



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

Escuela Superior de Ingeniería Química e
Industrias Extractivas



**Crecimiento y caracterización de películas delgadas de $CdS_{1-x}Se_x$ depositadas
por baño químico**

TESIS

que para obtener el grado de

Maestro en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica

Presenta:

Elvia Angélica Sánchez Ramírez

Directores de Tesis

Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez

Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández

México D.F. Enero 2013



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 13:00 horas del día 03 del mes de Diciembre del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE

para examinar la tesis titulada:
“Crecimiento y caracterización de películas delgadas de CdS_{1-x}Se_x depositadas por baño químico”

Presentada por el alumno:

SÁNCHEZ
Apellido paterno

RAMÍREZ
Apellido materno

ELVIA ANGÉLICA
Nombre(s)

Con registro:	A	1	1	0	2	8	7
---------------	---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ

DR. JORGE RICARDO AGUILAR HERNÁNDEZ

DRA. ELIA GUALADUPE PALACIOS BEAS

DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO



ESCUELA SUPERIOR DE
INGENIERÍA QUÍMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

DR. ROGELIO SOTELO BOYAS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 5 del mes de Diciembre del año 2012, la que suscribe Elvia Angélica Sánchez Ramírez alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro A110287, adscrita a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es la 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 titulado “Crecimiento y caracterización de películas delgadas de $CdS_{1-x}Se_x$ depositadas por baño químico”, 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 de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones saraelan2411@hotmail.com Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Elvia Angélica Sánchez Ramírez

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada quisiera agradecer a Dios por dejarme llegar hasta este día, que me ha puesto en el lugar y momento indicado.

A la Dra. María de los Ángeles Hernández Pérez, por su paciencia, apoyo, tiempo, dedicación, enseñanzas, por creer en mí y aceptar trabajar conmigo, por su confianza, pero sobre todo por brindarme su amistad.

Al Dr. Jorge Ricardo Aguilar Hernández por sus enseñanzas, paciencia, confianza y apoyo fundamental para la realización de este trabajo.

Al Dr. Jorge Roberto Vargas García por su apoyo para el desarrollo de una parte fundamental de este proyecto.

A mis padres, Elvia y Alfredo por todo el amor, confianza, valores, pero sobre todo a enseñarme a ser fuerte, a exigirme más y a luchar por mis sueños, que siempre han estado conmigo y que gracias a su educación hoy soy lo que soy.

A mi hermano Alfie, por su apoyo incondicional, amor y complicidad en todos estos años, gracias por creer en mí y ser mi uno de los hombres más importantes en mi vida.

A mi esposo Héctor, por llenarme de amor, comprensión, motivación, por tu amistad sincera, pero sobre todo por enseñarme a ver la vida de otra forma, y encontrar una forma siempre para saber que vale la pena sonreír.

Y a mis amigos y familiares que siempre me han motivado y apoyado

Al Instituto Politécnico Nacional, a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas y a la Escuela Superior de Física y Matemáticas por permitirme el uso de sus instalaciones para la realización de la investigación.

Programa Institucional de Formación de Investigadores por el apoyo aportado para el desarrollo de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por proporcionar los recursos necesarios que me permitieron realizar los estudios de maestría.

DEDICATORIAS

Gracias por hacer mi vida tan maravillosa

Con mucho amor y admiración

A mis padres Elvia y Alfredo

A mi hermano Alfie

Y a mi esposo Héctor

El experimentador que no sabe lo que está buscando no comprenderá lo que encuentra.

Claude Bernald

INDICE

	Pagina
Agradecimiento	i
Dedicatorias	ii
Índice	iii
Índice de figuras	v
Índice de tablas	viii
Resumen	x
Abstract	xi
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Marco teórico	3
2.1 Semiconductores	3
2.2 Sulfuro de Cadmio (CdS)	7
2.3 Selenuro de Cadmio (CdSe)	8
2.4 Selenosulfuro de Cadmio $CdS_{1-x}Se_x$	9
2.5 Depósito por baño químico (DBQ)	10
2.5.1 Mecanismos de depósito de película Delgada en Baño Químico	12
Capítulo 3. Estado del arte	14
3.1 Depósito de películas de CdS por el método DBQ	14
3.2 Depósito de películas de CdSe por el método DBQ	16
3.3 Depósito de películas de $CdS_{1-x}Se_x$ por el método DBQ	18
3.4 Depósito de películas de $CdS_{1-x}Se_x$ por otros métodos	19
Capítulo 4. Metodología	21
4.1 Depósito de películas delgadas	22
4.2 Técnicas de caracterización	24
Capítulo 5. Resultados y discusión	27
5.1 Película $x=0$ CdS	27
5.1.1 Morfología y composición	28
5.1.2 Estructura cristalina	30
5.1.3 Propiedades ópticas	32
5.1.4 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier	35
5.2 Película $x=0.5$ $CdS_{0.5}Se_{0.5}$	36
5.2.1 Morfología y composición	36
5.2.2 Estructura cristalina	43

ÍNDICE

5.2.3 Propiedades ópticas	46
5.3 Películas $x=0.25$ CdS_{0.75} Se_{0.25}	47
5.3.1 Morfología y composición	47
5.3.2 Estructura cristalina	49
5.3.3 Propiedades ópticas	51
5.4 Película $x=1$ CdSe	52
5.4.1 Morfología y composición	52
5.4.2 Estructura cristalina	54
5.4.3 Propiedades ópticas	56
5.5 Películas $x=0.25$ CdS_{0.25} Se_{0.75}	57
5.5.1 Morfología y composición	57
5.5.2 Estructura cristalina	63
5.5.3 Propiedades ópticas	65
5.6 Efecto de la composición, x	67
5.6.1 Morfología	67
5.6.2 Estructura cristalina	69
5.6.3 Propiedades ópticas	71
5.6.4 Fotoluminiscencia	73
Capítulo 6 Conclusiones	80
Capítulo 7 Referencias Bibliograficas	81
Capítulo 8 Anexos	
Anexo A	86
Anexo B	88
Anexo C	91
Anexo D	94

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pagina	
Figura. 2.1	Representación esquemática de las bandas de energía para a) aislantes, b) semiconductores y c) conductores	4
Figura 2.2	Red cristalina de átomos de silicio.	4
Figura 2.3	Formación del par electrón hueco.	4
Figura 2.4	Representación de un semiconductor tipo n por la introducción de un átomo de Sb en la red de Si.	5
Figura 2.5	Introducción de un átomo de Boro en la red de Silicio generando un hueco por la deficiencia de electrones.	6
Figura 2.6	Estructura tipo Zinc Blenda para semiconductores II-VI	7
Figura 2.7	Estructura tipo Wurzita para semiconductores II-VI	7
Figura 2.8	Representación esquemática del método DBQ	11
Figura 2.9.	Representación del mecanismo ion-ion A) Difusión de los iones B) Nucleación C) Crecimiento D) Formación de la película.	13
Figura 2.10.	Representación esquemática de los pasos del mecanismo formación de complejos A) Difusión B) Reacción C) Conversión a sulfuro D) Adición nuevas partículas E) Precipitación de nuevas partículas de hidróxido	13
Figura 4.1	Esquema experimental para la obtención de películas y caracterización de películas de $CdS_{1-x}Se_x$	21
Figura 4.2	Diagrama experimental para el método de Depósito de Baño Químico	23
Figura 5.1	Fotografía de: a) dispositivo del baño químico y de películas de CdS depositadas a b) 30 min, c) 60 min y c) 120 min.	27
Figura 5.2	Imágenes a 5000X de películas de CdS crecidas a 75°C a diversos tiempos a)5 min b)15 min c) 30 min d) 60 min e)120 min f) 180 min g)360 min EED h) imagen a 60000X	29
Figura 5.3	Espectro de EED de la película crecida a 75°C y 360 min de tiempo de depósito.	30
Figura 5.4	Patrones de difracción de películas de CdS crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito	32
Figura 5.5	Espectros de Transmitancia de películas CdS crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito	33
Figura 5.6	Derivada de DO para el cálculo del E_g de películas de CdS crecidas durante 120 min	34
Figura 5.7	Gráfico de la energía Vs dDO	35
Figura 5.8	Grafica de IR-FT de película de CdS crecidas a 75°C a 120 min y el	36

INDICE DE FIGURAS

	sustrato	
Figura 5.9	Relación de S:Se en el baño Vs relación S:Se en la película	38
Figura 5.10	Imágenes a 5000X de CdSSe crecidas a 75°C y 120 min de tiempo de depósito empleando en el baño las composiciones a) 0.66 b) 0.76 y c) 0.86.	39
Figura 5.11	Imágenes a 5000X y 60000X en el acercamiento de películas con CdS _{0.5} Se _{0.5} crecidas a 75°C a diferentes tiempos a) 5 min b)15 min c)30 min , d)60 min , e)120 min, f)180 min.	41
Figura 5.12	Imágenes a 5000X de películas crecidas a 75°C a) en una sola etapa b) en tres etapas, con una relación de reactivos en el baño de 0.76:0.5:0.6,	43
Figura 5.13	Patrones de difracción de películas de Cd _{1.1} S _{0.51} Se _{0.49} crecidas a 75°C y diferentes tiempos de deposito	44
Figura 5.14	Espectros de transmitancia de películas de CdSSe crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito	46
Figura 5.15	Imágenes a 5000 y 60000 X de películas crecidas de CdS _{0.25} Se _{0.75} a 75°C a diferentes tiempos a) 5 min, b)15 min, c)30 min , d)60 min , e)120 min, f)180 min y g)360 min	48
Figura 5.16	Patrones de difracción de las películas de CdS _{0.25} Se _{0.75} crecidas a 75°C y a diferentes tiempos de depósito.	50
Figura 5.17	Espectros de Transmitancia de películas CdS _{0.25} Se _{0.75} crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito	51
Figura 5. 18	Imágenes a 5000 y 60000X (acercamiento) de películas de CdSe crecidas a 75°C a diferentes tiempos a)5 min, b)15 min, c) 30 min, d) 60 min, e)120 min, f) 180 min, g)360 min	53
Figura 5.19	Patrones de difracción de películas de CdSe crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito.	55
Figura 5.20	Espectros de Transmitancia de películas CdSe crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito	56
Figura 5.21	Grafica para ajustar la relación S/Se igual a 3	58
Figura 5.22	Grafica para ajustar la relación S/Se igual a 3 con concentración de reactivos 0.033M	59
Figura 5.23	Imágenes a 5000 y 60000X de películas de CdS _{0.75} Se _{0.25} crecidas a 75°C y a diferentes tiempos	62
Figura 5.24	Patrones de difracción de las películas de CdS _{0.75} Se _{0.25} crecidas a 75°C y a diferentes tiempos de depósito	64
Figura 5.25	Espectros de Transmitancia de películas CdS _{0.75} Se _{0.25} crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito	65

INDICE DE FIGURAS

Figura 5.26	Fotografía de películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ a diferentes composiciones	67
Figura 5.27	Imágenes a 5000 y 60000X de películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ crecidas a 75°C y a 120 min	68
Figura 5.28	Patrones de difracción de películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ con $0 \leq x \leq 1$	70
Figura 5.29	Variación del tamaño de cristal con la composición	71
Figura 5.30	Cantos de absorción de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ con $0 \leq x \leq 1$	72
Figura 5.31	Variación del E_g en función de la composición "x"	73
Figura 5.32	Espectros de fotoluminiscencia de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ crecidas a 75°C y 120 min de tiempo de deposito	74
Figura 5.33	Espectros de fotoluminiscencia de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ con TT	75
Figura 5.34	Espectros de fotoluminiscencia de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ con TTCdCl_2	76
Figura 5.35	Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura en un intervalo de 10 a 300 K de la película de CdS con TTCdCl_2	78
Figura 5.36	Posición del máximo de emisión de la banda de mayor energía en función de la temperatura (k), de la película de CdS TTCdCl_2	78
Figura 5.37	Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura en un intervalo de 10 a 300 K de la película de $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ con TTCdCl_2	79
Figura 5.38	Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura en un intervalo de 10 a 300 K de la película de $\text{CdS}_{0.51}\text{Se}_{0.49}$ con TTCdCl_2	80
Figura 5.39	Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura en un intervalo de 10 a 300 K de la película de $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ con TTCdCl_2	80
Figura 8.1	Espectro de EED de las películas de $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	87
Figura 8.2	Espectro de EED de las películas de $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$	87
Figura 8.3	Espectro de EED de las películas de CdSe	88
Figura 8.4	Grafica de IR-FT de película de CdS crecidas a 75°C a 120 min y el sustrato	92
Figura 8.5	Grafica de IR-FT de película de $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ crecidas a 75°C a 120 min	92
Figura 8.6	Grafica de IR-FT de película de $\text{CdS}_{0.51}\text{Se}_{0.49}$ crecidas a 75°C a 120 min	93
Figura 8.7	Grafica de IR-FT de película de $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ crecidas a 75°C a 120 min	93
Figura 8.8	Grafica de IR-FT de película de CdSe crecidas a 75°C a 120 min	94
Figura 8.9	Imágenes a 60000X de películas crecidas a 75°C a diferentes tiempos a) 5 min b)15 min c)30 min , d)60 min , e)120 min, f)180 min	95

