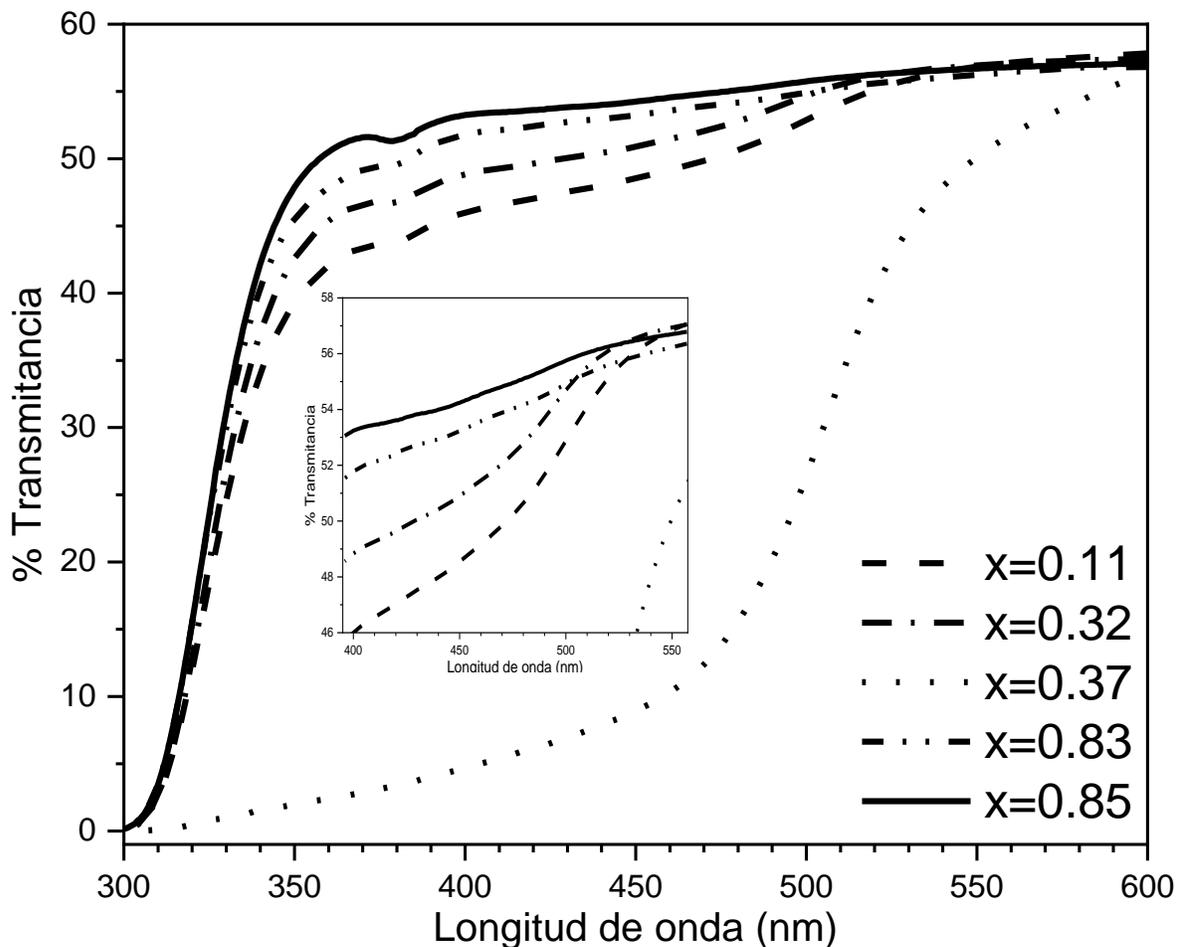


Figura 4.9. Espectros de transmitancia de las películas de  $Cd_{1-x}Zn_xS$  crecidas por CBD.

De los espectros de transmitancia se puede apreciar que la única película que presenta un canto de absorción perceptible a simple vista es  $x=0.37$ , mientras que para el resto de las muestras el canto no es apreciable.

Para las películas  $x=0.11$  y  $x=0.32$  el canto logra ser perceptible al hacer un acercamiento (ver inserto). El hecho de que el canto de absorción no sea observable a simple vista, estaría indicando que ambas películas tienen un espesor muy delgado provocando que los espectros sean afectados por la señal del vidrio. Como se mencionó antes, la muestra  $x=0.37$  presenta un canto de absorción bien definido, el cual puede apreciarse en el intervalo de 450 y 550 nm; la buena definición en el canto estaría indicando que la película es suficientemente gruesa, por lo cual la interferencia del sustrato de vidrio no se observa. Por otro lado, en los espectros de las muestras  $x=0.85$  y  $x=0.83$  se obtiene una gran cantidad de ZnO, el cual absorbe en el mismo intervalo que el sustrato de vidrio, por lo que, el canto de absorción no puede ser perceptible en los espectros.

Los valores de band gap para esta serie de películas fue determinados de la misma forma que para los compuestos binarios. Estos valores son presentados en la **Tabla 4.3**

**Tabla 4.3. Band gap de las películas  $Cd_{1-x}Zn_xS$  de crecidas por**

**CBD**

<b>Composición</b>	<b>Band gap (eV)</b>
<b>x=0</b>	<b>2.46</b>
<b>x=0.11</b>	<b>2.44</b>
<b>x=0.32</b>	<b>2.47</b>
<b>x=0.37</b>	<b>2.51</b>
<b>x=0.83</b>	<b>3.41 / ZnO</b>
<b>x=0.85</b>	<b>3.35 / ZnO</b>
<b>x=1</b>	<b>3.21</b>

Se puede apreciar que existe una ligera disminución en cuanto se pasa de una composición de 0 a 0.11, sin embargo, cuando la composición aumenta hasta 0.37 se observa que el valor del band gap incrementa, lo cual es un resultado esperado ya

que con la incorporación del zinc el valor de band gap tendería a desplazarse hacia el valor teórico de ZnS, cuyo valor es de 3.6 eV. Cabe mencionar que para las muestras 0.83 y 0.85 los valores del band gap registrado es para el ZnO, dichos valores registrados están por arriba del teórico del ZnO cuyo valor es de 3.3 eV.

#### 4.1.3. Películas del semiconductor ternario empleando citrato de sodio

Como se mencionó en el Capítulo III, se adicionó citrato de sodio al baño químico para promover la precipitación del Zn en la película. Para esta parte del estudio de depósito del material ternario se experimentó con una composición nominal de  $x=0.67$ , con la cual se obtuvo una cantidad desconocida (pero baja) de CdZnS y una gran cantidad de ZnO. Además, también se disminuyó la cantidad del precursor de S para favorecer el depósito de Zn (como se mencionó en el capítulo III), en base a los resultados reportados por Wei Long [44]. Los resultados obtenidos se presentan a continuación

#### Composición

Las muestras fueron analizadas por EDS, así como las películas anteriores, para determinar su composición real y observar si existe una variación con respecto a la composición nominal. Los resultados son presentados en la **Tabla 4.4**

**Tabla 4.4. Porcentajes atómicos de las películas sintetizadas por CBD empleando citrato de sodio.**

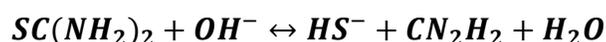
Composición nominal	% atómico			Composición x real
	Cd	Zn	S	
x=0.67-A	43.9	20.9	35.2	0.32
x=0.67-B	47.3	11.2	41.5	0.19

Bajo las condiciones de estos experimentos donde se adicionó otro agente complejante, el citrato de sodio, y se disminuyó al 50 y 75 % la cantidad de tiourea al baño químico, los resultados son inesperados.

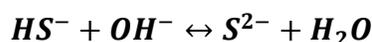
Por un lado, la cantidad de Zn en las películas es mucho más pequeña que la nominal, siendo similar a la de las películas crecidas sin citrato de sodio y con composiciones nominales de  $x=0.37$  y  $x=0.5$ . Por otro lado, la cantidad de S depositado es mayor a

la obtenida en la serie de experimentos analizados en la sección anterior aun cuando su concentración en el baño es menor. Esto indicaría que el citrato de sodio que formó un complejo con el Zn también impidió su incorporación a la película y que, por el contrario, la misma molécula de citrato favoreció la incorporación de S. Esto podría deberse a que al descomponerse el complejo citral de zinc ( $Zn(Cit_2)^{4-}$ ), los iones  $Zn^{2+}$  liberados estén formando el complejo amoniacal de zinc en el baño ( $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ), el cual, tiene una constante de estabilidad más estable que el complejo citral, con lo cual se estaría teniendo un desprendimiento mucho más lento del  $Zn^{2+}$  provocando una disminución en la cantidad de zinc en la película.

Por otro lado, el aumento en la cantidad de S en la serie anterior podría ser atribuido a que el aumento en la cantidad de tiourea empleada esté propiciando un aumento en la formación de productos cuando esta se hidroliza. Como se aprecia en la siguiente reacción:



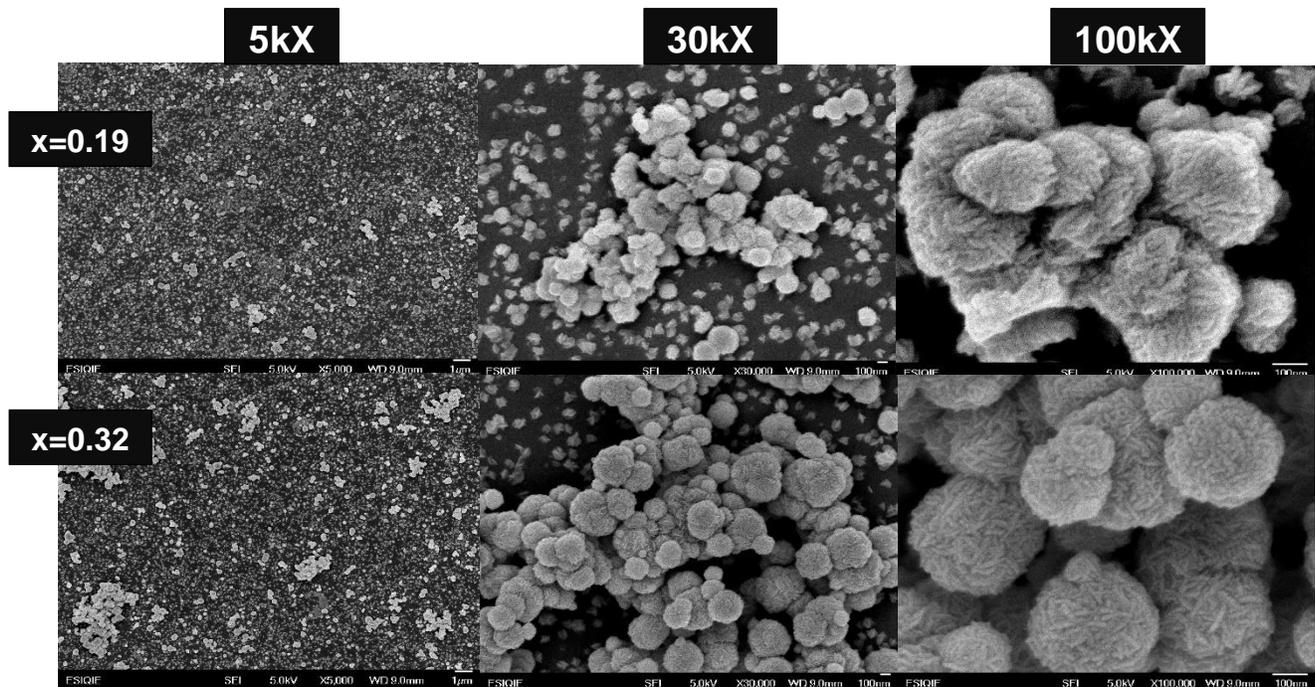
Al incrementar la cantidad de tiourea el equilibrio de la reacción estaría desplazándose hacia los productos, por lo cual, se estaría formando una mayor cantidad de estos. Al formarse una mayor cantidad del anión bisulfuro ( $HS^-$ ) estaría hidrolizándose en base a la reacción:



Lo que estaría provocando una mayor presencia de iones  $S^{2-}$ .