ÍNDICE DE TABLAS

	Pagina	
Tabla 2.1	Valor del E_g para diversos semiconductores	6
Tabla 2.2	Propiedades físicas del sulfuro de cadmio	8
Tabla 2.3	Propiedades físicas del selenuro de cadmio	9
Tabla 4.1	Condiciones experimentales para el depósito de $CdS_{1-x}Se_x$	23
Tabla 4.2	Relación del volumen de precursores empleados en el baño para obtener las composiciones buscadas en la película	24
Tabla 5.1	Composiciones obtenidas por EED para las diferentes películas de CdS	30
Tabla 5.2	Tamaño de cristal de películas de CdS crecidas a 75°C calculado con la ecuación de Scherrer	31
Tabla 5.3	Valores de Banda prohibida para las películas de CdS a tiempos diferentes	35
Tabla 5.4	Variación del S y Se para la composición $x=0.5$	37
Tabla 5.5	Variación de la relación de cadmio en películas de composición $x=0.5$	39
Tabla.5.6	Relación de elementos obtenidos en EED en las películas de CdSSe crecidas a 75°C y diferentes tiempos con relación en el baño de 0.76:0.5:0.6	42
Tabla 5.7	Posición del plano (002) con respecto al tiempo de depósito en las películas crecidas a 75°C	45
Tabla 5.8	Tamaño de cristal de películas de $CdS_{0.51}Se_{0.49}$ crecidas a 75°C calculada con la fórmula de Scherrer	45
Tabla 5.9	Valores de Banda prohibida para las películas de $CdS_{0.51}Se_{0.49}$ a diferentes tiempos	47
Tabla 5.10	Relación de elementos obtenidos en EED en las películas de $CdS_{0.25}Se_{0.75}$ crecidas a 75°C y diferentes tiempos con relación en el baño de 0.66:0.16:0.84	49
Tabla 5.11	Tamaño de cristal de películas $CdS_{0.25}Se_{0.75}$ crecidas a 75°C calculada por la fórmula de Scherrer	50
Tabla 5.12	Valores de Banda prohibida para las películas de $CdS_{0.25}Se_{0.75}$ a tiempos diferentes	52
Tabla 5.13	Relación de elementos obtenidos en EED en las películas de CdSe crecidas a 75°C y diferentes tiempos	54
Tabla 5.14	Tamaño de cristal de películas de CdSe crecidas a 75°C calculado con la ecuación de Scherrer	55

INDICE DE TABLAS

Tabla 5.15	Valores de Banda prohibida para las películas de CdSe a tiempos diferentes.	57
Tabla 5.16	Variación de la relación de cadmio en películas de composición $x=0.25$	58
Tabla 5.17	Relaciones de elementos en el baño y las películas	60
Tabla 5.18	Variación de la relación de cadmio en películas de composición $x=0.25$ con composición de reactivos 0.033 M	60
Tabla 5.19	Relación de elementos obtenidos en EED en las películas de $CdS_{0.75}Se_{0.25}$ crecidas a $75^{\circ}C$ y diferentes tiempos con relación en el baño de 0.76:0.5:0.6	63
Tabla 5.20	Tamaño de cristal de películas de $CdS_{0.75}Se_{0.25}$ crecidas a $75^{\circ}C$ calculado con la ecuación de Scherrer	64
Tabla 5.21	Valores de Banda prohibida para las películas de $CdS_{0.75}Se_{0.25}$ a tiempos diferentes	66
Tabla 5.22	Relación de reactivos usados en el baño para las composiciones deseadas en la película.	69
Tabla 5.23.	Efecto de la composición x en el tamaño de cristal	70
Tabla 5.24	Valor de E_g en función de la composición	71
Tabla 5.25	Posición de la banda de mayor energía de las películas de $CdS_{1-x}Se_x$ sometidas a $TTCdCl_2$	77

RESUMEN

En este trabajo se crecieron películas delgadas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ a 75°C sobre sustrato de vidrio Corning mediante la técnica de depósito de baño químico (DBQ) variando la composición "x" (0-1) y el tiempo de depósito (5 a 360 min). La composición de las películas fue ajustada modificando la cantidad y la concentración de los precursores. Algunas películas fueron tratadas térmicamente durante 30 min a 400 ($x=0$), 300 ($x=0.25, 0.5$ y 0.75) y 560°C ($x=1$) en atmósfera controlada de Argón. Se analizaron las propiedades morfológicas, composicionales, estructurales y ópticas mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) Espectroscopia de Energía Dispersiva (EED), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Infrarrojo y Fotoluminiscencia.

Las propiedades de las películas varían considerablemente con la composición mientras que con el tiempo éstas no sufren una modificación apreciable. El crecimiento de las películas es en capas siguiendo el mecanismo ion por ion. Con el incremento de x las películas son menos densas, están formadas por aglomerados de partículas semiesféricas, los granos crecen de 100 a 600 nm aproximadamente. La velocidad de formación disminuye fuertemente por la introducción de Se en la red de CdS por lo que fue necesario disminuir la velocidad de barrido en los análisis de DRX. Todas las películas son policristalinas con una mezcla de fases cúbica y hexagonal cuando la composición es 0 y 1, para el resto de las composiciones la fase presente es hexagonal. En todas las muestras se tiene orientación preferencial hacia el plano (002) a excepción de la película con composición $x=0.25$ la cual está orientada en el plano (100). El tamaño de cristal disminuye de 21 a 6 nm con la composición, esto se debe a la sustitución de iones S^{2-} por iones Se^{2-} .

Con el incremento de la composición el valor del ancho de banda prohibida (E_g) varía de 2.47 (CdS) a 1.99 eV (CdSe) mientras que la banda de fotoluminiscencia asignada al S intersticial se desplaza hacia longitudes de onda mayores.

El tratamiento térmico con CdCl_2 mejora considerablemente la señal de fotoluminiscencia particularmente para $x=0$ (CdS) y para x diferentes de 0, presencia de Se, la emisión luminiscente no es tan eficiente. El comportamiento de la banda relacionada al S intersticial en función de la temperatura se asemeja al exciton ligado cuyo desplazamiento en energía está descrito por el modelo de O'Donnell.

ABSTRACT

In this work $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ thin films were deposited on Cornign glass substrates at 75°C by Chemical Bath Deposition (CBD) varying the composition “x” (0-1) and the deposition time (5-360min). The composition of the films was adjusted with the concentration and ratio of precursors. Some of the films were annealed during 30 min at 400 ($x=0$), 300 ($x=0.25$, 05 and 0.75) and 560°C ($x=1$) in argon atmosphere. The morphological, compositional, structural and optical properties of the films were analyzed using several techniques like Scan Electron Microscopy (SEM), Energy Disperse Spectroscopy (EDS) X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR), UV-Vis Spectroscopy (UV-Vis) and Photoluminescence (PL).

The properties of the films change strongly with the composition in contrast there is not effect of the deposition time. The films grow in layers following the ion by ion mechanism. The films are conformed by clusters of particles (100-600 nm) and the density decreases with x. The growth rate decreases when Se^{2-} ions enter into the CdS lattice substituting the S^{2-} ion for this reason it was necessary to reduce the scan rate for the XRD analysis. All the films are polycrystalline; to 0 and 1 composition the films show a mixture of cubic and hexagonal phases whereas to intermediate compositions only the hexagonal phase is present. The films with $x=0.25$ show preferential orientation in plane (100) whereas the films with other composition are oriented in the (002) plane. The crystal size decreases (21 a 6 nm) when the composition increases, due to the substitution of S^{2-} by Se^{2-} ions.

The Band Gap (E_g) is tuning from 2.47 (CdS) to 1.99 eV (CdSe) and the band assigning to the interstitial S is shifted longer wavelengths when x tends to 1.

The annealing with CdCl_2 improves considerably the photoluminescence signal only for $x=0$ whereas with x different to 0 the emission is not efficient. The effect of the temperature on the shift of the interstitial S band is similar to the behavior of the bounded exciton, the energy displacement follows the O'Donell model

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años los semiconductores nanoestructurados han sido ampliamente investigados; una buena parte de los trabajos se ha enfocado en los semiconductores binarios II-VI como sulfuros y selenuros de cadmio [1-4], zinc y plomo, entre otros [5], estos tienen múltiples aplicaciones en ventanas ópticas de celdas solares, celdas fotovoltaicas equipos optoelectrónicos [1, 3, 6], sensores, láseres, etc [4].

Estos semiconductores han sido preparados en forma de película delgada por diversos métodos como Pirolisis [7-10], Ablación Láser [11-13], Evaporación Térmica [14-16], Deposito Químico en Fase Vapor (DQFV) [16], Litografía [17, 18], y Depósito por Baño Químico (DBQ) [19-24]. El método DBQ no requiere de infraestructura compleja, es económico, la reacción ocurre a presión atmosférica y bajas temperaturas, es simple, de fácil control y el depósito puede realizarse en áreas grandes [5]. Además, las características que presentan las películas crecidas por este método son similares a las de las películas obtenidas por métodos más complejos [1, 6, 19, 21], son reproducibles, escalables [2] y nanométricas [4, 25].

Recientemente se han desarrollado investigaciones acerca del crecimiento de películas delgadas policristalinas de materiales semiconductores como Ag-In-S [26], Cd-Zn-S [27, 28], Cd-S-Te [29] Cu-Ag-In-S [30] y Cd-S-Se [5, 31-35]. El interés de emplear semiconductores ternarios se debe a que tienen aplicaciones en celdas fotovoltaicas y fotoeléctricas (como diodos de emisión de luz visible) [7] esto es posible ya que sus propiedades ópticas y estructurales se pueden modular con la variación de la composición de los iones.

El CdS y el CdSe son compuestos isovalentes que tienen estructuras electrónicas similares y se diferencian ligeramente en los parámetros de red. Estos son dos semiconductores con una diferencia en el ancho de banda importante (0.7 eV), la incorporación del Se al CdS permite la disminución en la energía de banda prohibida (E_g), de 2.44 eV (CdS) a 1.74 eV (CdSe) [31, 33-38], este ancho de banda permite la aplicación de los semiconductores como fotoconductor, en equipos fotovoltaicos y fotoelectroquímicos, diodos emisores de luz visible y en láseres [31, 35-38].

Debido a estas propiedades y aplicaciones es importante la obtención y caracterización de estos semiconductores ternarios ya que la variación en la composición afecta considerablemente las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. Cabe mencionar que

en la literatura no se encuentra mucha información acerca de la obtención de CdSSe por ningún método [32-35] y la información de algunos trabajos presenta resultados con comportamientos ideales sin mostrar la evidencia clara que los justifique. Por lo anterior en este trabajo se llevó a cabo el depósito de la película de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ por DBQ a 75°C donde se varió la composición (x) entre 0 y 1 y el tiempo de depósito.

Por lo tanto se estableció como objetivo general del trabajo: Crecer y caracterizar películas delgadas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ por el método de Depósito de Baño Químico (DBQ), para alcanzar este objetivo fue necesario plantear los objetivos particulares que se enlistan a continuación:

- ❖ Obtener películas nanoestructuradas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$
- ❖ Determinar la relación de reactivos adecuada para obtener las composiciones de 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1.
- ❖ Modular el valor de banda prohibida del material mediante la variación de la composición y el tiempo de depósito.
- ❖ Determinar las propiedades morfológicas y estructurales de las películas en función del tiempo y la composición.

2. MARCO TEORICO

2.1 Semiconductores

Los semiconductores son materiales que tienen una conductividad eléctrica que varía entre la de los conductores y los aislantes [39].

Los semiconductores se comportan como aislantes o conductores dependiendo de las condiciones en las que se encuentren, la resistencia eléctrica disminuye conforme la temperatura aumenta, debido a esto cuando el material se encuentra a 0 K se comporta como aislante [40].

Un concepto muy importante para los semiconductores es la llamada banda prohibida (E_g), que es la brecha energética que separa a la banda de valencia y de conducción, ésta se explica a través de la teoría de bandas. Las bandas de energía involucradas son:

- ❖ Banda de valencia: Es la banda más externa ocupada por electrones en su estado basal, estos electrones forman los enlaces químicos [41].
- ❖ Banda de conducción: Es la banda de energía permitida directamente encima de la banda de valencia.
- ❖ Banda prohibida, (E_g): Es la energía mínima requerida para liberar un electrón de la banda de valencia y que éste salte a la banda de conducción. En esta zona no es posible encontrar electrones [42].

En la figura 2.1 se observa una representación esquemática de las bandas para los aislantes, semiconductores y conductores. Un aislante, en el cual la diferencia energética entre la banda de valencia y de conducción es grande (4 o 5 eV) tiene la banda de conducción vacía debido a la lejanía entre bandas. Para un conductor las dos bandas están traslapadas por lo tanto no es necesario aplicar energía para que haya conducción. En un semiconductor la distancia entre bandas es relativamente pequeña así que es posible que algunos electrones ganen energía suficiente para saltar de la banda de valencia a la de conducción.

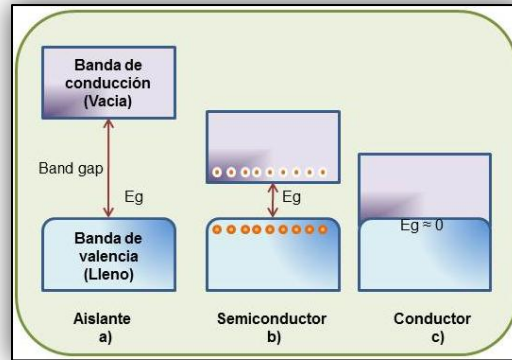


Figura. 2.1 Representación esquemática de las bandas de energía para a) aislantes, b) semiconductores y c) conductores

El semiconductor más empleado es el Si que en su último orbital tiene 4 electrones de valencia, estos átomos forman una red cristalina (ver Fig. 2.2) donde cada átomo comparte sus electrones uniéndose a cuatro átomos de silicio más, formando enlaces covalentes [43].

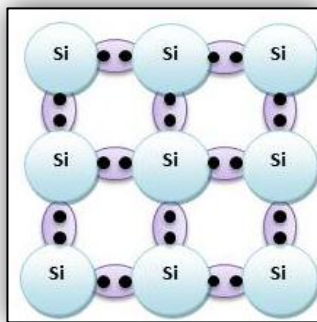


Figura 2.2 Red cristalina de átomos de silicio.

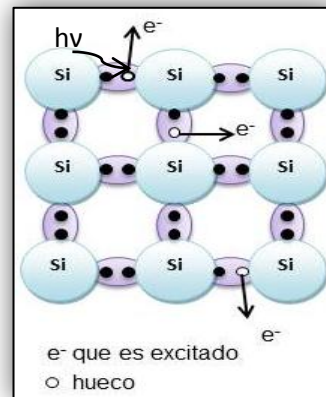


Figura 2.3 Formación del par electrón-hueco.