### **Morfología**

En la **Figura 4.10** se muestran las micrografías de las películas del material ternario empleando citrato de sodio como agente complejante del precursor de Zn.

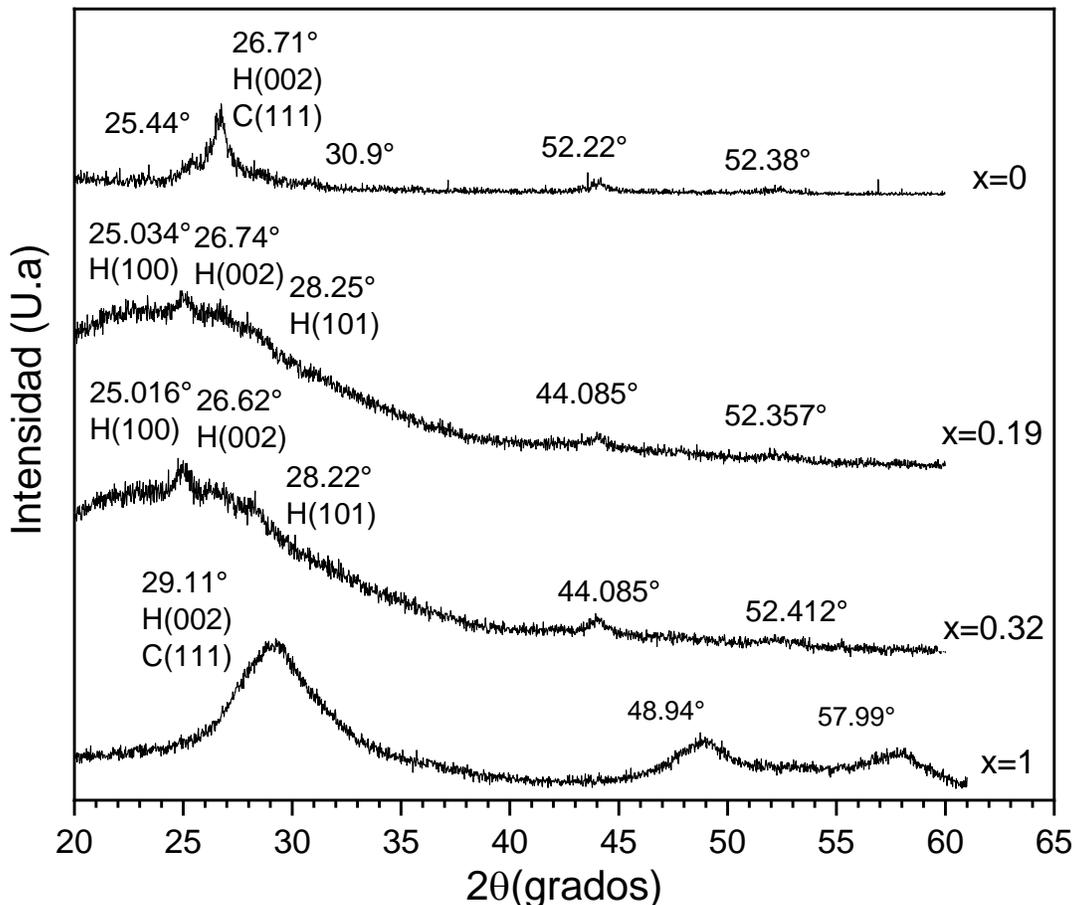


**Figura 4.10. Micrografías de las películas de  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  crecidas con citrato de sodio como agente complejante**

De las micrografías se aprecia que las muestras están conformadas por aglomerados semiesféricos de partículas. Al observar las imágenes a mayores aumentos, se percibe que la película no recubre totalmente al sustrato. Ambas películas están conformadas por aglomerados los cuales, a su vez, están formados por estructuras alargadas en forma de “gusano”. Los tamaños de aglomerados en la muestra  $x=0.19$  los tamaños de aglomerado se registraron de 75 nm hasta los 250 nm, mientras que para la muestra  $x=0.32$  van desde los 75 nm hasta los 325 nm. Esta morfología es diferente con respecto a la obtenida sin el uso de citrato de sodio, aunque en ambos casos se tienen aglomerados de partículas. Una posible causa, por la cual se esté obteniendo esta morfología, es que existe una combinación de los mecanismos de crecimiento; en la superficie del sustrato estaría ocurriendo un crecimiento de ion por ion razón por la cual se están formando las partículas semiesféricas, estas partículas al alcanzar un tamaño máximo de crecimiento comienzan a tener un crecimiento por aglomerados sobre su superficie. Este tipo de morfología ha sido reportada para películas de SnS y CdSe crecidas por baño químico [19,47].

## Estructura cristalina

En la **Figura 4.11** se presentan los difractogramas de esta serie de muestras obtenidos por DRX.



**Figura 4.11.** Difractogramas de las películas de Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S crecidas por CBD con citrato de sodio como agente complejante.

De los espectros de difracción se puede observar que las muestras crecidas con citrato de sodio presentan un pico alrededor de 25° y otros dos, aparentemente, alrededor de 26 y 28 grados, siendo el pico posicionado en 25° el más intenso y el cual puede asignarse al plano (100) de la fase hexagonal del semiconductor ternario de acuerdo con la carta de difracción PDF 00-049-1302, estos resultados son similares a los reportados por Carreón para películas de CdZnS sintetizadas por baño químico [43], además, cabe mencionar que las películas sintetizadas sin citrato de sodio también

presentan fase hexagonal, sin embargo, las muestras sintetizadas con citrato de sodio tienen orientación preferencial en el plano (100).

Por otro lado, observando los difractogramas se observa que existe un cambio en las intensidades de pico; por una parte, baja la intensidad de los picos de difracción y por otra, la película  $x=0$  tiene el pico más intenso alrededor de  $26^\circ$ . Este cambio en las posiciones del pico más intenso podría atribuirse a los esfuerzos producidos por los iones  $Zn^{2+}$  sustituyendo a los iones  $Cd^{2+}$  [43]. A partir de los difractogramas anteriores se determinó el tamaño de cristal de cómo se realizó para las otras películas. Los resultados son presentados en la **Tabla 4.5**.

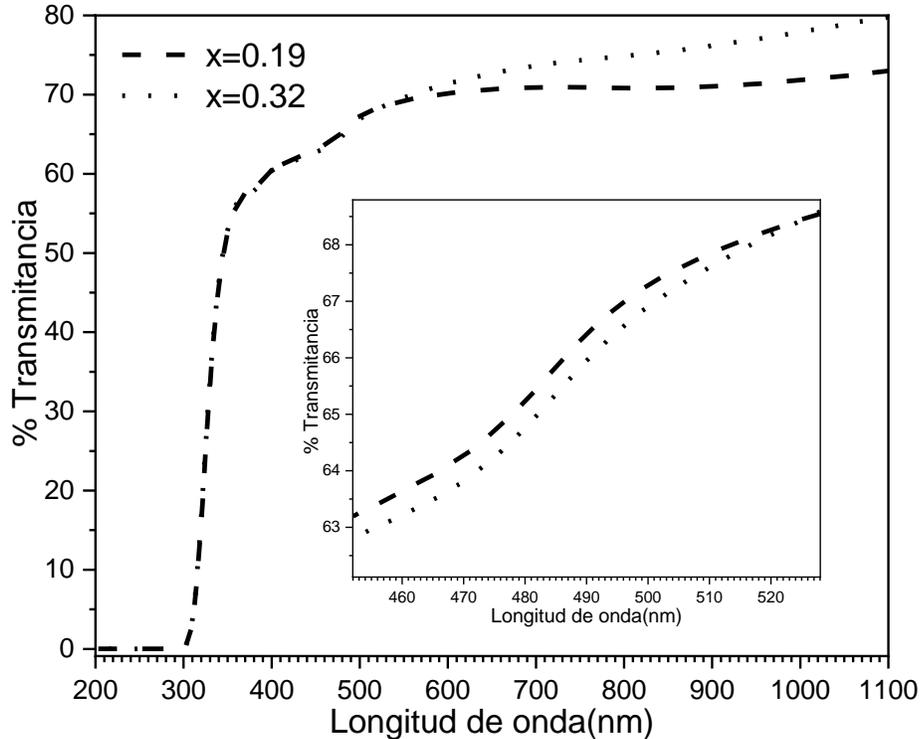
**Tabla 4.5. Tamaño de cristal de las películas crecidas con citrato de sodio**

<b>x real</b>	<b>Tamaño de cristal (nm)</b>
<b>0</b>	<b>11.14</b>
<b>0.19</b>	<b>12.42</b>
<b>0.32</b>	<b>17.16</b>
<b>1</b>	<b>1.82</b>

El incremento en el tamaño de cristal podría estar relacionado a la predominancia del mecanismo de crecimiento ion por ion. Ya que al formarse los núcleos sobre la superficie del sustrato estos seguirán creciendo durante el tiempo que dure la reacción [46] y, por ende, se tiene un aumento en el tamaño de cristal.

### **Propiedades ópticas**

Las películas sintetizadas empleando citrato de sodio fueron analizadas por espectrometría UV-Vis. Los espectros de transmitancia obtenidos son presentados en la **Figura 4.12**.



**Figura 4.12. Espectros de transmittancia de las películas crecidas por CBD del semiconductor ternario con citrato de sodio.**

Se observa que estas muestras presentan espectros de transmittancia similares a los registrados para las muestras crecidas sin citrato. Sin embargo, las películas con citrato tienen un canto de absorción perceptible, el cual se puede apreciarse que se encuentra alrededor de los 480 nm (ver inserto). El hecho de que el canto de absorción sea perceptible estaría indicando que las películas presentan un espesor lo suficientemente grueso para que la señal del vidrio no afecte del todo la apreciación del canto a diferencia de las muestras crecidas sin citrato.

De estos espectros transmittancia se determinaron los valores de band gap los cuales son presentados en la siguiente tabla.

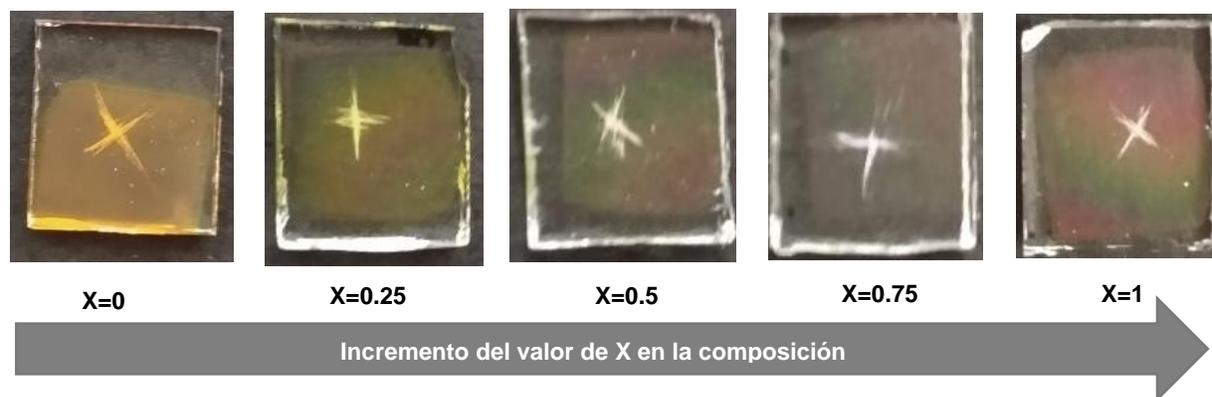
**Tabla 4.6. Band gap de las películas crecidas por CBD empleando citrato de sodio**

<b>Composición</b>	<b>Band gap (eV)</b>
<b>x=0</b>	<b>2.46</b>
<b>x=0.19</b>	<b>2.56</b>
<b>x=0.32</b>	<b>2.55</b>
<b>x=1</b>	<b>3.21</b>

Se puede observar que los valores registrados para esta serie experimental aumentaron, lo cual es un resultado esperado y se estaría confirmando la presencia del zinc en la película. También, se observa que existe una ligera disminución cuando se pasa de  $x=0.19$  a  $x=0.32$ ; este decremento puede atribuirse a que existe un incremento en el tamaño de cristal (ver Tabla 4.5) por lo cual, la energía necesaria requerida para poder excitar los electrones del material sería ligeramente menor.