Cuando se aplica una energía mayor o igual a E_g se transfieren electrones de la banda de valencia a la de conducción, la banda de valencia queda con un hueco, lo que genera una carga positiva. A este proceso se le llama formación del par electrón-hueco y se esquematiza en la figura 2.3 [39].

Existen dos tipos de semiconductores:

- I. Semiconductores intrínsecos: Son materiales puros, en este tipo de semiconductores la cantidad de huecos es igual a la de electrones.
- II. Semiconductores extrínsecos: Son materiales con impurezas o dopantes en donde se introduce en la red cristalina un átomo diferente, por lo que el material adquiere una carga. Existen dos tipos:
 - ❖ Tipo n: en estos semiconductores hay un exceso de electrones, por lo tanto la corriente se conduce por medio de electrones. Por ejemplo, cuando un átomo de antimonio que tiene 5 electrones en su último nivel energético, es introducido a la red cristalina del silicio, se formarán 4 enlaces pero sobrará un electrón, quedando el material cargado negativamente como se observa en la figura 2.4.

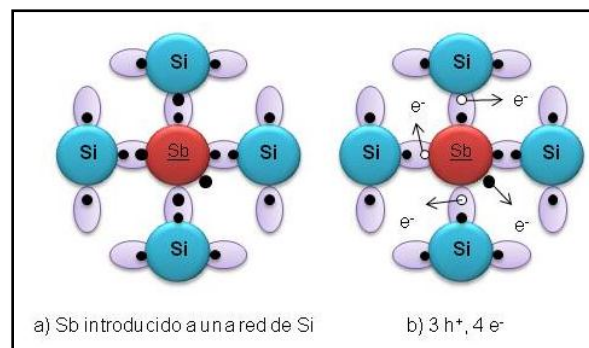


Figura 2.4 Representación de un semiconductor tipo n por la introducción de un átomo de Sb en la red de Si.

- ❖ Tipo p: Es un semiconductor con impurezas o dopantes con carga positiva que originan una deficiencia de electrones, por lo tanto la cantidad de huecos es mayor que la de electrones. Cuando se introducen en la red de silicio átomos de Boro que solo tiene tres electrones de valencia, queda un electrón de silicio sin aparearse. Esto se observa en la figura 2.5 [39].

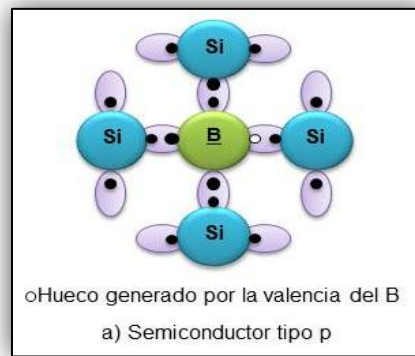


Figura 2.5 Introducción de un átomo de Boro en la red de Silicio generando un hueco por la deficiencia de electrones.

Como se mencionó la propiedad más importante en los semiconductores es el valor de la banda prohibida. La tabla 2.1 ^[44] muestra algunos valores de E_g de algunos semiconductores.

Tabla 2.1 Valor del E_g para diversos semiconductores.

Semiconductor	E_g (eV)
Si	1.11
ZnS	3.54
GaP	2.24
GaAs	1.35
GaSb	0.67
InSb	0.165
InAs	0.36
ZnO	3.2
PbS	0.37

El sulfuro de cadmio, el selenuro de cadmio y el selenosulfuro de cadmio son llamados semiconductores II-VI por la posición que los átomos ocupan en la tabla periódica, el cadmio se encuentra en el grupo IIB y tanto el azufre como el selenio se encuentran en el grupo VIA.

2.2 Sulfuro de Cadmio (CdS)

El CdS es un semiconductor binario II-VI [1,2,45] tipo n, puede ser un semiconductor tipo p cuando se dopa con Cu o In [6], presenta estructura cristalina cúbica y hexagonal; la cúbica es de tipo zinc blenda (figura 2.6) que es metaestable y la fase hexagonal tipo wurtzita es estable a altas temperaturas [2,19] (figura 2.7). Tiene una banda prohibida indirecta 2.42 eV [20].

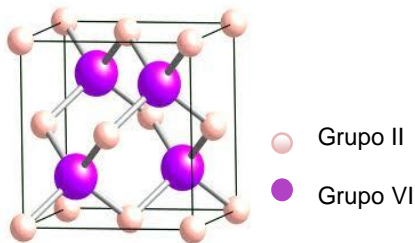


Figura 2.6 Estructura tipo Zinc Blenda para semiconductores II-VI

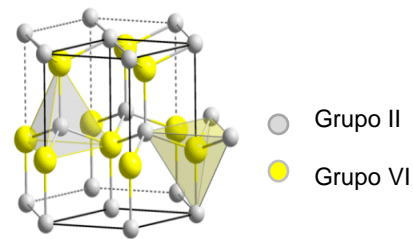


Figura 2.7 Estructura tipo Wurtzita para semiconductores II-VI

El CdS tiene múltiples aplicaciones, debido a las buenas propiedades que presenta y que se enlistan en la Tabla 2.2 [46]. Es usado en celdas fotovoltaica, celdas solares [1, 2, 6, 21], ventanas ópticas para celda solar [2, 20, 22] detectores ópticos, equipos optoelectrónicos [6, 20, 21].

Este material puede ser sintetizado en forma de película delgada por diversas técnicas: ablación láser [11, 12], evaporación térmica al vacío [47-49], litografía [17-18], sublimación de espacio cerrado [1,18], depósito por rocío pirolítico [50], adsorción y reacción sucesiva en capa iónica (ARSCI) [51], epitaxia de haz molecular [16], depósito químico en fase vapor [15], electrodeposición [52] y Depósito por Baño Químico (DBQ) [1, 2, 6, 19-21]. Las películas de CdS obtenidas por cualquiera de los métodos mencionados anteriormente son policristalinas [21].

Tabla 2.2 Propiedades físicas del sulfuro de cadmio.

Sulfuro de Cadmio propiedades físicas	
Estructura cristalina	Hexagonal pero también cristaliza en fase cúbica
Constante de red (Å)	Hexagonal a= 4.136 c=6.713 Cúbica a=5.82
Banda prohibida (eV)	Volumen 2.5 Película delgada 2.45
Masa efectiva de electrones en la banda de conducción	0.21 m _e
Masa efectiva de huecos en la banda de conducción	0.7 m _e
Índice de refracción	2.3-2.7
Constante dieléctrica : ε(0)	9.12
Conductividad térmica κ(WK⁻¹cm⁻¹)	0.16-0.2
Temperatura de Debye Θ_D(K)	210-219
Cociente de Absorción α₀ (cm⁻¹)	0.045
Densidad d(g cm⁻³)	4.82
Concentración intrínseca de portadores (cm⁻³)	8.6-16.7*10 ¹⁵
Tiempo de vida media de portadores	1*10 ⁸ s

2.3 Selenuro de Cadmio (CdSe)

El CdSe es un semiconductor intrínseco II-VI tipo n [13], presenta una estructura cristalina cúbica tipo Zinc Blenda (ZB_{CdSe}) y hexagonal wurzita (W_{CdSe}) [23, 25]. La estructura ZB_{CdSe} consiste en dos redes cúbicas centradas en las caras, interpenetradas una en la otra pero desplazadas en el eje [111] por $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$, contiene 4 átomos de Selenio situados en las esquinas del tetraedro, debido a eso la celda cuenta con 8 átomos en total. La estructura W_{CdSe} tiene el doble de átomos de la ZB_{CdSe}. Ambas estructuras presentan enlace parcialmente iónico por lo que el cadmio tendrá carácter catiónico y el selenio carácter aniónico [40].

La banda prohibida de CdSe es 1.7 eV para la fase cúbica y 1.74 eV para la fase hexagonal [23]. Las propiedades del CdSe se resumen en la tabla 2.3.

Debido a las excelentes propiedades ópticas que presenta este semiconductor es empleado en celdas fotovoltaicas y fotoelectroquímicas [4], celdas solares [8, 23, 25], equipos optoelectrónicos y fotoeléctricos, fotoconductores, transistores [4, 8, 25], para sensores láser [4] y detectores de rayos γ [25] y rayos X [8].

El CdSe puede obtenerse en forma de película delgada por diversas técnicas como son ablación láser [13] electrodepósito [53-55], ARSCI [14, 56], evaporación térmica [15, 57], rocío pirolítico [8-10] y DBQ [4, 13, 23, 24].

Tabla 2.3 Propiedades físicas del Selenuro de Cadmio.

Selenuro de Cadmio propiedades físicas	
Estructura cristalina	Cúbica /Hexagonal
Constante de red (Å)	Hexagonal a= 4.30 c=7.01 Cúbica a=b 6.05
Banda prohibida (eV)	1.74 eV
Masa efectiva de electrones en la banda de conducción	0.2 m_e
Masa efectiva de huecos en la banda de conducción	0.7 m_e
Índice de refracción	2.4
Constante dieléctrica : $\epsilon(0)$	7.4
Conductividad térmica $\kappa(WK^{-1}cm^{-1})$	0.04
Temperatura de Debye $\Theta_D(K)$	210
Concentración intrínseca de portadores (cm^{-3})	$8.6-16.7 \cdot 10^{15}$
Movilidad Hall de electrones $\mu_{H,n}$ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	0.056
Cociente de Absorción α_0 (cm^{-1})	0.0015
Capacidad calorífica C_p ($K^{-1}mol^{-1}$)	$13.3 \cdot 10^{-3}$
Densidad $d(g\ cm^{-3})$	4.82

2.4 Seleno sulfuro de Cadmio $CdS_{1-x}Se_x$

En un material fotoconductor, la sensibilidad y el tiempo de respuesta determinan su eficiencia. Mediante la combinación de los tres elementos se puede modular las propiedades de los materiales binarios; el CdS tiene alta sensibilidad y largo tiempo de fotorespuesta mientras que el CdSe tiene un tiempo bajo de respuesta y baja sensibilidad [36]. El ternario forma una solución sólida, el control de la composición permite manipular el valor de la E_g , ampliar la sensibilidad espectral y el tiempo de respuesta [43-45].

En los semiconductores ternarios, el E_g varía por las diferencias entre las constantes de red de los iones (S^{2-} , Se^{2-}) [58], lo que provoca la formación de defectos del tipo intersticiales y vacancias. Debido a lo anterior el E_g del CdSSe se puede ajustar entre 1.7 (CdSe) y 2.42 eV (CdS), lo cual cubre casi todo el intervalo visible [31, 38, 59, 60], por lo que puede emplearse en

varias aplicaciones, tales como optoelectrónica [31], en equipos fotovoltaicos y fotoelectroquímicos [13, 38, 61] y para celdas solares como ventanas ópticas [33].

Este material ha sido sintetizado por diversos métodos como: ablación láser [32, 58, 61], litografía [33], Evaporación térmica [60-62], rocío pirolítico [62] y DBQ [3, 31, 36-38, 58, 59]. Estas técnicas permiten la obtención de un material policristalino que según la bibliografía solo se ordena en fase hexagonal tipo wurzita [31, 32, 36-38, 58, 61].

2.5 Depósito por baño químico (DBQ)

El depósito por baño químico también es conocido como crecimiento en solución, precipitación controlada o depósito químico [5], recientemente se ha empleado para depositar películas policristalinas de PbSe, CdS, CdSe, Bi₂S₃, Ag₂S y PbS entre otros [38] y semiconductores [3].

El DBQ es un proceso simple [2, 4, 6, 21, 56], y económico [2, 21] pues no requiere de equipos sofisticados [4, 5] es amigable con el medio ambiente [25], escalable y reproducible [2] además de que el depósito se realiza a bajas temperaturas (menores a 90°C). Algunas ventajas del DBQ son:

- Permite el control del tamaño de cristal [2, 13, 25, 56]
- Cubre grandes áreas para el depósito [4, 6, 20]
- Posiblemente permite la formación de estructuras supercristalinas [25]
- Permite el control del E_g por lo tanto también de la conductividad [2]
- El depósito se puede dar en cualquier tipo de sustrato [6, 35, 58]

En el método DBQ, el depósito se da por una reacción de precipitación controlada entre los precursores de los iones, generalmente en solución acuosa. La reacción es simultánea tanto en el seno de la solución (reacción homogénea) como en la superficie del sustrato (reacción heterogénea), esta última da lugar a la formación de la película.

La figura 2.8 muestra el esquema del proceso CDB. La velocidad de reacción depende de la velocidad de liberación de iones y se controla a través de los parámetros de reacción: temperatura, tiempo de depósito, agitación y pH.

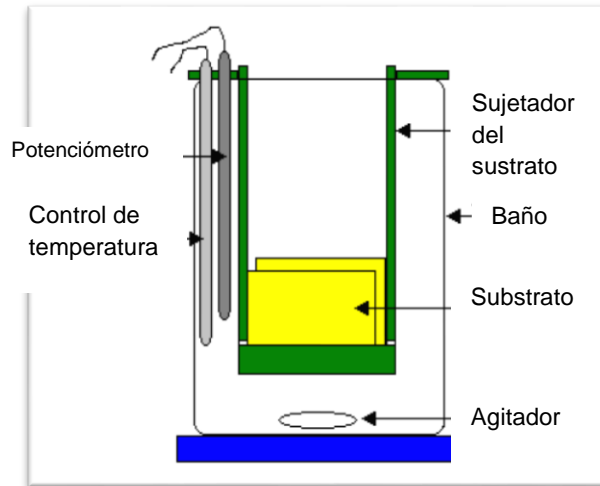
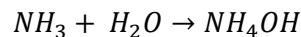


Figura 2.8 Representación esquemática del método DBQ

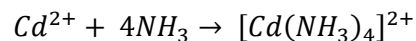
Mecanismo de reacción para el depósito de películas delgadas por DBQ

El depósito de los calcogenuros metálicos ocurre en cuatro etapas principales, el mecanismo para el CdSe a continuación:

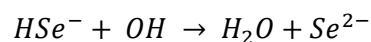
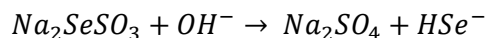
- i. Equilibrio entre el agente complejante y agua



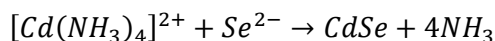
- ii. La formación/disociación de compuestos iónicos metal-ligando



- iii. Hidrólisis del calcogenuro



- iv. Formación del sólido



El depósito de películas delgadas se da por la reacción heterogénea al mantener en contacto el sustrato con el baño químico que contiene los iones calcogenuros y metálicos. La precipitación del material depende de la velocidad de la liberación de los iones que pueden controlarse a través de la hidrólisis del calcogenuro y la formación del complejo metal-ligando en presencia de la sal metálica [2, 5, 21] esto se logra manteniendo el valor del pH adecuado. Cuando la

cantidad de iones excede el producto de solubilidad (K_{ps}), ocurre la precipitación y los iones se combinan en el sustrato [3, 56].