## 4.2 Películas depositadas por ablación láser

En general, las películas crecidas mediante ablación láser presentan buena uniformidad, adherencia y lustrosidad. Conforme aumenta el valor de  $X$  en la composición, el color de las películas cambia de un amarillo, cuando  $X=0$ , hacia un blanco-transparente con una tonalidad de violeta y verde cuando  $X=1$ , como se presentan en las fotografías de la **Figura 4.13**.



**Figura 4.13. Fotografías de las películas del semiconductor ternario crecidas por LA.**

### Morfología superficial

Para analizar la morfología superficial, las muestras fueron observadas mediante microscopía electrónica de barrido y, a partir de esa observación, se obtuvieron las micrografías, a diferentes aumentos, para cada una de las películas crecidas por ablación a diferentes composiciones. Estas micrografías se muestran en la **Figura 4.14**, en la parte superior se indican los aumentos a los que se tomaron las imágenes.

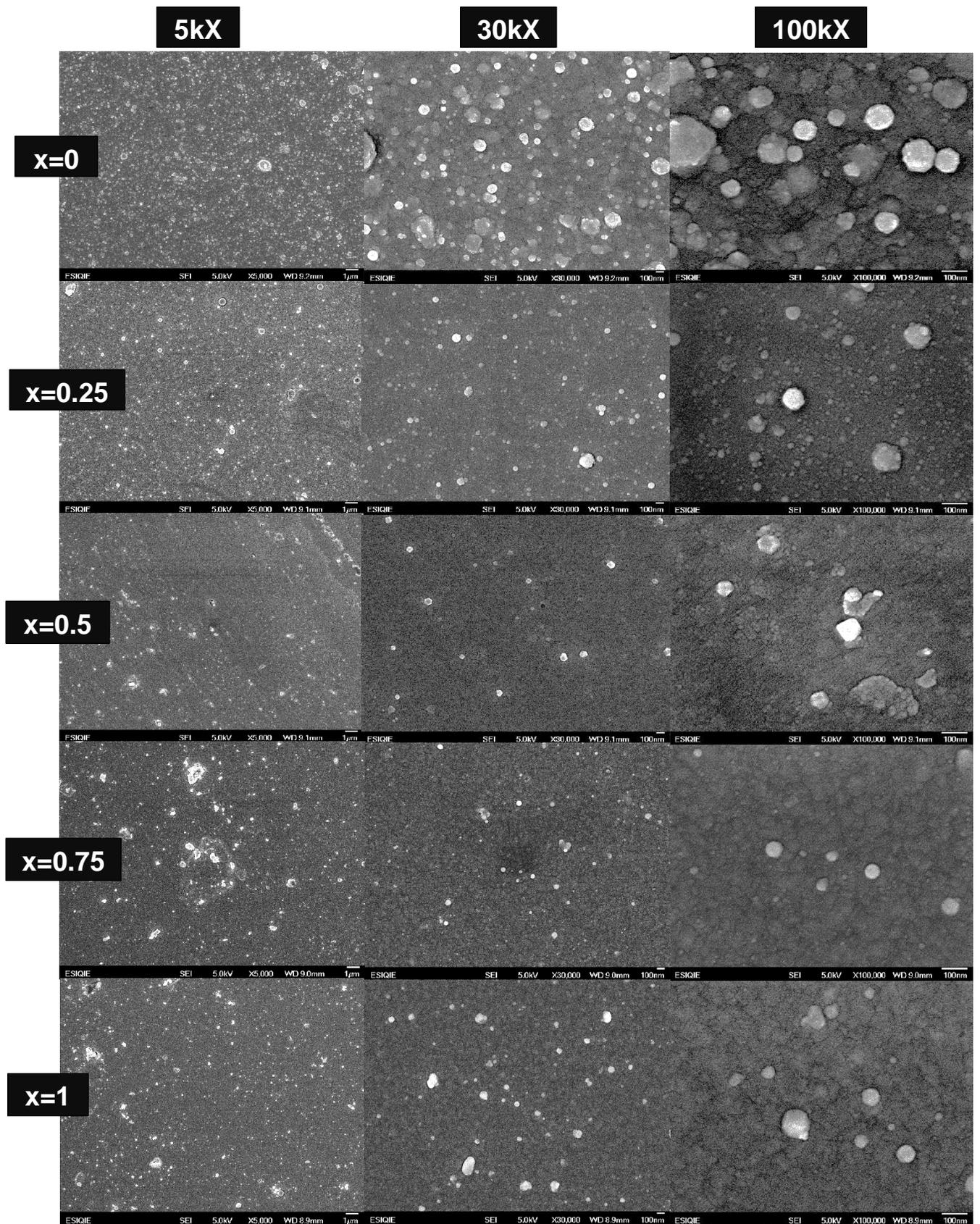


Figura 4.14. Micrografías de las películas sintetizadas por LA con diferentes valores de  $x$ .

De las micrografías se puede observar que todas las películas presentan una superficie homogénea y aparentemente plana. La observación más detallada sobre las imágenes tomadas a 30 y a 100 kX permite observar que la película de composición  $x=0$  está formada por partículas semiesféricas, además, no se percibe que la película esté formada por aglomerados de partícula, como las películas obtenidas por baño químico. También, se aprecia que hay una distribución variada en el diámetro de las partículas, estos diámetros van desde 30 hasta 165 nm.

Por otro lado, la película de composición  $x=0.25$  parece tener una morfología similar que la muestra anterior, pero con la diferencia de verse más plana y menos rugosa y, además, con partículas esféricas de menor tamaño; los diámetros registrados están entre los 30 y hasta 110 nm. La morfología cambia al adicionar más Zn al material, la película de composición  $x=0.5$  presenta, aparentemente, una superficie más plana que las composiciones más bajas, podría decirse que esta película es conformada por una capa casi continua del material ablacionado. Conforme se observa esta muestra a mayores aumentos, se distinguen muy pocas partículas individuales; viendo un poco más a detalle la micrografía tomada a 100kX la superficie es más densa y menos rugosa, aunque se logran apreciar algunas partículas individuales las cuales tienen tamaños en un intervalo de 30 y 80 nm. En la muestra de composición  $x=0.75$  se observa que la superficie está conformada por partículas semiesféricas planas con apariencia de granos de diferente tamaño, las cuales parecen estar compactadas en forma de capa sobre la superficie del sustrato como se aprecia en las imágenes a mayores aumentos. En comparación con la película  $x=0.5$  en esta muestra se alcanzan a percibir estos granos, esto indica que la densidad del material ha aumentado con el incremento de  $x$ . El tamaño de partícula en esta muestra está entre 26 nm y 66 nm.

Por último, la película  $x=1$  presenta una morfología muy similar que la apreciada en la película de composición  $x=0.75$  pero, al ver la imagen tomada al mayor de los aumentos, los granos, aunque tienen tamaños muy similares, son en su mayoría de forma irregular. En la **Tabla 4.7** se presentan los tamaños promedio de partícula de cada una de las muestras.

**Tabla 4.7. Tamaño de partícula de las películas crecidas por LA.**

<b>Muestra</b>	<b>Tamaño promedio de partícula (nm)</b>
<b>x=0</b>	<b>87.1</b>
<b>x=0.25</b>	<b>66.2</b>
<b>x=0.5</b>	<b>60.5</b>
<b>x= 0.75</b>	<b>55.7</b>
<b>x= 1</b>	<b>50.5</b>

De la tabla anterior se puede apreciar que existe una disminución en el tamaño de partícula conforme el contenido de Zn en el blanco de ablación incrementa y el Cd disminuye. Se observa que al pasar de composición 0 a 0.25 la disminución en el tamaño de partícula es considerable, pero, a partir de la composición de 0.25 la disminución no es tan notoria, un comportamiento similar al registrado en el tamaño de cristal determinado a partir de rayos X.

De este análisis se puede establecer que el Zn promueve un crecimiento en forma granular como se pudo observar en las micrografías; conforme se va incrementando la cantidad de Zn, las partículas iniciales se aplanan formándose granos, y las películas se vuelven más planas y densas. Por lo cual, la morfología superficial de este material puede modificarse y/o controlarse con la presencia de Zn.

### **Composición real de las películas**

Con el fin de analizar la composición química de las películas y verificar que la composición de las mismas no se modificó, con respecto al blanco, por efecto de la ablación, estas fueron sometidas a un análisis de EDS. Los porcentajes atómicos obtenidos y los valores de la composición x experimental, determinados a partir de dichos porcentajes, son presentados en la **Tabla 4.8**.

Tabla 4.8. Composición y porcentaje atómico de las películas crecidas por ablación láser.

Composición nominal	% atómico			Composición x real
	Cd	Zn	S	
x=0	51.3	0	48.7	0
x=0.25	26.2	29.1	44.7	0.53
x=0.5	13.5	39.3	47.2	0.74
x=0.75	6.4	46.2	47.4	0.87
x=1	0	50.7	49.3	1

De la tabla anterior se puede apreciar que el porcentaje de Cd va disminuyendo conforme la composición x de la muestra va aumentando, lo que es un resultado esperado ya que se disminuyó la cantidad CdS en los blancos de ablación. Sin embargo, al calcular la composición x experimental de las partículas se observa que esta difiere considerablemente de la composición nominal, es decir, de la composición de los blancos. Esto estaría indicando que la relación con la que están llegando los componentes de los blancos de ablación al sustrato no es estequiométrica como se observa en la gráfica de la **Figura 4.15**.

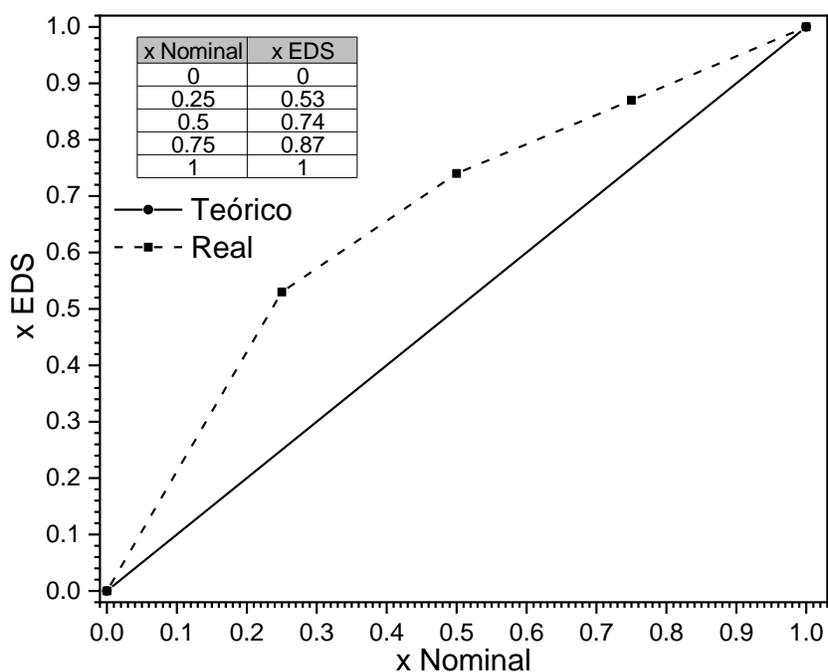


Figura 4.15. Gráfica composición nominal vs composición real

El depósito no estequiométrico pudiera atribuirse a diferentes factores, tales como a fluencia del haz [66], la absorción de la energía del haz por las especies del blanco y la probable dispersión diferencial de las especies en la pluma de ablación [67] lo que estaría provocando que el Cd no se esté depositando en el sustrato o que exista ablación preferencial (mayor coeficiente de absorción) del Zn con respecto al Cd presente en el blanco [68]. Algunos reportes mencionan que podría existir un proceso de sputtering en el depósito, ocasionado por el mismo plasma que está golpeando la película en formación [69]. Estos resultados explican el fuerte cambio en las características cristalinas y morfológicas observadas a partir de la película de composición real  $x=0.53$ .

### Estructura cristalina

En la **Figura 4.16** se presentan los difractogramas de las películas crecidas por AL con sus correspondientes composiciones reales.

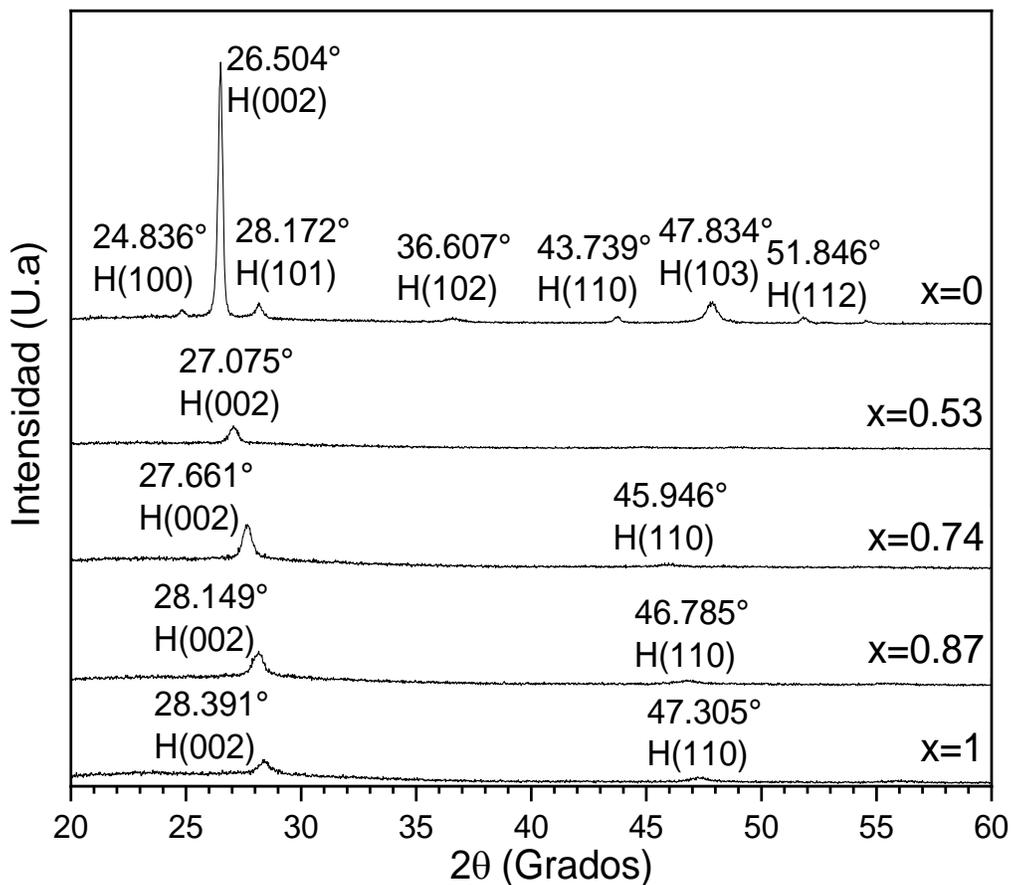


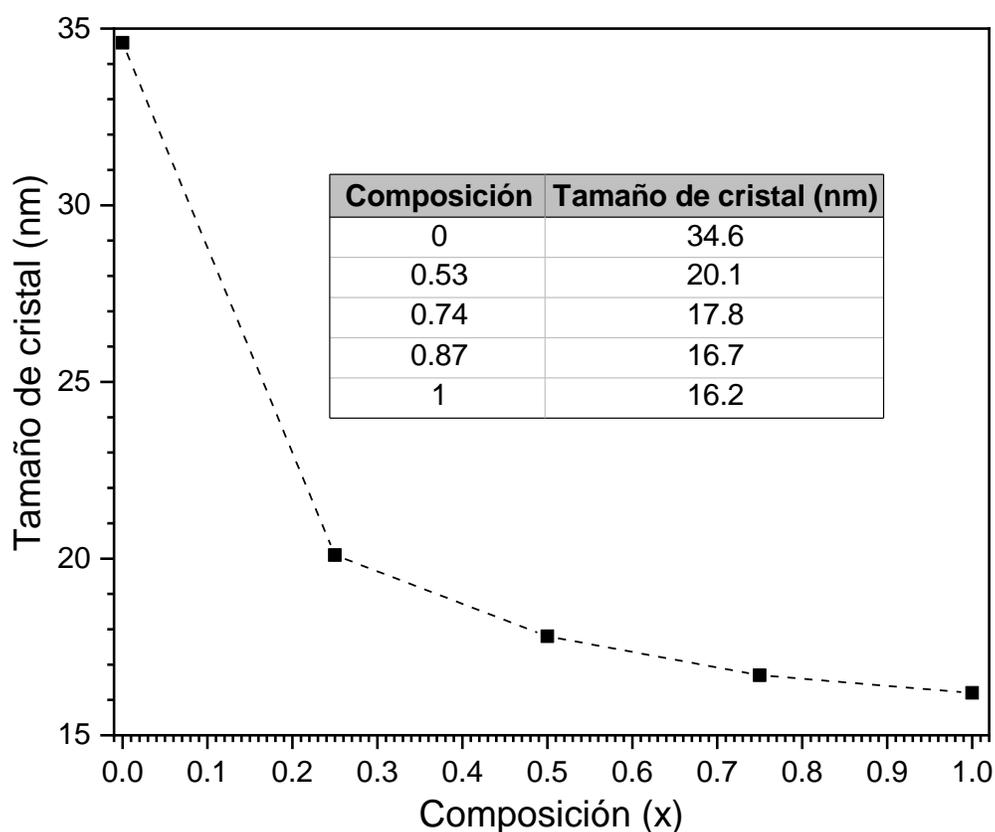
Figura 4.16. Difractogramas de las películas crecidas por LA.

De la imagen anterior se puede apreciar que todas las películas son cristalinas ya que presentan picos de difracción. La película de composición  $x=0$ , la cual pertenece al semiconductor binario CdS, presenta el pico más intenso y definido alrededor de  $26.504^\circ$  en  $2\theta$ , el cual puede ser atribuido tanto al plano (111) de la fase cúbica de acuerdo con la carta PDF 01-089-0440, y al plano (002) de la fase hexagonal conforme a la carta PDF 00-041-1049 y que la película presenta orientación preferencial en esta posición, la cual ha sido reportada por otros autores [54,70-72]. Con la presencia de los picos en las posiciones  $24.836^\circ$  y  $28.172^\circ$  se puede establecer que la fase cristalina para esta muestra es hexagonal, puesto que los dos picos mencionados son característicos de dicha fase. Este asentamiento se puede corroborar con la presencia de un pico de muy baja intensidad en la posición  $36.607^\circ$ , el cual es reportado para la fase hexagonal. Además de la presencia del último pico mencionado, se ha reportado que, a temperaturas mayores de  $300^\circ\text{C}$ , el CdS depositado por PLD [70,71] crece en fase hexagonal. La posición del pico más intenso, en las películas de composición  $x=0.25$ ,  $0.5$  y  $0.75$ , puede atribuirse al plano (002) de la fase hexagonal del semiconductor ternario, esto con base en las cartas de difracción PDF 00-049-1302 y PDF 00-024-1136. Para la película de composición de  $x=1$  se observa el pico más intenso alrededor de  $28.391^\circ$  en  $2\theta$ , el cual puede ser atribuido al plano (111) de la fase cúbica y al plano (002) de la fase hexagonal de acuerdo con las cartas PDF 00-005-0566 y PDF 00-036-1450 respectivamente; esto podría derivar en la idea de que existe una mezcla de fases cristalinas, sin embargo, ha sido reportado que para películas de ZnS depositadas por PLD [32,56], a temperaturas de depósito mayores a  $300^\circ\text{C}$  la estructura cristalina presente es hexagonal.

Por otro lado, partiendo del difractograma de CdS, al aumentar la composición  $x$  introduciendo átomos de Zn a la red cristalina del CdS los difractogramas de las películas cambian drásticamente; para las muestras con composiciones de  $x=0.25$  y mayores solo se observa el pico de alta intensidad correspondiente al plano (002), y otro pico apenas perceptible del plano (110). El pico del plano (002) disminuye fuertemente en intensidad y se ensancha y el nivel de ruido en los difractogramas aumenta, aun cuando las condiciones de barrido fueron las mismas para todas las muestras. Estos factores indican que la calidad cristalina del CdS se vio fuertemente

afectada por la introducción de los átomos de Zn en la red cristalina. Otro aspecto importante es que existe un desplazamiento hacia la derecha del pico del plano (002) conforme el valor de la composición aumenta; esto significa que se está presentando un encogimiento en la red debido a que el Zn posee un radio iónico menor ( $0.74\text{Å}$ ) en comparación al radio iónico del Cd ( $0.94\text{Å}$ ).

En la **Figura 4.17** se presenta la gráfica composición (x) vs tamaño de cristal. Los valores registrados para el tamaño de cristal fueron calculados de la misma forma que para las películas depositadas por baño químico.