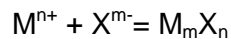
El amonio es utilizado como reactivo complejante [20] porque forma un complejo que libera lentamente al metal, dando lugar a la precipitación uniforme en el sustrato y reduciendo la precipitación homogénea por la formación de los complejos [21]. El pH es un factor crítico para la reproducibilidad de las películas [56].

2.5.1 Mecanismos de depósito en película delgada en baño químico

El DBQ ocurre principalmente por dos vías, el mecanismo ión por ión y el mecanismo de formación de hidróxidos. En realidad, la película puede formarse por la ocurrencia alternada o simultánea de ambos mecanismos, el control del mecanismo se realiza mediante el control de los parámetros experimentales [2].

Mecanismo ión-ión [5, 63].

Se da por reacciones iónicas secuenciales:



Donde

M^{n+} = catión Cd,Zn, etc

X^{m-} = anión S,Se,Te, etc

M_mX_n ,= CdS, CdSe, CdTe, etc

Las etapas de la reacción se pueden observar en la figura 2.9. Inicialmente los iones de Cd^{2+} y S^{2-} difunden hacia la superficie del sustrato, posteriormente se da la reacción heterogénea de los iones, lo cual se facilita gracias al sustrato, formando núcleos de CdS, el crecimiento del núcleo ocurre por la absorción de iones de Cd^{2+} y S^{2-} de la solución. De manera permanente sucede tanto la formación de nuevos núcleos y el crecimiento de los cristales, los cuales se adhieren por fuerzas de Vander Waals. Finalmente se forma una película continua con cristales de diferente tamaño.

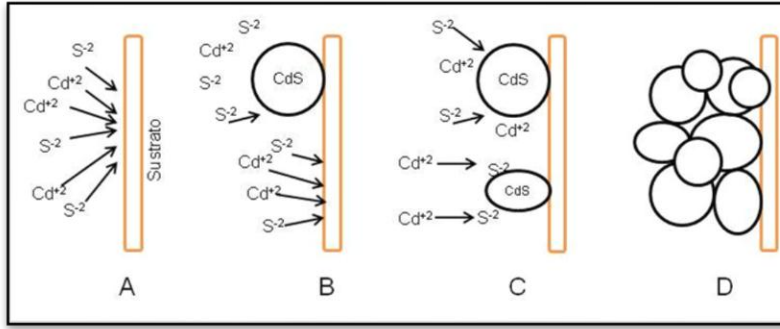


Figura 2.9. Representación del mecanismo ión-ión A) Difusión de los iones B) Nucleación C) Crecimiento D) formación de la película.

Mecanismo de formación de hidróxidos

Para que suceda este mecanismo se deben escoger las condiciones adecuadas para formar un hidróxido metálico, ya sea como un coloide, un precipitado, o una especie absorbente en el sustrato. La reacción homogénea da lugar a la formación de partículas coloidales de hidróxido de cadmio, estas partículas difunden hacia el sustrato donde se adhieren. Posteriormente, las partículas reaccionan con iones de S^{2-} (los iones reaccionan porque son catalizados por el hidróxido), esto resulta en el intercambio del hidroxilo por el sulfuro y ocurre tanto en la superficie del sustrato como en el seno del líquido, la mayoría de los hidróxidos son convertidos a sulfuro. Las partículas son adheridas al sustrato forman un aglomerado de partículas y las no adsorbidas precipitan al fondo de la solución. Las etapas de este mecanismo se observan en la figura 2.10.

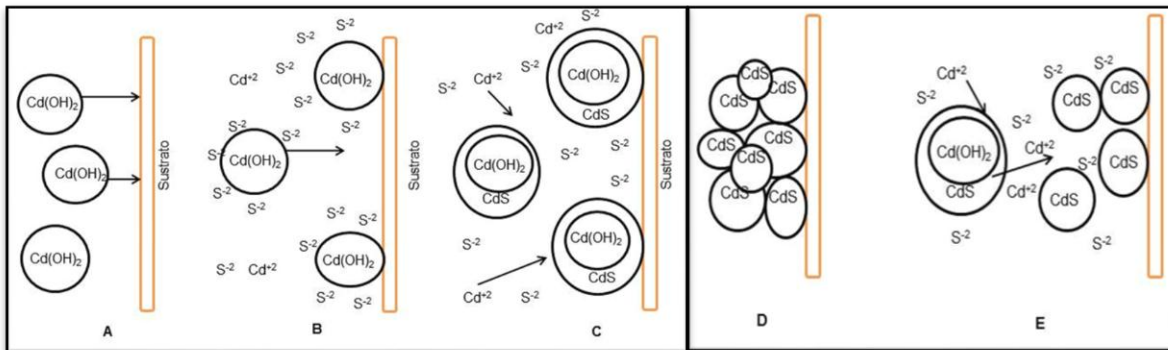


Figura 2.10. Representación esquemática de los pasos del mecanismo formación de complejos A) Difusión B) Reacción C) Conversión a sulfuro D) Adición nuevas partículas E) Precipitación de nuevas partículas de hidróxido.

3. Estado del Arte

3.1 Depósito de películas de CdS por el método de DBQ (2003-2012)

La síntesis de películas delgadas por el método DBQ se realizó por primera vez en Rusia en 1960 [20], a lo largo de las décadas se ha estudiado ampliamente debido a las ventajas que presenta. A continuación se exponen algunas de las investigaciones realizadas en las que se han estudiado los factores que afectan las propiedades de las películas depositadas por este método.

El pH es un factor importante en el depósito de películas delgadas de CdS, ya que permite controlar la velocidad de precipitación [35]. En el 2003 Zhang y colaboradores [20] estudiaron el efecto del agente complejante en películas delgadas de CdS depositadas en sustratos de óxido de indio-estaño (ITO) a 80°C y con pH de 11. Usaron como agentes complejantes EDTA y amoníaco. Sus resultados indican que cuando se utiliza el amoníaco como agente complejante la reacción se da través del mecanismo de depósito por aglomerados con morfología rugosa y estructura cristalina hexagonal. Cuando se usó EDTA el mecanismo es ión por ión, las películas tienen una morfología lisa, estructura cristalina cúbica y mejores propiedades ópticas como una mejor transmisión.

Ximelo y colaboradores (2006) [21] estudiaron las propiedades de películas delgadas de CdS en función de la concentración de tiourea, la E_g obtenida varía de 2.38 a 2.44 eV. La velocidad de crecimiento y el E_g se incrementan cuando la concentración de tiourea es mayor que la del cloruro de Cadmio. En este mismo contexto, Aguilar Hernández y colaboradores (2006) [64] y Vigil Galán y colaboradores (2007) [22] determinaron que empleando una relación de reactivos S/Cd igual a 5 se obtienen las mejores propiedades, mientras que Santos Cruz (2010) [65] reporta los mejores resultados cuando S/Cd es igual a 2.

Esta información permite determinar que para favorecer el crecimiento de películas homogéneas es importante un exceso de S mayor o igual al doble.

3. ANTECEDENTES

La influencia del tipo de sustrato en las propiedades estructurales y ópticas en películas de CdS fue evaluada por Lee (2007) [6]. Los sustratos empleados fueron policarbonato (PC), polietileno tereftalato (PET), silicio (Si) y vidrio. Cuando se empleó Si y vidrio como sustrato se obtienen películas policristalinas con una mezcla de fases cúbica y hexagonal, se observa una orientación preferencial en los planos (200) de estructura hexagonal y (100) para la estructura cúbica. La cristalinidad decrece si se emplean sustratos de PET y PC. La transmitancia medida para los diferentes sustratos fue de 50% para el PC de 55% para el PET, 70 % para vidrio y aproximadamente 90% para el sustrato de Si.

Aunque el sustrato es un factor determinante de la estructura cristalina, se ha observado que las películas de CdS crecidas por diferentes métodos tienden a ser policristalinas y en su mayoría se orientan preferencialmente a los planos más compactos, aun cuando el sustrato sea amorfo.

En el 2010 Liu y colaboradores [2], caracterizaron las películas delgadas de CdS depositadas por baño químico variando la temperatura de 55 a 85°C, sus resultados muestran que el aumento de temperatura favorece el cambio de fase de cúbica a hexagonal y que el valor de E_g decrece. A 75°C la película es lisa, compacta y homogénea con una transmisión del 84.5%.

Otros estudios evalúan el efecto del tratamiento térmico (TT) en las propiedades estructurales y ópticas [19], y el funcionamiento del sistema CdS/CdTe en celdas solares [22] así como su rendimiento [66] y el dopaje con Zn o Cr [65]. También se ha estudiado el efecto del tratamiento térmico con $CdCl_2$ en las propiedades ópticas de las películas [7,19]. El TT disminuye el valor del E_g acercándolo al valor encontrado en muestras masivas (2.42 eV) y favorece la respuesta en fotoluminiscencia como consecuencia de la disminución de defectos por el reordenamiento de las partículas durante el tratamiento.

3.2 Depósito de películas de CdSe por el método de DBQ (2000-2010)

En años recientes el aumento en los precios de combustibles y los daños en el medio ambiente han motivado diferentes investigaciones sobre materiales los cuales puedan ser empleados en combustibles renovables. Los procesos fotoelectroquímicos en semiconductores son de interés porque hacen posible la conversión de energía solar a energía eléctrica [9, 53]. El CdSe ha sido estudiado para su utilización en celdas solares, fotoconductores, diferentes equipos optoelectrónicos etc [4, 23, 67], estas aplicaciones son posibles por sus propiedades ya que es altamente fotosensible [8] y tiene un espectro de absorción ancho [13].

El CdSe ha sido depositado en forma de película delgada sobre diferentes sustratos por varios métodos, en los cuales se obtienen películas policristalinas, con estructura cúbica [4], hexagonal [25, 56] o mezclas de ellas [13]. Las propiedades de las películas dependen de los parámetros experimentales usados, como temperatura, tiempo de depósito, sustrato etc. A continuación se muestran algunos estudios realizados en la última década por el método de DBQ.

Trojanek y colaboradores [25] (2000), prepararon películas nanocristalinas de CdSe variando el tiempo de depósito y haciendo tratamiento térmico de 200°C a 400°C. Sus resultados concluyen que el tratamiento es conveniente para la fabricación de nanocristales (2 a 10 nm) y provoca una transición de la estructura cúbica a hexagonal. La fotoluminiscencia tiene relación con la recombinación de un electrón en el interior o un hueco en el exterior.

La morfología de películas de CdSe depositadas sobre vidrio y vidrio recubierto de carbón fue estudiada por Simurda y colaboradores [24] en el 2006, las películas depositadas sobre vidrio fueron más compactas y con más adherencia, el vidrio recubierto de carbón genera mala adherencia y alta porosidad en la película. El tamaño de partícula depende del tiempo de depósito y varía de 155 nm para 6 h a 350 nm a 24 h.

Hankare y colaboradores [23] estudiaron en el 2010 las propiedades ópticas y la estructura cristalina, emplearon vidrio como sustrato. El material obtenido fue caracterizado por absorción óptica, MEB y difracción de rayos X. Las películas son policristalinas con fase cúbica, el crecimiento se da por el mecanismo ión por ión. La conductividad eléctrica muestra una naturaleza semiconductor tipo n en la película. A temperatura ambiente el tamaño de cristal es

3. ANTECEDENTES

de 19.7 nm y el valor del E_g de 1.82 eV, el espesor obtenido en 5 horas de depósito es de 800 nm.

Hernández y colaboradores [13] en el 2008 hicieron un estudio comparativo de las propiedades de películas de CdSe crecidas por DBQ y ablación láser, variaron la temperatura de 30 a 90°C para el baño. Concluyen que las películas depositadas por DBQ a temperaturas menores de 60°C presentan una estructura cristalina cúbica y las preparadas a 90°C una mezcla de fases hexagonal y cúbica. Las películas depositadas por ablación láser y las depositadas DBQ pero tratadas térmicamente (400°C) presentan la fase hexagonal. La superficie morfológica obtenida por ablación láser es lisa mientras que en las películas preparadas por DBQ se observan aglomerados de partículas.

En el 2010 Khomane y Hankare [4], crecieron películas a temperatura ambiente durante 24 h, sobre sustratos atacados con ácido para aumentar la rugosidad y favorecer la adherencia, determinaron que la estructura cristalina obtenida fue cúbica, el valor del E_g 1.7 eV, la conductividad específica es del orden de $10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ el mecanismo de conducción es de tipo n.

3.3 Depósito de películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ por el método de DBQ (1997-2011)

El interés de estudiar semiconductores ternarios surge por la posibilidad de manipular las propiedades de los binarios, principalmente las ópticas y como consecuencia aumentar las aplicaciones potenciales, pese a esto los reportes bibliográficos acerca de la preparación de películas del semiconductor CdSSe son escasos. A continuación se describen los trabajos encontrados para este material por el método de DBQ.