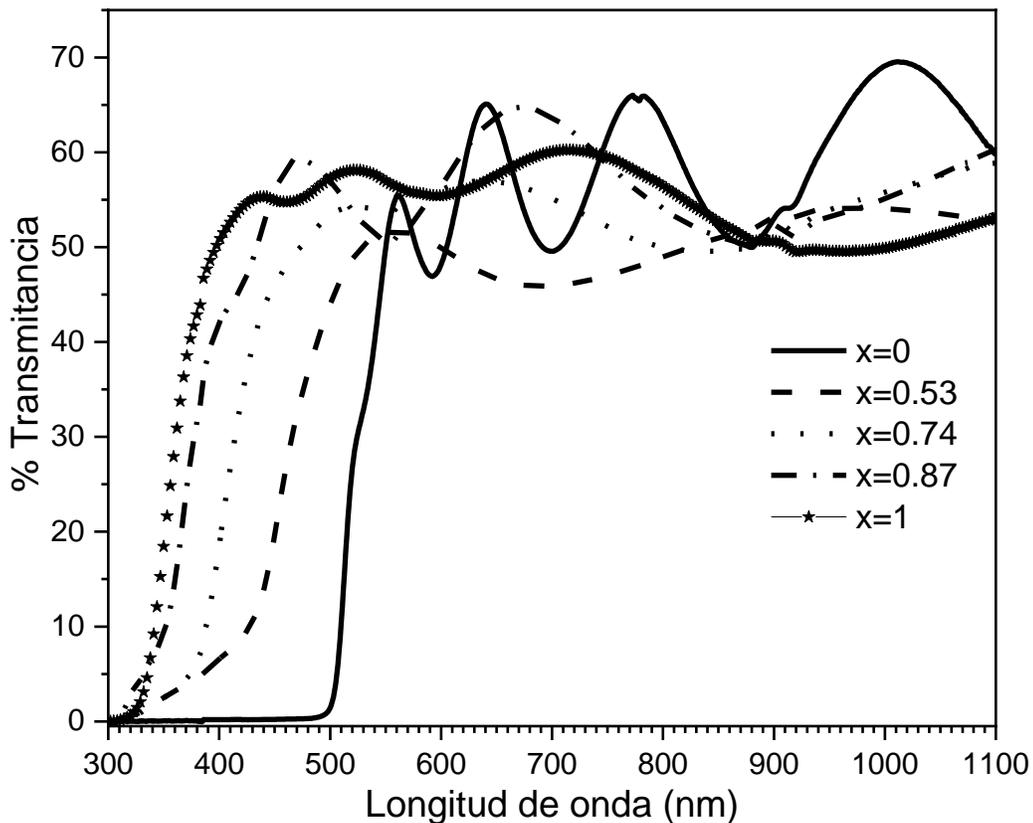
**Figura 4.17. Gráfica composición (x) vs Tamaño de cristal.**

El tamaño de cristal es del orden nanométrico, siendo la muestra  $x=0$  la que tiene el mayor tamaño de cristal toda la serie. Cuando la composición incrementó a  $x=0.25$  el tamaño de cristal disminuye casi a la mitad; lo que se observa como una pendiente pronunciada y podría indicar que la incorporación de Zn está limitando el crecimiento de los cristales en la película y provocando defectos cristalinos. Para composiciones mayores la gráfica muestra un cambio de pendiente hasta un comportamiento casi

lineal. Esto estaría indicando al introducir una pequeña cantidad ( $x=0.25$ ) de Zn en la red cristalina del CdS el crecimiento del cristal se limita y se forma una gran cantidad de defectos. Posteriormente, el efecto de agregar más átomos de Zn a la red es mucho menor.

### Propiedades ópticas

En la **Figura 4.18** se presentan los espectros obtenidos mediante espectrometría UV-vis de las películas crecidas por AL con sus respectivas composiciones reales.



**Figura 4.18.** Espectros de transmittancia de las películas crecidas por LA.

De acuerdo con las gráficas, la respuesta óptica de las películas presenta dos zonas, la zona de baja absorción o alta transmitancia (a la derecha) y la zona de fuerte absorción o canto de absorción (a la izquierda). Dentro de la zona de alta transmitancia se puede apreciar que los espectros exhiben interferencias, siendo los espectros de las películas de composición  $x=0$ ,  $x=0.87$  y  $x=1$  los que exhiben más interferencias. Estas interferencias son características de películas crecidas mediante métodos

físicos como se encuentra reportado en la literatura [56,73,74]. Estas interferencias son causadas debido a la interacción del haz incidente con tres interfaces: aire-película, película sustrato y sustrato aire [73,74]. El hecho que este tipo de interferencias estén presentes es un indicativo que las muestras mencionadas tienen buena calidad y uniformidad. A partir de estas interferencias se puede calcular el espesor óptico de manera teórica mediante el método usado por Gordillo y sus colaboradores [18] empleando la ecuación:

$$n = [M + (M^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2}$$

Donde  $M=2s/T_{\min} - (s^2+1)$  donde  $T_{\min}$  es el valor de transmitancia del máximo en el correspondiente valor de longitud de onda y  $s$  es el índice de refracción del sustrato. Los valores obtenidos mediante de la ecuación anterior son utilizados en la relación de espesor dada por:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)}$$

Donde  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción en dos consecutivos máximos y  $\lambda_1 \lambda_2$  son sus correspondientes valores de longitud de onda. Para este método, es necesario que el espectro presente al menos tres patrones de interferencia; las muestras que tienen esa cantidad son  $x=0$  y  $x=1$ , por lo que la determinación del espesor únicamente se realizó para estas dos películas. Después del cálculo, los resultados obtenidos de la determinación del espesor teórico fueron de 378 nm para la película  $x=0$  y 360 nm para la película  $x=1$ .

La **Figura 4.19** muestra los cantos de absorción de cada una de las películas más a detalle

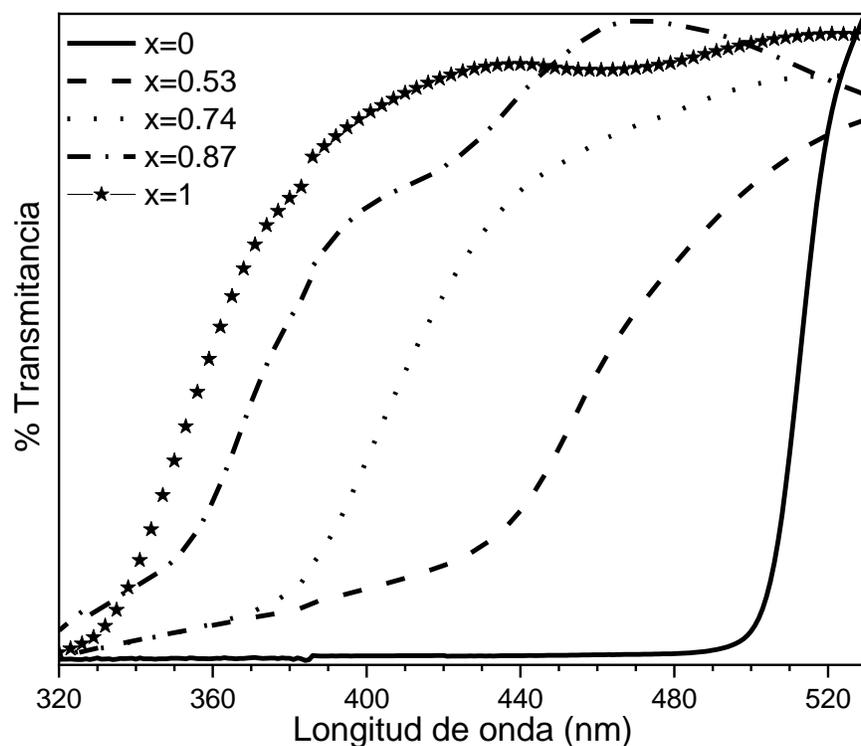


Figura 4.19. Cantos de absorción de las películas sintetizadas por LA.

Los espectros presentan cantos de absorción bien definidos. Esto puede atribuirse a un buen ordenamiento de las películas, lo que particularmente es notorio en la verticalidad del canto de la película de composición  $x=0$  que mostró mejor calidad cristalina en los análisis de DRX. La posición del canto de absorción presenta un corrimiento hacia menores longitudes de onda hasta alcanzar la posición correspondiente al ZnS alrededor de 344 nm. A partir de los gráficos de transmitancia, se determinaron los valores de band gap para cada una de las muestras mediante el método de la derivada de la densidad óptica. En la **Figura 4.20** se muestran las gráficas de Composición vs Band gap teórico y experimental. Los valores teóricos del band gap para cada una de las muestras fueron determinados empleando la siguiente relación reportada por Jibao Lu [75]:

$$E_g(\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}) = (1 - x)E_g(\text{CdS}) + xE_g(\text{ZnS}) - bx(1 - x)$$

Donde:

- $x$ : la composición.
- $E_g(\text{CdS})$ : valor teórico de band gap para el CdS (2.42 eV).

- $E_g$  (ZnS): valor teórico de band gap para el ZnS (3.6 eV).
- b: el parámetro de inclinación para el material ternario, cuyo valor es 0.64 eV

[75].

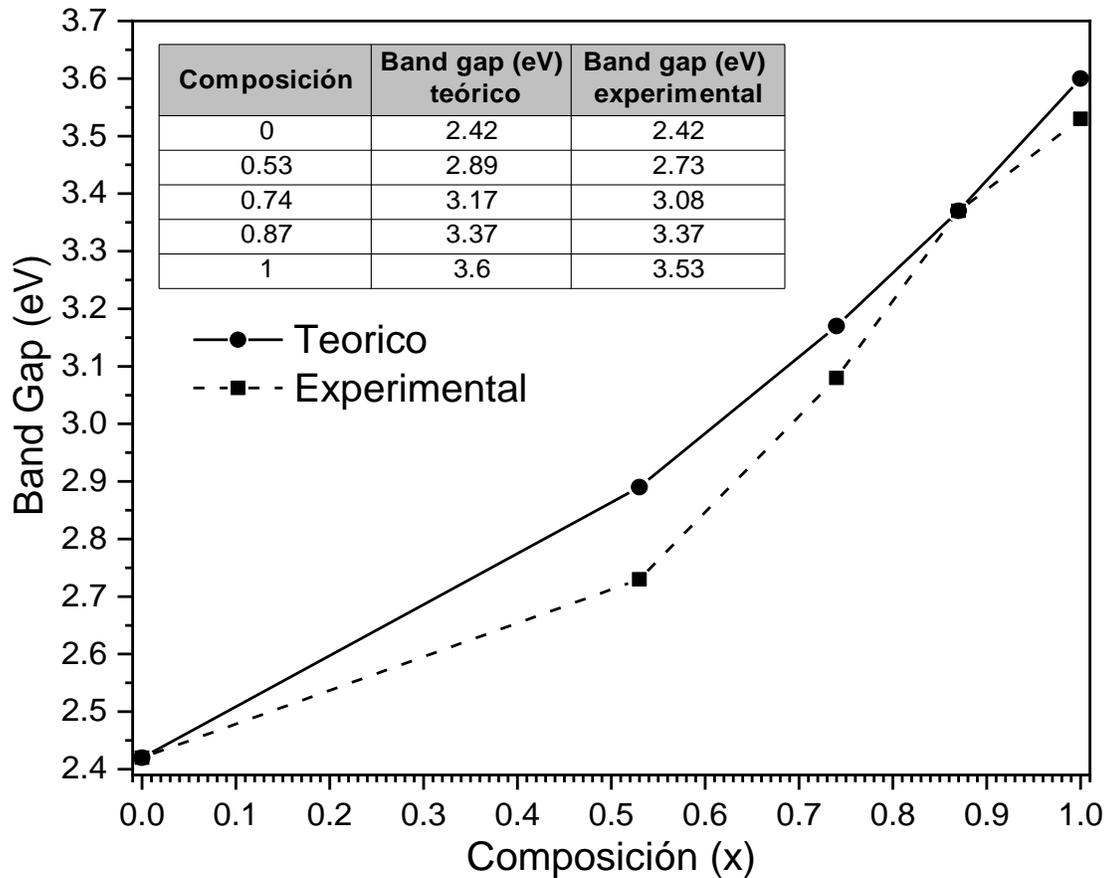


Figura 4.20. Variación del Band gap en función de la composición

Se observa que el valor del band gap incrementa de 2.42 eV para el CdS hasta 3.52 eV para el ZnS, el cual era algo que se esperaba dado el corrimiento del canto de absorción. También, se aprecia que existe un cambio en el valor de la pendiente de los valores experimentales con respecto a los teóricos cuando la composición pasa de 0 a 0.53, esto puede atribuirse al efecto que se tiene por la disminución del tamaño de cristal (de 34.6 a 20.1 nm). Por otro lado, en el intervalo de  $x=0.53$  a 1 se tiene una pendiente más pronunciada con un comportamiento casi lineal y con valores cercanos a los teóricos; el bajo decremento en el tamaño de cristal en estas muestras, el cual es apenas perceptible, podría estar ocasionando este comportamiento.

## CONCLUSIONES

- La obtención del semiconductor ternario  $Cd_{1-x}Zn_xS$  por medio de Depósito por Baño Químico se ve afectada por la formación de los complejos metálicos amoniacales  $[Cd[NH_3]_4^{2+}]$  y  $[Zn[NH_3]_4^{2+}]$ , de los cuales, el complejo de cadmio presenta una menor estabilidad que la que presenta el complejo de zinc, por lo que, la descomplejación de este último es más lenta favoreciéndose así el depósito de Cd.
- Bajo las condiciones empleadas del Baño Químico para la obtención del material ternario, a composiciones nominales de 0.5 y menores se obtuvieron películas con composiciones reales desde  $x=0.11$  hasta  $x=0.37$ , mientras que para composiciones nominales por arriba de 0.5, se ve favorecida la precipitación de ZnO.
- La morfología de las películas crecidas sin la presencia de citrato de sodio en el baño se modifica conforme aumenta la cantidad de Zn formándose grandes aglomerados de partículas. A su vez, la calidad cristalina en las películas disminuye con el incremento de la cantidad de zinc en las películas, así como también, existe un ligero aumento en los valores del band gap de 2.44 a 2.56 eV.
- El empleo de citrato de sodio ( $Na_3C_6H_5O_7$ ), como agente complejante para el precursor de Zn, no benefició el incremento en el valor de  $x$ , sin embargo, su presencia sí afectó la morfología y la estructura cristalina de las películas, teniendo morfología de aglomerados de partículas en forma de “gusano”, mientras que, la estructura cristalina se ve afectada en el plano de difracción, teniéndose orientación preferencial en el plano (100) de la fase hexagonal a diferencia de las muestras crecidas sin la presencia de citrato de sodio; las cuales presentan una morfología de aglomerados de partículas esféricas y orientación preferencial en el plano (002) de la fase hexagonal.
- La técnica de Ablación Láser permite obtener películas de  $Cd_{1-x}Zn_xS$  variando la composición desde 0 hasta 1.

- En las películas sintetizadas por Ablación Láser la composición de las películas es mayor que la composición de su respectivo blanco, es decir, en las películas se tiene una mayor cantidad de Zn, con lo cual, mediante este método de crecimiento, el depósito de Zn se ve favorecido y, por lo tanto, la obtención del material ternario es menos complicada por esta vía que por la técnica de Baño Químico.
- La morfología en las películas crecidas por Ablación Láser se ve afectada con el incremento de Zn, volviéndose más plana y densa; por otro lado, también la calidad cristalina se ve afectada disminuyendo con el incremento de la composición, mientras que el valor de band gap aumenta considerablemente desde 2.42 hasta 3.53 eV. La temperatura del sustrato promueve la formación de la fase hexagonal tipo wurtzita.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Alhammadi, K. Moon, H. Park and W. Kyoung Kim, "Effect of different cadmium salts on the properties of chemical-bath deposited CdS thin films and Cu(InGa)Se<sub>2</sub> solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 625, pp. 56-61, 2017.
- [2] J. Han, Y. Jian, Y. He, Y. Liu, X. Xiong, L. Cha, V. Krishnakumar and H-J. Schimper, "Nanostructures of CdS thin films prepared by various technologies for thin films solar cells", *Materials Letters*, vol. 177, pp. 5-8, 2016.
- [3] R. Bube, "Cadmium Sulfide and Telluride", in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Pergamon, Elsevier, 2001, pp. 873-879.
- [4] A. Beggas, B. Benhaoua, A. Attaf and M. Aida, "Growth study of CdS thin films deposited by chemical bath", *Optik*, vol. 127, pp. 8423-8430, 2016.
- [5] P. Luque, A. Castro-Beltran, A. Vilchis-Nestor, M. Quevedo-Lopez and A. Olivas, "Influence of pH on properties of ZnS thin films deposited on SiO<sub>2</sub> substrate by chemical bath deposition", *Materials Letters*, vol. 140, pp. 148-150, 2015.
- [6] X-B. Xu, X-Y. Wang, W-P. Gu, S. Quan and Z. Zhang, "Study on influences of CdZnS buffer layer on CdTe solar cells", *Superlattices and Microstructures*, vol. 109, pp. 463-469, 2017.
- [7] S. U. Offiah, A. N.C. Agbogu, A. C. Nwanya, A. C. Nkele, U. K. Chime, B. Sone, M. Duvenhage, S. Botha, A. Ekwealor, R. Osuji, M. Maaza and F. I. Ezema, "Influence of cadmium precursor concentrations on the structural, optical and electrochemical impedance properties of CdZnS thin films", *Vacuum*, vol. 160, pp. 246-254, 2019.
- [8] S. Akhanda, R. Matin, M. Shahriar Bashar, A. Kowsar, M. Rahaman and Z. Hasan Mahmood, "Experimental Study on Structural, Optical and Electrical Properties of

Chemical Bath Deposited CdZnS Thin Films”, *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications*, vol. 7, no. 1, 2017.

- [9] S. Azizi, H. Rezagholipour Dizaji and M. Ehsani, “Structural and optical properties of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S (x=0,0.4,0.8 and 1) thin films prepared using the precursor obtained from microwave irradiation processes”, *Optik*, vol. 127, pp. 7104-7114, 2016.
- [10] B. Agopcan, Aky, D. Akyüz, F. Karaca , C. Sarioglu and A. Koca, “A new sulfur source for the preparation of efficient Cd(1-x)Zn<sub>x</sub>S photocatalyst for hydrogen evolution reaction”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 43, pp. 8206-8220, 2018.
- [11] A. Kumar Chawla, S. Singhal, H. Om Gupta and R. Chandra, “Study of the physical properties of PLD grown cobalt doped nanocrystalline Zn<sub>0.9</sub>Cd<sub>0.1</sub>S thin films”, *Thin Solid Films* , vol. 520, pp. 1437-1441, 2011.
- [12] S. Singhal, A. Kumar Chawla, H. Om Guota and R. Chandra , “Effect of laser flux density on ZnCdS thin films”, *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1402-1406, 2009.
- [13] L. Prat Viñas and J. Calderer Cardona, *Dispositivos electrónicos y fotónicos. Fundamentos*, Catalunya: Ediciones UPC, 2003, p. 11.
- [14] H. Ibach and H. Lüth, *Solid-State Physics*, Cuarta ed., Berlin: Springer, 2009.
- [15] A. Rockett, *The Materials Science of Semiconductors*, New York: Springer, 2008.
- [16] I. Hernández-Calderón, “Chapter 14 - Layer-by-Layer Growth of Thin Films of Ternary Alloys of II–VI Semiconductors by Submonolayer Pulsed Beam Epitaxy (SPBE)”, in *Molecular Beam Epitaxy*, Elsevier, 2018, pp. 315-326.
- [17] S. Adachi, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors*, John Wiley & Sons, 2009, p. 422.

- [18] G. Gordillo, C. Calderón and F. Rojas, "Determination of optical constants of  $Zn_xIn_{1-x}Se$  thin films deposited by evaporation", *Revista Mexicana de Física*, vol. 49, no. 4, pp. 329-334, 2003.
- [19] E. Sánchez-Ramírez, M. Hernández-Pérez, J. Aguilar-Hernández and G. Contreras-Puente, "Bath atomic composition and deposition time influence on the properties of nanostructured  $CdS_{0.5}Se_{0.5}$  thin films synthesized by CBD", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 165, pp. 119-124, 2015.
- [20] G. Arreola-Jardón, L. González, L. García-Cerda, B. Gnade, M. Quevedo-López and R. Ramírez-Bon, "Ammonia-free chemically deposited CdS films as active layers in thin film transistors", *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 517-520, 2010.
- [21] Y. Li Song, Y. Li, F. Qun Zhou, P. Fei Ji, X. Jun Sun, M. Li Wan and M. Li Tian, "White electroluminescence from a prototypical light-emitting diode based on CdS/Si heterojunctions", *Materials Letters*, vol. 196, pp. 8-11, 2017.
- [22] J. Hiie, T. Dedova, V. Valdna and K. Muska, "Comparative study of nanostructured CdS thin films prepared by CDB and spray pyrolysis: Annealing effect", *Thin solid films*, Vols. 511-512, pp. 443-447, 2006.
- [23] A. Mukherjee, B. Satpati, S. Bhattacharyya, R. Ghosh and P. Mitra, "Synthesis of nanocrystalline CdS thin film by SILAR and their characterization", *Physica E*, vol. 65, pp. 51-55, 2015.
- [24] J. Nishino, S. Chatani, Y. Uotani and Y. Nosaka, "Electrodeposition method for controlled formation of CdS films from aqueous solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 473, pp. 217-222, 1999.
- [25] B. Ulrich, H. Sakai and Y. Segawa, "Optoelectronic properties of thin film CdS formed by ultraviolet and infrared pulsed-laser deposition", *Thin Solid Films*, vol. 385, pp. 220-224, 2001.

- [26] A. C. Society, "Molecule of the Week Archive Zinc Sulfide", 26 10 2020. [Online]. Available:<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/z/zinc-sulfide.html>. [Accessed 20 11 2021].
- [27] Y. Yusoff, P. Chelvanathan, N. Kamaruddin, M. Akhtaruzzaman and N. Amin, "A low cost and single source atmospheric pressure vapor phase epitaxy of ZnS for thin films photovoltaic applications", *Materials Letters*, vol. 221, pp. 216-219, 2018.
- [28] K. Qiu, D. Qiu, L. Cai, S. Li, W. Wu, Z. Liang and H. Shen, "Preparation of ZnS thin films and ZnS/p-Si heterojunction solar cells", *Materials Letters*, vol. 198, pp. 23-26, 2017.
- [29] H. Kaplan, S. Sarsici, S. Akay and M. Ahmetoglu, "The characteristics of ZnS/Si heterojunction diode fabricated by thermionic vacuum arc", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 724, pp. 543-548, 2017.
- [30] K. Ben Bacha, N. Bitri and H. Bouzouita, "Effect of annealing parameters on structural and morphological properties of sprayed ZnS thin films", *Optik*, vol. 127, pp. 3100-3104, 2016.
- [31] K. Priya, V. Ashith, G. K. Rao and G. Sanjeev, "A comparative study of structural, optical and electrical properties of ZnS thin films obtained by thermal evaporation and SILAR techniques", *Ceramics International*, vol. 47, pp. 10487-10493, 2017.
- [32] K. Yang, B. Li and G. Zeng, "Effects of temperature on properties of ZnS thin films deposited by pulsed laser deposition", *Superlattices and Microstructures*, vol. 130, pp. 409-415, 2019.
- [33] M. Masab, H. Muhammad, F. Shah, M. Yasir and M. Hanif, "Facile synthesis of CdZnS QDs: Effects of different capping agents on the photoluminescence", *Materials Science in Semiconductors Processing*, vol. 81, pp. 113-117, 2018.
- [34] A. Yakoubi, T. Ben Chaabane, A. Aboulaich, R. Mahiou, L. Balan, G. Medjahdi and R. Schneider, "Aqueous synthesis of Cu-doped CdZnS quantum dots with