Mane y colaboradores [38] (1997) Depositaron $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ por DBQ variando la composición x de 0 a 1, la temperatura de depósito fue mantenida en 75°C y el tiempo de depósito fue de 45 min. Analizaron las propiedades de los polvos obtenidos en la reacción homogénea y de las películas. Como resultado determinaron que la composición de ambas reacciones es diferente. La E_g varía entre el valor de CdS y de CdSe en función de la composición. La resistividad eléctrica medida a 300 K también varía de $3.3 \cdot 10^6$ para $x=0$ (CdS) a $7.2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ para $x=1$ (CdSe).

Shahane y colaboradores [36] (1997) depositaron películas del ternario a una temperatura de 55°C en medio alcalino, el E_g varía en función de la composición. Para valores de x de 0.5 a 0.8 se presentan dos cantos de absorción que corresponden a la transición fundamental en solución sólida del ternario. La energía de activación de la reacción fue constante para todas las composiciones.

En el 2008 Chaudhari y colaboradores reportan que las películas son policristalinas. Para $x=0$, es decir, cuando las películas son CdS la fase presente es cúbica, para el resto de las composiciones la fase cristalina es hexagonal. Las películas se forman por el mecanismo ión por ión, se componen de partículas esféricas, el tamaño de grano aumenta con la composición. La variación de la E_g con la composición no es lineal [31].

Algunos investigadores [59] han realizado dopajes con La para determinar el efecto en las propiedades ópticas. El semiconductor $\text{CdS}_{0.7}\text{Se}_{0.3}:\text{CdCl}_2$ dopado con La aumenta la respuesta en fotoluminiscencia por lo que puede ser usado en equipos de fotoluminiscencia. También se ha estudiado el depósito de películas bicapas [3] donde establecen que la morfología de la película depende del sustrato empleado, probaron estas películas en celdas fotoelectroquímicas las cuales muestran buena actividad al fotosensibilizar a los materiales con TiO_2 .

En el trabajo más reciente (2011) Mariappan y colaboradores caracterizaron películas delgadas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ por baño químico, el depósito se llevó a cabo a $80 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 2 h, posterior al depósito las películas fueron sometidas a un recocido a 350°C . Concluyen que las películas obtenidas tienen fase hexagonal con orientación aleatoria, observan un desplazamiento en los picos que sugiere la formación de una aleación del sistema II-VI entre los compuestos CdS y CdSe. Las películas tienen un tamaño de partícula entre 100 y 150 nm, la reacción se da mediante la sustitución de átomos de S por átomos de Se en la películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ formando una aleación en solución sólida [37]. Las propiedades de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ dependen de los parámetros experimentales utilizados. Para estas películas el factor principal es la composición empleada en el depósito. El tipo de sustrato influencia fuertemente la morfología de las películas.

3.4 Depósito de películas $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ por otros métodos (2002-2010)

Como se mencionó anteriormente no se ha encontrado mucha información del crecimiento de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ aun por métodos distintos a DBQ, pero aportan datos importantes por lo que se resumen algunos trabajos encontrados en la literatura.

Plagliara y colaboradores [32] (2002) emplearon la técnica de ablación láser para el depósito de películas $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ variando la composición de x ($x=0, 0.4, 0.6$ y 1), depositaron sobre Si orientado preferencialmente en el plano (111) sus resultados indican que las películas tienen fase hexagonal y que el crecimiento no es perfectamente epitaxial.

Las películas obtenidas por el método ablación láser $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) muestran un parámetro de red c que aumenta con el incremento de la composición (Se) el E_g tiene una relación lineal con la composición mientras que la luminiscencia óptica tiene una relación cuadrática con la composición [58].

Saad y colaboradores [33] estudiaron las propiedades eléctricas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ depositados por litografía en diferentes sustratos, dos de ellos fueron texturizados con una película de plata. Concluyen que al texturizar los sustratos se promueve la formación de granos sub-micrométricos y estos son más fotosensibles comparados con los que no fueron texturizados. Aunque las propiedades fotoeléctricas no sufren degradación.

Yadav y Masumdar (2010) emplearon la técnica de rocío pirolítico para el depósito de películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$. Estudiaron la estructura cristalina, las propiedades ópticas y la conductividad eléctrica, Las películas obtenidas presentan estructura cristalina cúbica, hexagonal y una

3. ANTECEDENTES

mezcla de ambas. El E_g varía de 2.44 a 1.74 eV para $x=0$ y $x=1$ respectivamente pero para los valores intermedios la relación no se ajusta a una recta. La conductividad eléctrica varía de $6.34 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para el CdS, $2.71 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para el CdSe y en composiciones intermedias incrementa conforme x aumenta, exceptuando cuando $x=0.8$ ya que a estas condiciones la película no es homogénea [35].

En 2012 Kumar y Dwivedi [68] estudiaron las propiedades de películas delgadas de $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$. Las películas son policristalinas, con estructura hexagonal con orientación preferencial hacia varios planos aunque el de mayor intensidad fue el plano (002), el valor de E_g fue de 2.1 eV, este valor es intermedio para los compuestos binarios (CdS y CdSe), esto hace que las películas sean adecuadas para aplicación en equipos fotovoltaicos.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

El depósito de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ se llevó a cabo por medio del método de Depósito en Baño químico, se empleó un baño de glicerina para mantener la temperatura constante a 75°C , el pH se controló entre 10-11. El tiempo de depósito se varió de 5 min a 360 min. La relación de los reactivos empleada en el baño se modificó para cada composición.

El esquema experimental que se desarrolló se muestra en la figura 4.1.

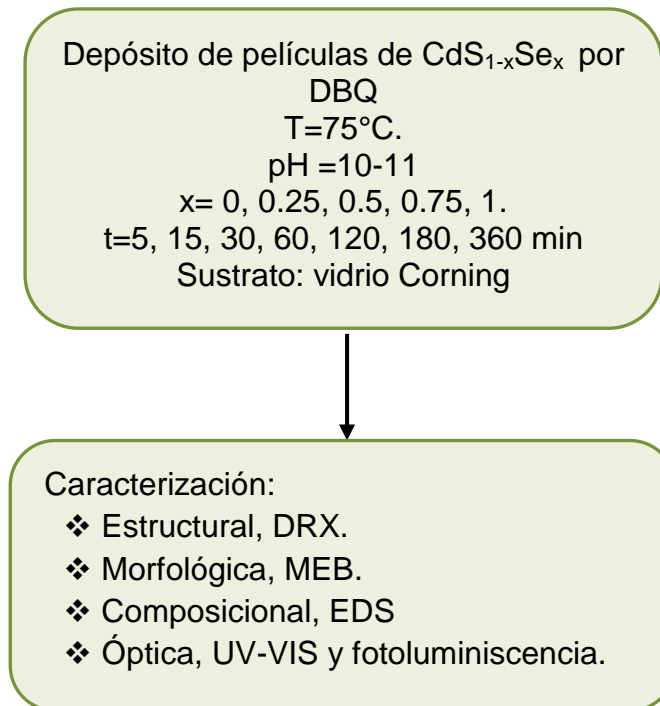


Figura 4.1 Esquema experimental para la obtención y caracterización de películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$

Las películas se depositaron en substratos de vidrio Corning que fueron previamente lavados, para la limpieza se emplearon tres solventes:

- I. Tricloroetileno (Fermont 99.8%)
- II. Acetona (Fermont 99.6%)
- III. Metanol (Fermont 99.9%)

4. METODOLOGIA

Los substratos se limpian colocándolos en baño ultrasónico Branson 1550 durante 5 minutos con cada uno de los solventes.

Para asegurar la adherencia de las películas que tienen Selenio es necesario atacar al substrato con una solución de ácido clorhídrico 3 M durante 25 min después se enjuagan en el baño ultrasónico por 5 min.

Los reactivos empleados en la síntesis son los siguientes

- I. CdCl_2 (Fermont 79.7%) como precursor de Cadmio
- II. Tiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (Fermont 99.2%)
- III. Na_5SeSO_3 como precursor de Selenio
- IV. NH_4OH 4M (Fermont 29.%) como agente estabilizador de pH y complejante
- V. NH_4Cl (Fermont 99.8%) como agente complejante

Preparación del Selenosulfito de sodio

El Na_5SeSO_3 debe prepararse antes de la reacción para evitar que se precipite con el tiempo. La preparación consiste en mezclar Se en polvo con una solución de Na_2SO_3 en una relación molar $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{Se}=8$. La reacción se realiza a 85°C durante 8 h, para mejorar la disolución se agrega una pequeña cantidad de NH_4OH 4M.

4.1 Depósito de las películas

El baño para el depósito de películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ se esquematiza en la figura 4.2 consiste en un baño de glicerina en donde se introduce un vaso de precipitados que funge como reactor. En el vaso se mezclan los precursores de los iones (S, Se, Cd) y se sella con un tapón que también ayuda a mantener suspendido el sustrato en solución.

En la tabla 4.1 se especifican las variables del diseño experimental, la temperatura se fijó en 75°C ya que a esta temperatura se han encontrado las mejores características para los compuestos binarios [35], así como el pH entre 9 y 11 para el control de la velocidad de reacción.

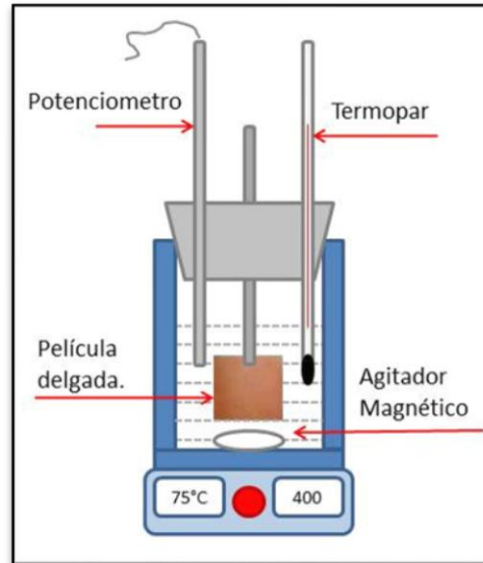


Figura 4.2 Diagrama experimental para el método de Depósito de Baño Químico.

Tabla 4.1 Condiciones experimentales para el depósito de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$

Composición (x)	Tiempo de depósito (min)	Agitación (rpm)
0 (CdS)	5, 15, 30, 60, 120, 180, 360	240
0.25	5, 15, 30, 60, 120, 180, 360	400
0.5	5, 15, 30, 60, 120, 180, 360	400
0.75	5, 15, 30, 60, 120, 180, 360	400
1 (CdSe)	5, 15, 30, 60, 120, 180, 360	200

El punto central de este trabajo es el controlar la composición (x) de las películas en 0, 0.25, 0.5, 0.75 y 1, para ello se varió la relación de los precursores. Sin embargo, como punto de partida se fijó un tiempo de depósito de 120 min, se emplearon relaciones de reactivos igual a la relación esperada en las películas, posteriormente se modificó el volumen de reactivo adecuado para ajustar la composición en la película.

En la tabla 4.2 se resumen los volúmenes de precursores adecuados para obtener las composiciones deseadas en las películas, así como las concentraciones empleadas para cada composición.

Tabla 4.2 Relación del volumen de precursores empleados en el baño para obtener las composiciones buscadas en la película

Composición (x)	Muestra	CdCl ₂	CS (NH ₂) ₂	Na ₂ SeSO ₃	NH ₄ OH	NH ₄ Cl
0	CdS	9 ml 0.033M	45 ml 0.033M	0 ml	7.5 ml 4M	5 ml 0.2M
0.25	CdS _{0.75} Se _{0.25}	9 ml 0.033M	45 ml 0.033 M	2.5 ml 0.1 M	2.5 ml 4M	5 ml 0.2M
0.5	CdS _{0.5} Se _{0.5}	20 ml 0.1M	13 ml 0.1 M	15.5 ml 0.1 M	7.5 ml 4M	5 ml 0.2M
0.75	CdS _{0.25} Se _{0.75}	20 ml (0.1M)	5 ml 0.1M	28 ml 0.1 M	7.5 ml 4M	5 ml 0.2M
1	CdSe	30 ml 0.1M	0 ml	30 ml 0.1M	7.5 ml 4M	0 ml

Una vez terminado el tiempo de depósito, las películas son lavadas con agua destilada en baño ultrasónico para remover partículas no adheridas a la película y posteriormente son secadas al ambiente.

4.2 Técnicas de Caracterización para las películas delgadas.

Las películas obtenidas fueron caracterizadas morfológica, estructural, composicional y ópticamente por las técnicas que se describen a continuación.

Difracción de Rayos X (DRX)

La estructura cristalina de las películas se analizó empleando un difractómetro Bruker D8 con la línea K_αCu (1.54 Å). Para las películas de CdS se usó una velocidad de barrido de 2 grados por minuto pero las películas que tienen Se se midieron a 0.18 grados por minuto, el tamaño de paso fue de 0.02° y el intervalo va de 20 a 60 grados (2θ). Esta técnica permite determinar el tamaño de cristal, la fase cristalina, y la orientación.

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

A través de los análisis realizados por MEB se puede determinar la morfología y la composición química de las películas, esto se realizó en un microscopio JEOL modelo JSM 6300 con filamento de tungsteno, el cual está equipado con Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EED) se empleó el método y filtro más usuales y recomendados en la literatura [69]. Las condiciones para los análisis fueron distancia de trabajo (WD) de 15 mm y un voltaje de aceleración de 15 KV, además las muestras fueron previamente recubiertas con Oro-Paladio debido a que no son conductoras. Los análisis de MEB de emisión de campo se realizaron con un microscopio JEOL JSM 6701F, empleando un voltaje de 10kV y una distancia de trabajo de 7.3 mm.

Espectroscopia UV-VIS

Los análisis de UV-Vis se realizaron con un equipo Perkin-Elmer Lambda 35 equipado con soportes para celdas y películas. Los barridos se hicieron en un intervalo de longitud de onda de 1100 a 200 nm empleando el 100% Transmitancia. Este método permite calcular el E_g .