- controlled and efficient photoluminescence”, *Journal of Luminescence*, vol. 175, pp. 193-202, 2016.
- [35] X. Liu, Y. Jiang, F. Fu, W. Guo, W. Huang and L. Li, “Facile synthesis of high-quality ZnS, CdS, CdZnS, and CdZnS/ZnS core/shell quantum dots: characterization and diffusion mechanism”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 16, pp. 1723-1729, 2013.
- [36] F. Li, L. You, H. Li, X. Gu, J. Wei, X. Jin, C. Nie, Q. Zhang and Q. Li, “Emission tunable CdZnS/ZnSe core/shell quantum dots for white light emitting diodes”, *Journal of Luminescence*, vol. 192, pp. 867-874, 2017.
- [37] G. Selvan, M. Abubacker and A. Balu, “Structural, optical and electrical properties of Cl-doped ternary CdZnS thin films towards optoelectronic applications”, *Optik*, vol. 127, pp. 4943-4947, 2016.
- [38] V. Hernández-Calderon, O. Vigil-Galán, F. Pulgarín-Agudelo, M. Courel, A. Arce-Plaza, F. Cruz-Gandarilla, F. Sánchez-Rodríguez and J. Roque-De la Puente, “Optimization of  $Cd_xZn_{1-x}S$  compound from CdS/ZnS bi-layers deposited by chemical bath deposition for thin film solar cells application”, *Thin Solid Films*, vol. 676, pp. 100-107, 2019.
- [39] K. Zhang, D. Jing, C. Xing and L. Guo, “Significantly improved photocatalytic hydrogen production activity over  $Cd_{1-x}Zn_xS$  photocatalysts prepared by a novel thermal sulfuration method”, *Hydrogen Energy*, vol. 32, pp. 4685-4691, 2007.
- [40] G. Hodes, “Semiconductor and ceramic nanoparticle films deposited by chemical bath deposition”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, pp. 2181-2196, 2007.
- [41] F. G. Hone, F. K. Ampong, R. K. Nkum and F. Boakye, “Band gap engineering in lead sulphur selenide ( $PbS_{1-x}Se_x$ ) thin films synthesized by chemical bath deposition method”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, pp. 2893-2900, 2017.

- [42] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, New York: Marcel Dekker Inc., 2003.
- [43] I. Carreón-Moncada, L. González, M. Pech-Canul and R. Ramírez-Bon, "Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S thin films with low Zn content obtained by an ammonia-free chemical bath deposition process", vol. 548, pp. 270-274, 2013.
- [44] W-L. Liu, C-S. Yang, S-H. Hsieh, W-J. Chen and C-L. Fern, "Effect of deposition variables on properties of CBD ZnS thin films prepared in chemical bath of ZnSO<sub>4</sub>/SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>/Na<sub>3</sub>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>/NH<sub>4</sub>OH", *Applied Surface Science*, vol. 264, pp. 213-218, 2013.
- [45] A. Karimi, B. Sohrabi and M. Vaezi, "Highly transparent, flexible and hydrophilic ZnS thin films prepared by a facile and environmentally friendly chemical bath deposition method", *Thin Solid Film*, vol. 651, pp. 97-110, 2018.
- [46] A. Higareda-Sánchez, R. Mis-Fernández, I. Rimmaudo, E. Camacho-Espinosa and J. Peña, "Evaluation of pH and deposition mechanisms effect on tin sulfide thin films deposited by chemical bath deposition", *Superlattices and Microstructures*, vol. 151, p. 106831, 2021.
- [47] M. S. Mahdi, K. Ibrahim, N. M. Ahmed, A. Hmood, S. A. Azzez, F. I. Mustafa and M. Bououdina, "Influence of pH value on structural, optical and photoresponse properties of SnS films grown via chemical bath deposition", *Materials Letters*, vol. 210, pp. 279-282, 2018.
- [48] D. B. Chrisey and G. K. Huble, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley Interscience, 1994.
- [49] K. J. Salas P., V. J. Garica, F. Fernández Rojas and C. Fernández Rojas, "REGÍMENES DE ABLACIÓN LÁSER EN LA ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS", *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V*, vol. 25, no. 4, pp. 121-126, 2010.

- [50] M. Stafe, A. Marcu and N. N. Puscas, Pulsed Laser Ablation, Springer, 2014, p. 233.
- [51] L. Zhou, N. Tang, S. Wu and Y. Xue, "Influence of Deposition Time on ZnS Thin Films Performance with Chemical Bath Deposition", *Physics Procedia*, vol. 22, pp. 354-359, 2011.
- [52] A. A. AL-Jubory, "Study on the Effect of Copper Doping on the Structural and Optical Properties of Cd<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>S Nanocrystalline Thin Films Prepared by Chemical Bath Deposition", *International Journal of Science and Technology*, vol. 2, no. 10, pp. 707-712, 2012.
- [53] H. Yao, H. Shen, X. Zhu, J. Jiao, J. Li and W. Wang, "Influence of Cd source concentration on photo-current response property of Cd<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>S film prepared by chemical bath deposition", *Ceramics International*, vol. 42, pp. 2466-2471, 2016.
- [54] V. Martínez-Landeros, N. Hernandez-Como, G. Gutierrez-Heredia, M. Quevedo-Lopez and F. Aguirre-Tostado, "Structural, chemical and electrical properties of CdS thin films fabricated by pulsed laser deposition using varying background gas pressure", *Thin Solid Films*, vol. 682, pp. 24-28, 2019.
- [55] H. Sakai, T. Tamaru, T. Sumomogi, H. Ezumi and B. Ullrich, "Crystal Direction of CdS Thin Film Produced by Laser Ablation", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 7R, pp. 4149-4153, 1998.
- [56] S. Zanettini, F. Bissoli, L. Nasi, P. Ranzieri and E. Gilioli, "Low temperature pulsed electron deposition and characterization of ZnS films for application in solar cells", *Crystal Research & Technology*, vol. 46, no. 8, pp. 881-884, 2011.
- [57] F. J. Castillo Plata and M. A. Palacios Mandujano, Crecimiento y caracterización de películas delgadas de semiconductor ternario CdS<sub>1-x</sub>Sex mediante ablación láser y depósito en baño químico. Tesis Licenciatura, Ciudad de México: ESIQIE-IPN, 2017.

- [58] E. A. Sánchez Ramírez, Crecimiento y caracterización de películas delgadas de  $Cd_{1-x}S_x$  depositadas por baño químico. Tesis Maestría, México, D.F: ESIQIE-IPN, 2013.
- [59] F. Göde, C. Gümüs and M. Zor, "Investigation on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method", *Journal of crystal growth*, vol. 299, pp. 136-141, 2007.
- [60] K. Deepa, K. Preetha, K. Murali, A. Dhanya, A. Ragina and T. Remadevi, "The effect of various complexing agents on the morphology and optoelectronic properties of chemically deposited ZnS thin films: A comparative study", *Optik*, vol. 125, pp. 5727-5732, 2014.
- [61] B. T. Nasr, N. Kamoun and C. Guasch, "Structure, surface composition, and electronic properties of zinc sulphide thin films", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 96, pp. 84-89, 2006.
- [62] C. A. VanderHyde, S. Sartale, J. M. Patil, K. P. Ghoderao, J. P. Sawent and R. B. Kale, "Room temperature chemical bath deposition of cadmium selenide, cadmium sulfide and cadmium sulfoselenide thin films with novel", *Solid State Sciences*, vol. 48, pp. 186-192, 2015.
- [63] E. Alvarez-Coronado, L. Gonzáles, J. Rendón-Ángles, M. Meléndez-Lira and R. Ramírez-Bon, "Study of the structure and optical properties of Cu and Mn in situ doped ZnS films by chemical bath deposition", *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 81, pp. 68-74, 2018.
- [64] F.-P. Yu, S.-L. Ou, P.-C. Yao, B.-R. Wu and D.-S. Wu, "Structural, Surface Morphology and Optical Properties of ZnS Films by Chemical Bath Deposition at Various Zn/S Molar Ratios", *Journal of Nanomaterials*, vol. 214, p. 7 pages, 2014.
- [65] C. Tian, J. Gao, W. Li, L. Feng and L. Wu, "Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S thin films with low Zn content prepared by chemical bath deposition", *International journal of photoenergy*, vol. 2012, pp. 1-5, 2012.

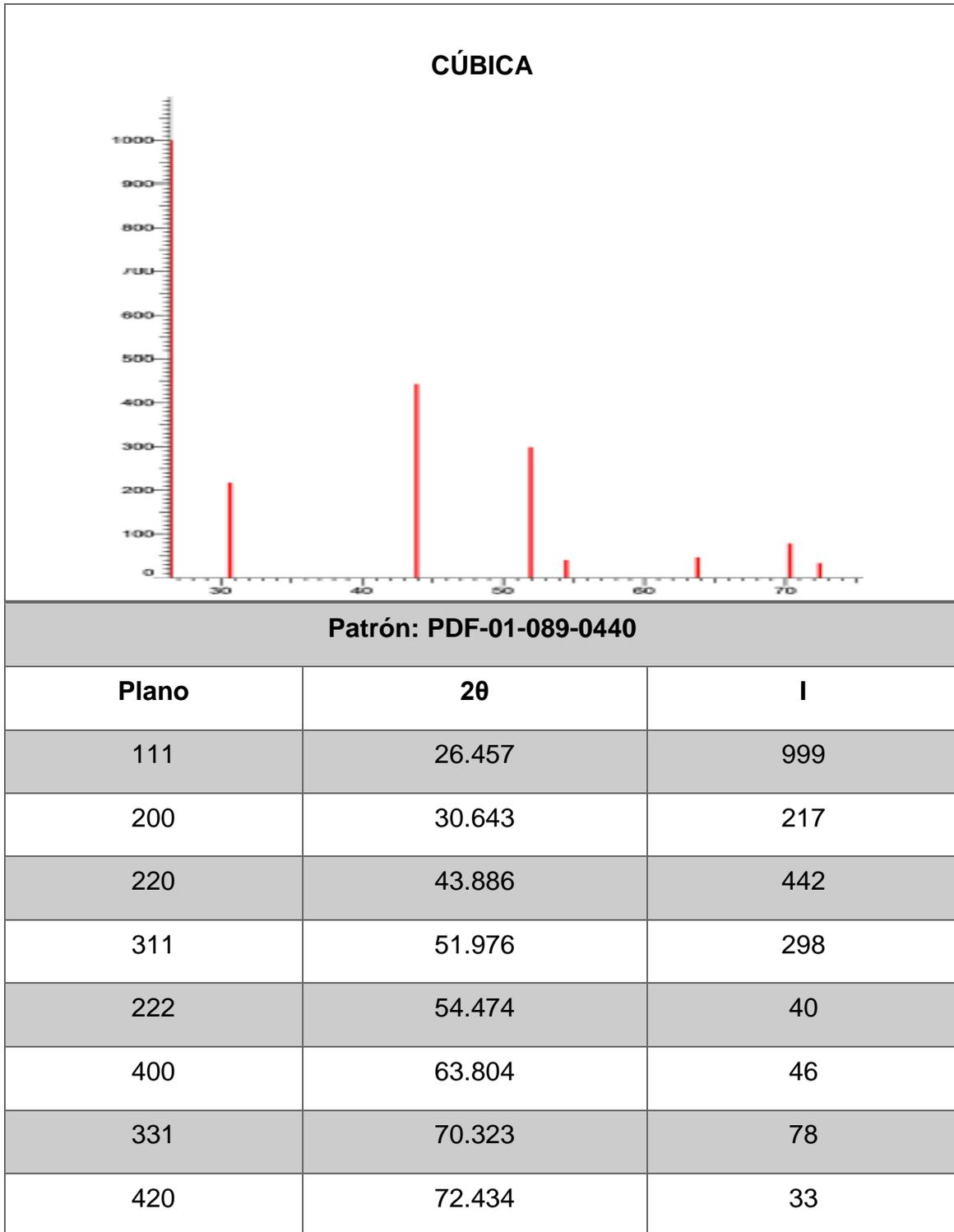
- [66] J. Schou, "Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film", *Applied Surface Science*, vol. 225, no. 10, pp. 5191-5198, 2009.
- [67] "Stoichiometry issues in pulsed-laser deposition of alloys grown from multicomponent targets", *Applied Physics A Materials Science & Processing*, vol. 69, pp. S23-S27, 1999.
- [68] T. Yano, T. Ooie, M. Yoneda and M. Katsumura, "Amorphous alloy films deposited by excimer laser ablation using sintered Ta-Ni targets", *Journal of materials science letters*, no. 15, pp. 1994-1996, 1996.
- [69] E. van de Riet, J. Kools and J. Dieleman, "Incongruent transfer in laser deposition of FeSiGaRu thin films", *Journal of Applied Physics*, vol. 73, pp. 8290-8296, 1993.
- [70] A. Oliva, R. Castro-Rodríguez, O. Solís-Canto, V. Sosa, P. Quintana and J. Peña, "Comparison of properties of CdS thin films grown by two techniques", *Applied Surface Science*, vol. 205, pp. 56-64, 2003.
- [71] X. Tong, Z. Jiang, Z. Liu, M. Luo, Y. Li, P. Lu, G. Yang and H. Long, "Structural characterization of CdS thin films on quartz formed by femtosecond pulsed laser deposition at high temperature", *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 2003-2008, 2008.
- [72] H. Sakai, T. Tamaru, T. Sumomogi, H. Ezumi and B. Ullrich, "Crystal Direction of CdS Thin Films Produced by Laser Ablation", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37, pp. 4149-4153, 1998.
- [73] M. Zubair, M. Chowdhury, M. Bashar, M. Sami and M. Islam, "Thickness dependent correlation between structural and optical properties of textured CdSe thin film", *AIP Advances*, vol. 9, no. 045123, 2019.
- [74] M. Tareque Chowdhury, M. Abdullah Zubair, H. Takeda, K. M. Amjad Hussain and M. Fakhrul Islam, "Optical and structural characterization of ZnSe thin film

fabricated by thermal vapour deposition technique”, *AIMS Materials Science*, vol. 4, no. 5, pp. 1095-1121, 2017.

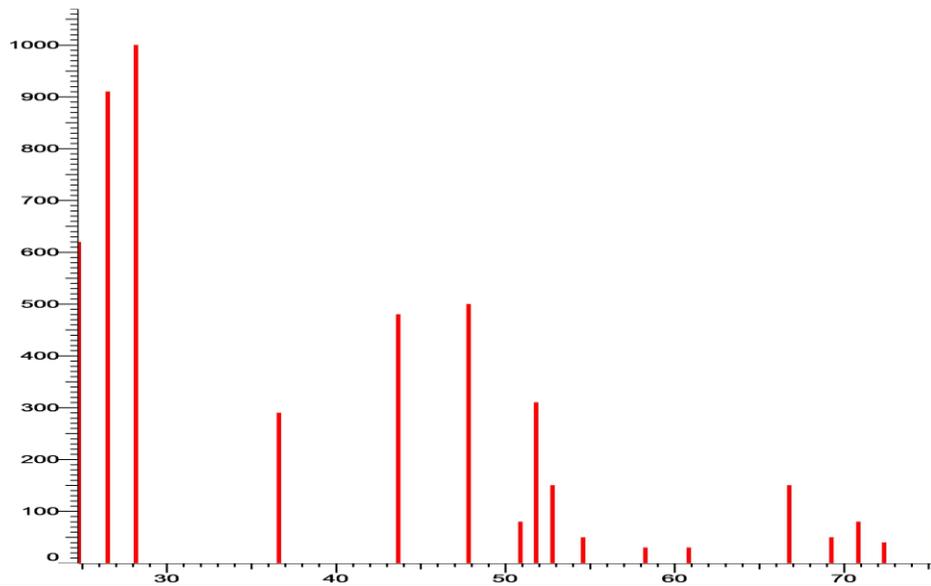
- [75] J. Lu, Y. Dai, M. Guo, W. Wei, Y. Ma, S. Han and B. Huang, “Structure and Electronic Properties and Phase Stabilities of the Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S Solid Solution in the Range of 0 ≤ x ≤ 1”, *Chemistry Europe*, vol. 13, no. 1, pp. 147-154, 2012.
- [76] K. W. Böer and U. W. Pohl, *Semiconductor Physics*, Cham: Springer, 2018.
- [77] M. Ortuño-López, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván and R. Ramírez-Bon, “Chemically deposited CdS films in an ammonia-free cadmium-sodium citrate system”, *Thin solid films*, no. 457, pp. 278-284, 2004.
- [78] M. Ortuño-Lopez, J. Valenzuela-Jáuregui, M. Sotelo-Lerma, A. Mendoza-Galván and R. Ramírez-Bon, “Highly oriented CdS films deposited by an ammonia-free chemical bath method”, *Thin solid films*, vol. 429, pp. 34-39, 2003.
- [79] S. C. Ray, M. K. Karanjai and D. DasGupta, “Deposition and characterization of Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S thin films prepared by the dip technique”, *Thin solid films*, vol. 322, pp. 117-122, 1998.
- [80] F. Liu, Y. Lai, J. Liu, B. Wang, S. Kuang, Z. Zhang, J. Li and Y. Liu, “Characterization of chemical bath deposited CdS thin films at different deposition temperature”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 493, pp. 305-308, 2010.
- [81] G. Arandhara, J. Bora and P. Saikia, “Effect of pH on the crystallite size, elastic properties and morphology of nanostructured ZnS thin films prepared by chemical bath deposition technique”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 241, p. 122277, 2020.

# ANEXOS

## Cartas de difracción del CdS



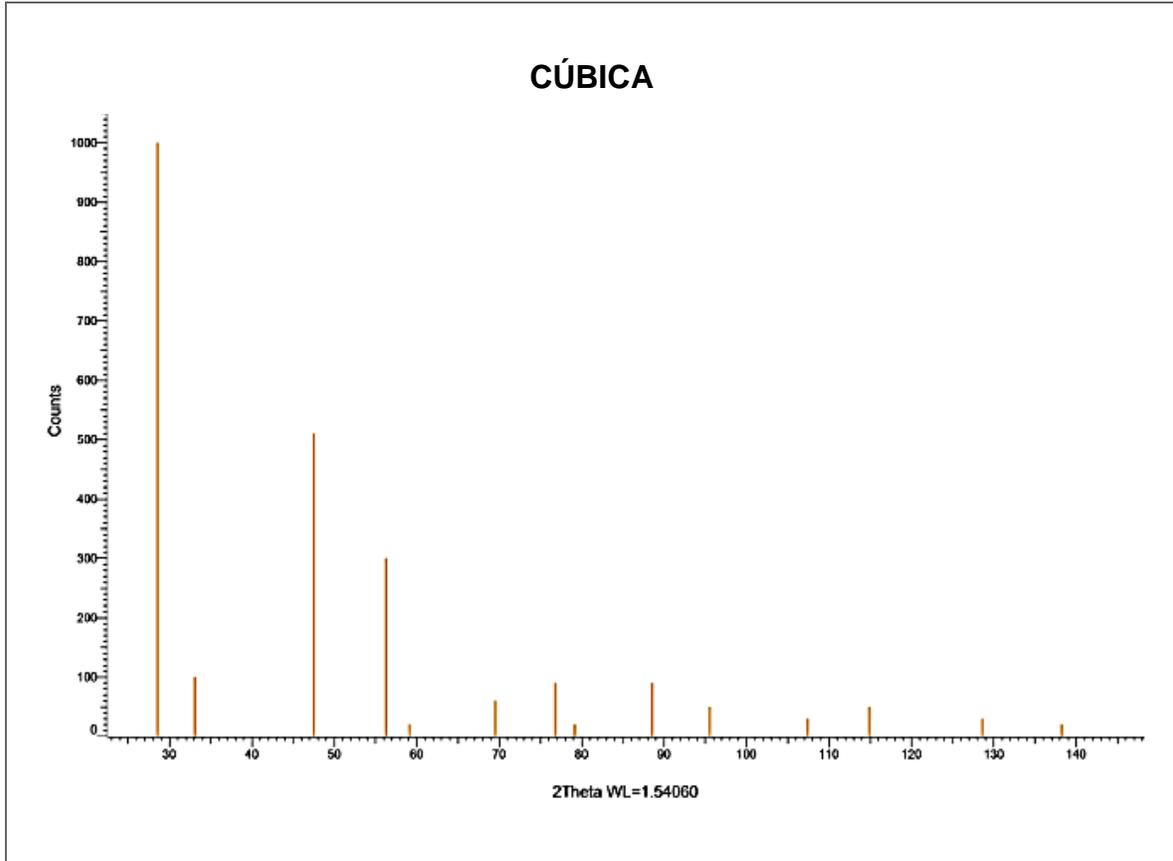
### HEXAGONAL



**Patrón: PDF-00-041-1049**

<b>Plano</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>I</b>
100	24.808	62
002	26.507	91
101	28.183	100
102	36.621	29
110	43.682	48
103	47.840	50
200	50.883	8
112	51.825	31
201	52.798	15
004	54.586	5
202	58.280	3
104	60.841	3
203	66.774	15
210	69.226	5
211	70.864	8
114	72.384	4
105	75.480	9

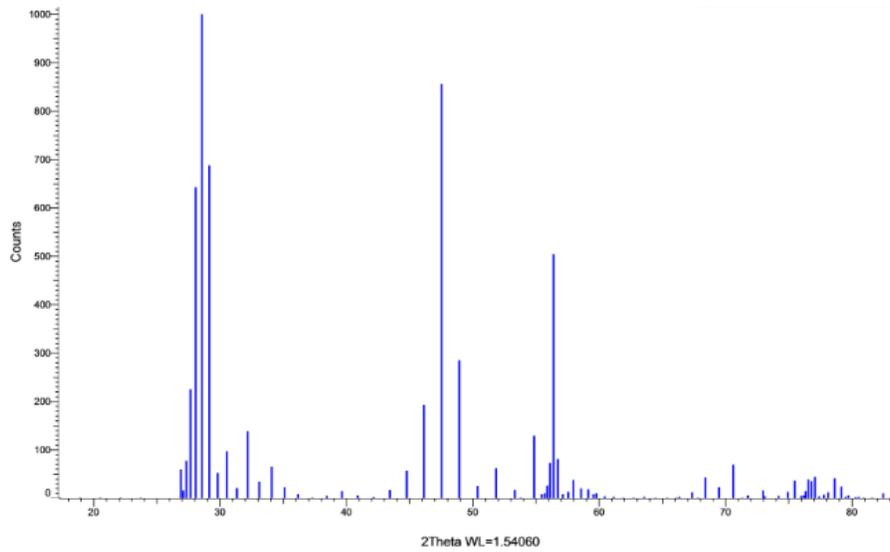
## Cartas de difracción del ZnS



**Patrón: PDF-00-005-0566**

Plano	2θ	I
111	28.559	100
200	33.09	10
220	47.516	51
311	56.291	30
222	59.137	2
400	69.524	6
331	76.809	9
420	79.157	2

### HEXAGONAL



#### Patrón: PDF-00-041-1049

Plano	2θ	I
100	26.908	59
012	27.097	16
103	27.333	77
104	27.659	225
015	28.074	642
106	28.566	999
017	29.152	687
108	29.809	52
109	30.537	97
1011	32.191	138
0113	34.082	65
0118	39.646	15
110	47.529	855
1025	48.936	285
1029	54.848	129
026	56.394	504
0131	57.950	38