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR)

El análisis se efectuó empleando un equipo Perkin-Elmer a transformada de Fourier modelo 2000, equipado con un dispositivo ATR con un cristal de diamante. Los barridos se hicieron en un intervalo de 4000 a 370 cm^{-1} . Con los espectros obtenidos se determinó la existencia de impurezas o contaminantes en las películas.

Fotoluminiscencia

Estos análisis se llevaron a cabo con un equipo que emplea un láser helio-cadmio ($\lambda = 442 \text{ nm}$) y un láser Helio-Neón ($\lambda = 632 \text{ nm}$) para las películas de CdSe equipado con un sistema monocromador-fotomultiplicador-contador. La intensidad del láser fue ajustado a 10mW y la emisión de la muestra fue enfocada en la entrada del doble monocromador 140-SPEX. Los análisis se llevaron a cabo a temperatura ambiente y se seleccionaron algunas muestras que fueron medidas de 10-300K en un intervalo de 1.4 a 2.7 eV. Esta técnica proporciona

4. METODOLOGIA

información acerca de la longitud de onda en la cual las muestras emiten energía, por lo tanto permite el cálculo del E_g , determinar impurezas, defectos y mecanismos de recombinación.

Para poder realizar este análisis fue necesario someter las películas de $CdS_{1-x}Se_x$ a dos diferentes tipos de tratamiento térmico con la finalidad de disminuir los defectos y mejorar la señal en fotoluminiscencia. El primer tratamiento consistió en introducir las películas tal y como fueron crecidas a un horno LINDERBERG G7BLUE durante 30 min en atmósfera controlada de Argón. La temperatura varió según la composición, para $x=0$ fue a 400°C , en las composiciones intermedias $x= 0.25, 0.5$ y 0.75 fue de 300°C y para $x=1$ fue de 450 y 560°C .

En el segundo tratamiento las películas son rociadas con una solución saturada de $CdCl_2$ (Fermont, 99.2% pureza) en metanol antes de introducirlas al horno. Las condiciones fueron las mismas para todas las películas con excepción de $x=1$ ya que ésta no fue tratada de esta manera.

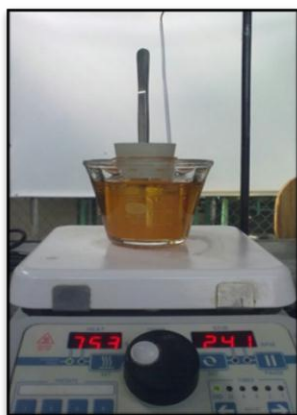
5. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados más relevantes de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ crecidas por DBQ a 75°C variando la composición “x” (0-1) y el tiempo de depósito de (5-360 min).

Debido a que uno de los objetivos de este trabajo es encontrar las condiciones adecuadas para obtener las composiciones 0.25, 0.5 y 0.75, el parámetro experimental de mayor interés fue la relación de reactivos. Para las composiciones de los compuestos binarios se emplearon relaciones ya estudiadas.

5.1 Películas de composición $x=0$, CdS

La figura 5.1 muestra el dispositivo experimental así como fotografías de películas de CdS preparadas a tres tiempos de depósito. En general, las películas tienen un aspecto lustroso y homogéneo, la intensidad de color aumenta con el tiempo de depósito, lo que indica un aumento en el espesor. Las mismas características se observan para las películas de todas las composiciones.



a) Dispositivo de DBQ



b) 30 min



c) 60 min



d) 120 min

Figura 5.1 Fotografía de: a) dispositivo del baño químico y de películas de CdS depositadas a b) 30 min, c) 60 min y d) 120 min

5.1.1 Morfología y composición

La morfología de las películas de CdS crecidas a diferente tiempo de depósito se aprecia en la figura 5.2, donde se presentan las fotografías tomadas a 5000X y una imagen a 60000X (5.2 h). De acuerdo a las imágenes, el tiempo no es una variable que afecte considerablemente la morfología superficial de estas muestras ya que desde tiempos cortos (5min) se observa que las películas son densas y homogéneas y que cubren el área total del sustrato. Por lo anterior se puede decir que la cinética de esta reacción es rápida, conforme se incrementa el tiempo de depósito se aprecia que las películas están formadas por partículas semiesféricas en crecimiento (b,c). A partir de 60 min (d-f) se distingue que la formación de las películas se da en capas, y que éstas se van densificando. La imagen a mayores aumentos (h, 60000X) de la película depositada a 120 min (h) revela que las partículas son granos conformados por partículas aglomeradas de diámetros que varían entre 10 y 20 nm. Estas características se observan para todos los tiempos de depósito pero el tamaño de los granos aumenta con el tiempo, en promedio de 80 a 200 nm. De acuerdo a la literatura, la formación de la película se da debido a la lenta liberación de los iones S^{2-} y Cd^{2+} en medio alcalino, que forman aglomerados de partículas [37, 38].

En la figura 5.3 se observa el espectro EED de la película crecida a 120 min, éste es representativo de todas las muestras, el conjunto de resultados para todas las muestras se presenta en el anexo A. Además de los elementos de interés, Cd y S, se aprecia la presencia de Si, O, Mg, Ca y Na que componen al sustrato, el Au se debe al recubrimiento que se da a las muestras para hacerlas conductoras.

En la tabla 5.1 se presenta la relación de Cd y S de todas las muestras, se observa que la relación Cd:S es cercana a 1 y no se ve considerablemente afectada con el tiempo de depósito ni se observa alguna tendencia. Sin embargo, existen vacancias de cadmio para casi todas las muestras, esta característica ha sido reportada para películas depositadas por DBQ. Estos resultados indican que la película de CdS se deposita de manera homogénea con una velocidad de reacción constante y con relación Cd:S muy cercana a la estequiométrica (1:1).

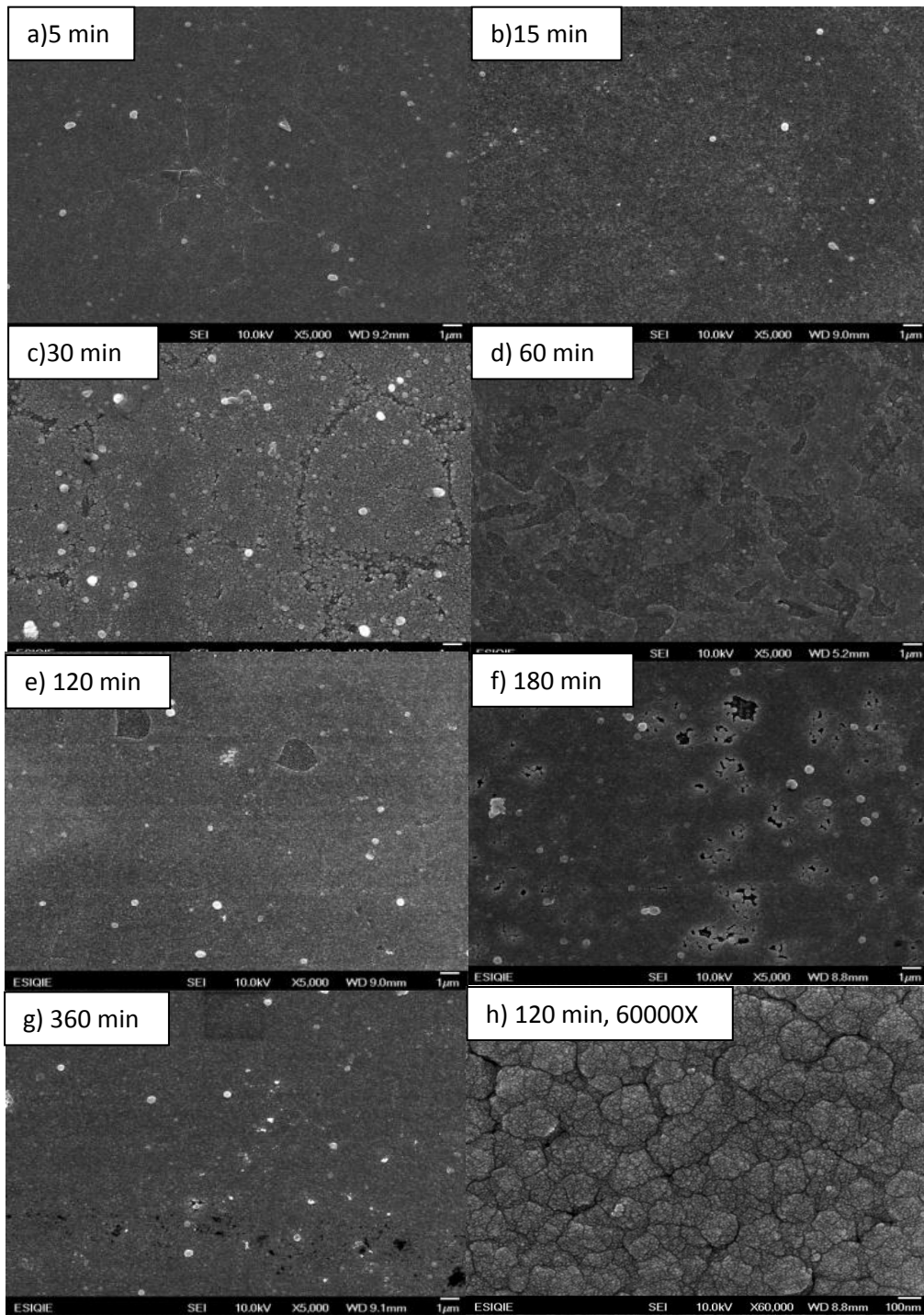


Figura 5.2 Imágenes a 5000X de películas de CdS crecidas a 75°C a diversos tiempos a)5 min, b)15 min, c) 30 min, d) 60 min, e)120 min, f) 180 min, g)360 min, h) imagen a 60000X

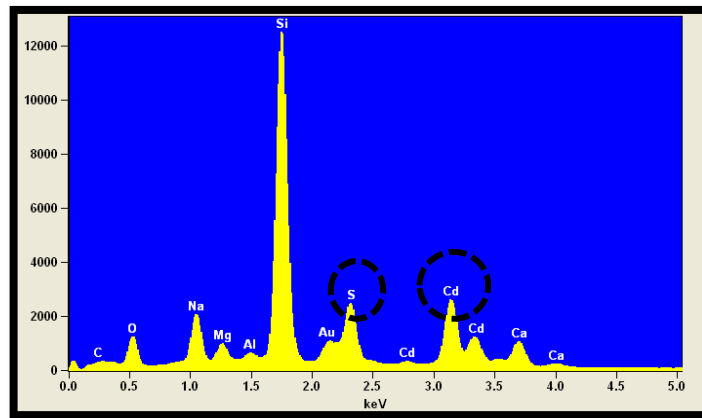


Figura 5.3 Espectro de EED de la película de CdS crecida a 75°C y 360 min de tiempo de depósito.

Tabla 5.1 Composiciones obtenidas por EED de las películas de CdS

Tiempo de deposito (min)	Contenido Cd (± 0.03)	Contenido S (± 0.03)	Relación Cd/S
5	0.99	1	0.99
15	0.94	1	0.94
30	1.01	1	1.01
60	0.93	1	0.93
120	0.97	1	0.97
180	0.92	1	0.92
360	0.94	1	0.94

5.1.2 Estructura cristalina

En la figura 5.4 se muestran los patrones de difracción obtenidos para las películas de CdS crecidas a diferentes tiempos. La banda ancha que se extiende hasta 35° se debe a la contribución del sustrato amorfo. Las películas son cristalinas porque se presenta una reflexión alrededor de $2\theta=27^\circ$ que corresponde al plano (002) de la fase hexagonal [70] y (111) de la fase cúbica [71], las cartas de difracción para ambas fases se muestran en el anexo B. En general, la intensidad de los picos aumenta con el tiempo, pudiéndose apreciar un pico de muy baja intensidad en $2\theta=44^\circ$ correspondiente al plano (110) H [70] y (220) C [72]; esto se debe probablemente al incremento del espesor ya que no se observa alguna mejora en la calidad cristalina, pues la relación pico-ruido se mantiene constante. Con estos resultados y con los datos de la bibliografía no es posible asegurar si la estructura presente es cúbica, hexagonal o una mezcla de ambas fases. No obstante, si se puede afirmar que existe una orientación

5. RESULTADOS

preferencial ya que la intensidad de los planos (002) y (111) es muy superior con respecto a la intensidad estándar reportada en las cartas de difracción.

El cálculo del tamaño de cristal se hizo con la ecuación de Scherrer a partir del pico con la intensidad máxima sin considerar los esfuerzos.

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta_{\beta}} \quad \text{Ec (5.1)}$$

Dónde:

- ❖ K constante de Scherrer, 0.9
- ❖ λ longitud de onda de Rayos X
- ❖ θ_{β} ángulo de Bragg
- ❖ β ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima
- ❖ t tamaño de cristal

De acuerdo a los resultados obtenidos del tamaño de cristal que se muestran en la tabla 5.2, no es evidente una variación del tamaño de cristal con respecto al tiempo. Sin embargo, el mayor tamaño (26 nm) corresponde al menor tiempo de depósito es decir a 5 min posteriormente disminuye ligeramente manteniéndose constante alrededor de tamaño 20 nm. Estos resultados concuerdan con el tamaño de partícula observado en las fotografías obtenidas por MEB.

Tabla 5.2 Tamaño de cristal de películas de CdS crecidas a 75°C calculado con la ecuación de Scherrer

Tiempo de depósito de películas de CdS (min)	Tamaño de cristal (nm)
5	26
15	21
30	22
60	19
120	21
180	20
360	21

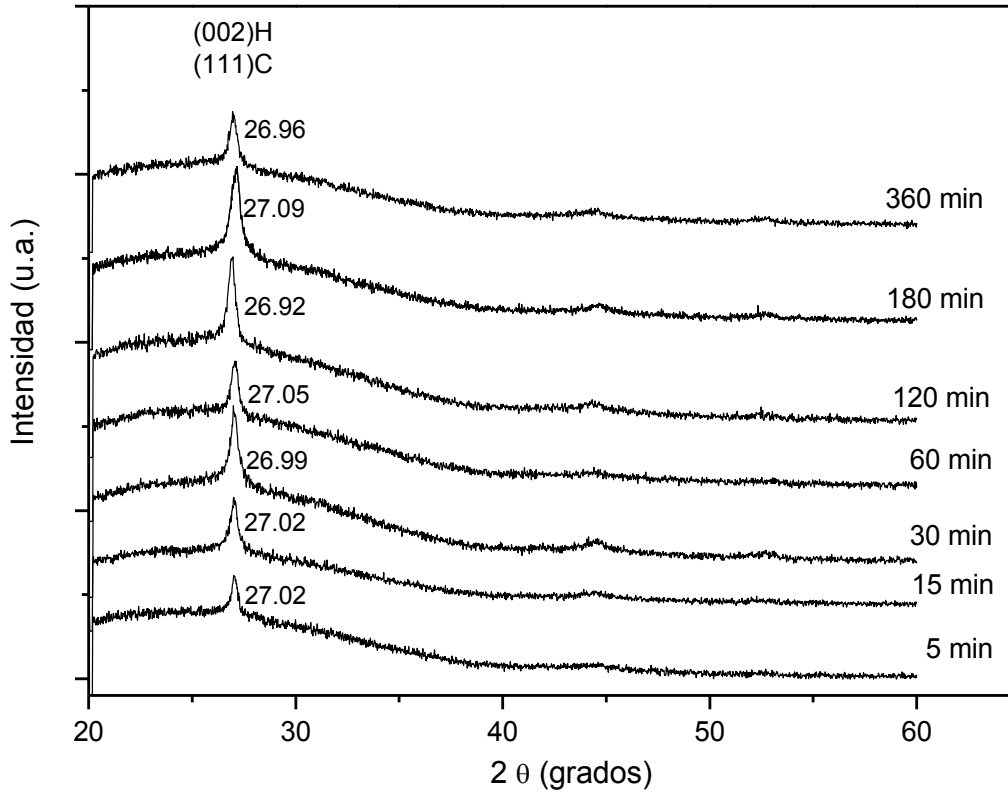


Figura 5.4 Patrones de difracción de películas de CdS crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito

5.1.3 Propiedades ópticas

En la figura 5.5 se observan los espectros de absorción para diferentes muestras, se distingue un pequeño desplazamiento del canto hacia longitudes de onda mayores conforme aumenta el tiempo de depósito, lo que indica una ligera disminución en el valor de la banda prohibida. Estos resultados concuerdan con la ligera disminución de tamaño de cristal en función del tiempo, determinados por DRX.

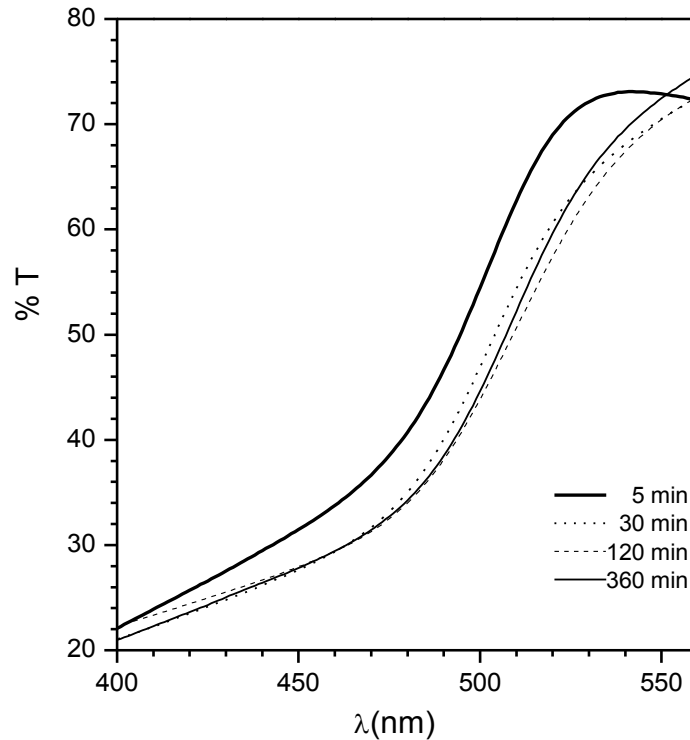


Figura 5.5 Espectros de Transmitancia de películas de CdS crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito

El valor de banda prohibida de las películas se determinó empleando los resultados de absorción UV-Vis. A partir de los espectros de transmisión se estimó la derivada de la densidad óptica (DO); de la DO es la absorción que tiene el material a cierta longitud de onda, lo que significa que es una conversión de transmitancia a absorbancia. La derivada de DO representa el punto de inflexión (máximo o mínimo), que indica el valor donde la energía experimenta la máxima razón de cambio, es decir el valor de la banda prohibida.

La longitud de onda se convierte a unidades de energía empleando la ecuación de Planck:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec. (5.2)}$$

Dónde:

E= Energía, eV

h= constante de Planck eV*s, $4.13 \cdot 10^{-15}$

c= velocidad de la luz, m*s $3 \cdot 10^8$

λ = longitud de onda, nm

La ecuación queda de la siguiente manera al sustituir los valores de h y c

$$E = \frac{1239.8 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda} \quad \text{Ec. (5.3)}$$

La DO se calcula con la ecuación

$$DO = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad \text{Ec. (5.4)}$$

Un ejemplo de este cálculo se muestra en la figura 5.6 donde se observa un mínimo en 2.45 eV que corresponde al E_g de la película.

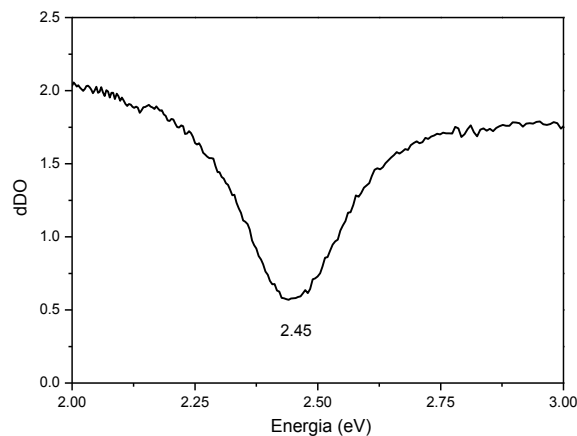


Figura 5.6 Derivada de DO para el cálculo del E_g de la película de CdS crecida durante 120 min

Los mínimos obtenidos para algunas muestras de CdS se pueden observar en la figura 5.7 y los valores de la banda prohibida se enlistan en la tabla 5.3. En general, la energía de banda prohibida varía muy ligeramente al aumentar el tiempo de depósito, los valores se cambian entre 2.49 y 2.44 eV; siendo muy cercanos al valor teórico de este compuesto (2.42 eV). La disminución en el valor de la banda prohibida se debe al aumento en el tamaño de cristal [23,65]. Valores cercanos al valor teórico indican una buena calidad cristalina y homogeneidad en las películas. Cabe mencionar que la película depositada a 60 min no muestra el comportamiento del resto de las películas ya que presenta un valor de 2.52 eV, aunque es acorde al menor tamaño de cristal determinado a partir de DRX.

5. RESULTADOS

En base a lo anterior, se puede decir que el tiempo de depósito no es un parámetro que afecte apreciablemente el crecimiento de las películas de CdS ya que ni el tamaño de cristal ni la banda prohibida sufren un cambio importante.

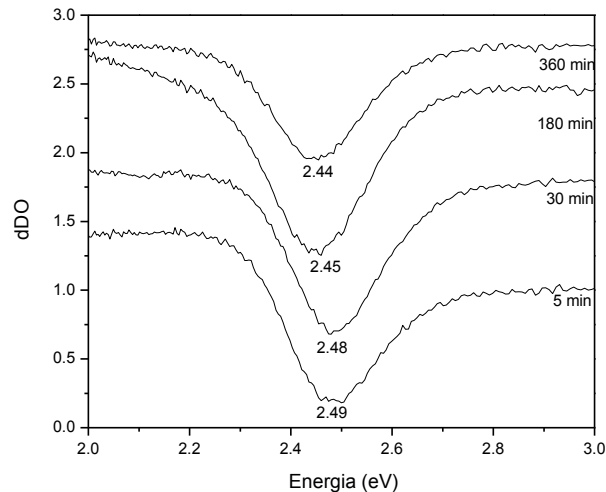


Figura 5.7 Grafico de la energía Vs dDO

Tabla 5.3 Valores de Banda prohibida para las películas de CdS a tiempos diferentes

Tiempo de deposito (min)	E _g (eV)
5	2.49
15	2.48
30	2.48
60	2.52
120	2.45
180	2.45
360	2.44

5.1.4 Espectroscopia de Infrarrojo a Transformada de Fourier

Para descartar la existencia de impurezas en las películas de CdS se realizó un estudio de IRTF, los resultados del sustrato y una película con tiempo de depósito de 120 min se muestran en la figura 5.8. Solo se analiza esta película ya que para todos los tiempos de depósito se observan los mismos resultados, los espectros se presentan en el Anexo C.

En los espectros se aprecia claramente las bandas de vibración del sustrato en 908 y 770 cm⁻¹, no se observan bandas adicionales ya que el CdS no absorbe en el IR. Debido al bajo espesor de la película, su espectro presenta principalmente las vibraciones del sustrato, un

acercamiento permite apreciar bandas de muy baja intensidad alrededor de 3300 y 1640 cm^{-1} que se pueden atribuir a humedad absorbida en las películas. Por lo tanto se puede asumir que no existen impurezas en las películas de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX donde tampoco se aprecian impurezas.

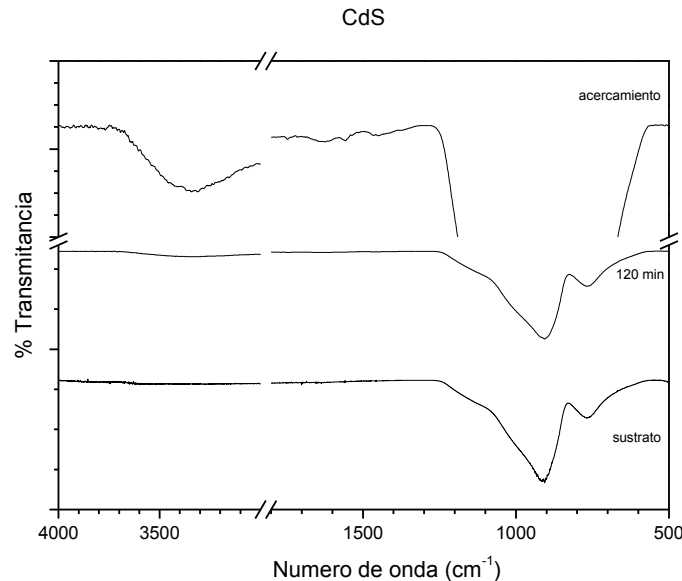


Figura 5.8 Grafica de IR-FT de película de CdS crecidas a 75°C a 120 min y el sustrato

5.2 Películas de composición $x=0.5$, $\text{CdS}_{0.51}\text{Se}_{0.49}$

5.2.1 Morfología y composición

Todas las películas fueron crecidas a 75°C durante 120 min. Inicialmente se empleó el volumen correspondiente de reactivos para obtener una relación teórica Cd:S:Se de 1:0.5:0.5, la relación real en la película, calculada por EED, fue de 1.24:0.61:0.39, esta película tiene exceso de cadmio y azufre, por lo tanto se variaron los volúmenes hasta obtener la relación Cd:S:Se más cercana a 1:0.5:0.5. La composición de las películas preparadas se presenta en la tabla 5.4.

Los resultados muestran que al incrementar el contenido de Se en el baño, manteniendo constante la concentración de cadmio y azufre, la cantidad de Se aumenta y el azufre disminuye, el cadmio varía de manera apreciable sin mostrar una tendencia. La relación de reactivos de 1:0.5:0.6 proporciona una relación en la película de 1.21:0.55:0.45, que se consideró como la más cercana a la deseada de S:Se. En consecuencia se disminuyó el volumen de cadmio hasta obtener una composición en la película de 1.1:0.51:0.49.

Tabla 5.4 Variación de S y Se para la composición $x=0.5$

Relación teórica en el baño de Cd:S:Se	Relación real en la película de Cd:S:Se
1:0.5:0.5	1:0.61:0.39
1:0.5:0.55	1.48:0.62:0.38
1:0.5:0.6	1.21:0.55:0.45
1:0.5:1	1:0.33:0.67
1:0.5:1.68	1.33:0.39:0.61
0.76:0.5:0.6	1.1:0.51:0.49

En la figura 5.9 se muestra la gráfica de la variación de la relación S:Se real en función de la relación S:Se teórica así como la morfología y la relación real Cd:S:Se. Cabe mencionar que la concentración de cadmio en el baño se mantuvo constante excepto para la película de composición real 1.1:0.51:0.49. Todas las imágenes fueron tomadas a 5000X.

De manera general se aprecia una morfología de partículas semiesféricas otras películas están compuestas por una mezcla de partículas semiesféricas y una estructura tipo “hojuela”.

Además, se pueden hacer las siguientes observaciones:

- ❖ La estructura tipo hojuela se presenta en mayor proporción al incrementar la cantidad de cadmio en las películas [3], la película con 1.1 de cadmio no presenta esta morfología, al aumentar ligeramente (1.15) se puede apreciar una pequeña cantidad de hojuelas, mientras que la película con 1.48 está formada en mayor proporción por hojuelas.
- ❖ Al comparar dos películas con contenido similar de cadmio: 1.21:0.55:0.45 y 1.24:0.68:0.32 se puede apreciar que a mayor contenido de S (consecuentemente menor contenido de Se) las hojuelas son más delgadas.

De acuerdo a estos resultados se puede afirmar que la morfología de las películas del ternario depende fuertemente de la composición, a la fecha no se ha encontrado en la bibliografía reportes que presenten análisis de composición y morfología.

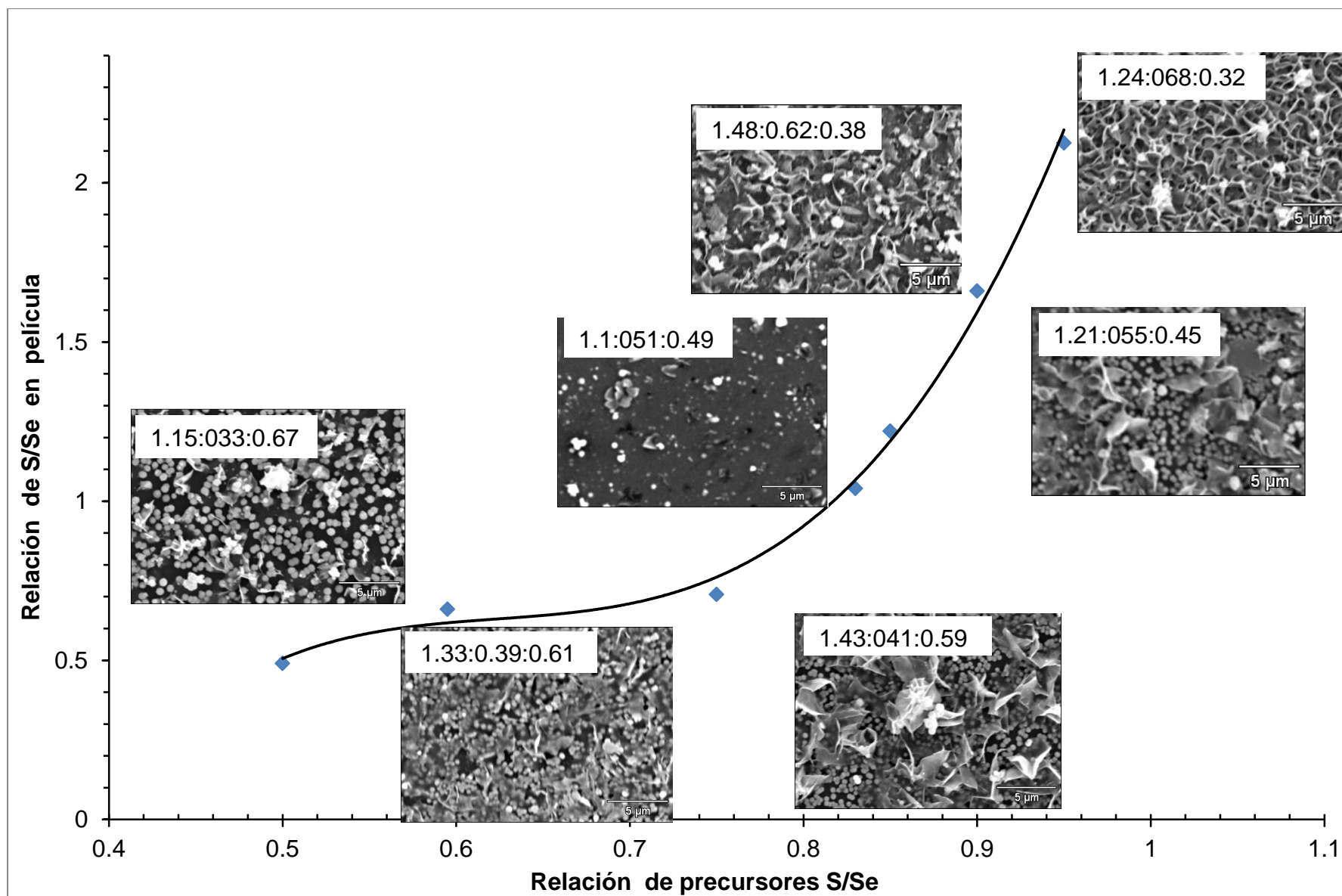


Figura 5.9 Relación de S:Se en el baño Vs relación S:Se en la película

5. RESULTADOS

Para obtener una concentración en las películas más cercana a 1 se varió la cantidad de cadmio en el baño manteniendo constante las cantidades de S y Se, los resultados se presentan en la tabla 5.5. Se observa que al aumentar la concentración de cadmio, la composición de la película varía apreciablemente; el cadmio muestra un mínimo, mientras que el contenido de azufre se incrementa y el de selenio disminuye. La morfología de estas películas se presenta en la figura 5.10. En las imágenes se observa nuevamente la morfología de hojuela cuando existe una mayor cantidad de cadmio.

Tabla 5.5 Variación de la relación de cadmio en películas de composición $x=0.5$

Relación en el baño Cd:S:Se	Relación en la película Cd:S:Se
0.66:0.5:0.6	1.39:0.5:0.5
0.76:0.5:0.6	1.1:0.51:0.49
0.86:0.5:0.6	1.47:0.57:0.43

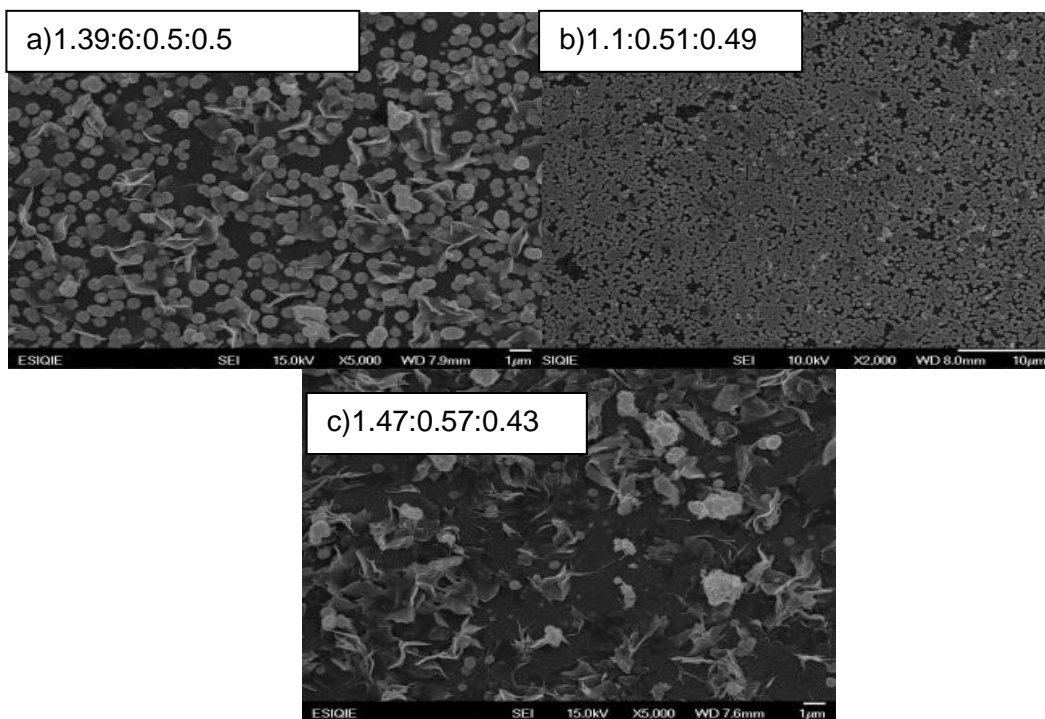


Figura 5.10 Imágenes a 5000X de CdSSe crecidas a 75°C y 120 min de tiempo de depósito empleando en el baño las composiciones a) 0.66 b) 0.76 y c) 0.86. La composición de las películas se muestra en el recuadro

Estos resultados sugieren que el sistema de reacción tiene una cinética de reacción y formación compleja ya que al cambiar la concentración de uno de los componentes se ve afectada la composición de los tres elementos en la película.

El efecto del tiempo en la composición y la morfología se observa en la figura 5.11, donde se presentan películas preparadas a 5, 15, 30, 60, 120, 180 min, manteniéndose constante la relación de Cd:S:Se en el baño en 0.76:0.5:0.6, a 5000 y 60000X. De acuerdo a las imágenes las películas del ternario crecen siguiendo el mecanismo ión por ión [31, 58] que también se observó en los compuestos binarios. El mecanismo se da por la formación de iones calcogenuro los cuales se adhieren al sustrato, que aporta un grado de heterogeneidad al sistema, seguido por etapas de nucleación y crecimiento. A 5 minutos de depósito se observan partículas en estas etapas. Posteriormente las partículas crecen formando una película densa y homogénea. En los acercamientos se aprecia que las partículas en crecimiento están formadas por partículas más pequeñas (de tamaño promedio de 15 nm) agrupadas formando listones. Además también se observan estructuras tipo hojuela características del exceso de cadmio [3].

La variación de la composición en función del tiempo se observa en la tabla 5.6. Al inicio del depósito se forma principalmente sulfuro de cadmio, esto indica que la reacción de formación de CdS es más rápida que la del CdSe y la formación del ternario se da debido a la sustitución de Se^{-2} por S^{-2} en la red de CdS [31, 36, 38]. De acuerdo a los resultados la sustitución de Se por S es lenta al inicio del depósito, teniendo una mayor velocidad de sustitución entre 30 y 60 minutos de depósito llegando a una etapa de equilibrio a partir de los 120 min donde la composición de los elementos ya no varía, debido posiblemente porque los precursores se agotan.

Al hacer una comparación de las películas de CdS crecidas a 120 min se aprecia una influencia importante del Se en la morfología y en la densidad de la película lo cual podría deberse a una disminución en la velocidad de reacción del ternario con respecto al binario.

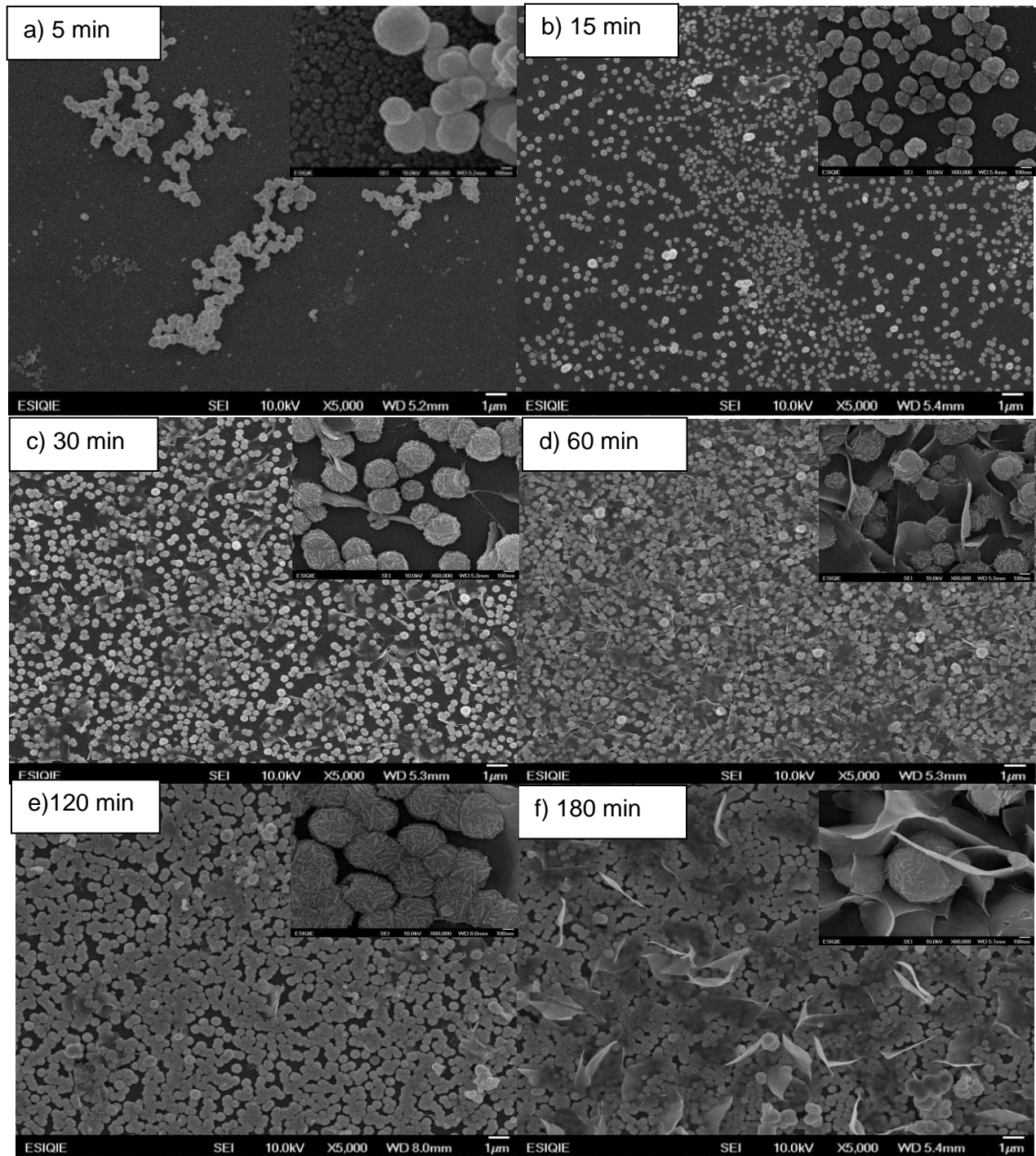


Figura 5.11. Imágenes a 5000X y 60000X en el acercamiento de películas con CdS_{0.5}Se_{0.5} crecidas a 75°C a diferentes tiempos a) 5 min, b) 15 min, c) 30 min, d) 60 min, e) 120 min, f) 180 min.

Tabla.5.6 Relación de elementos obtenidos por EED en las películas de CdSSe crecidas a 75°C y diferentes tiempos con relación en el baño de 0.76:0.5:0.6

Tiempo de depósito (min)	Contenido Cd (± 0.03)	Contenido S (± 0.03)	Contenido Se (± 0.03)
5	0.82	0.8	0.2
15	1.37	0.8	0.2
30	1.41	0.75	0.25
60	1.43	0.56	0.44
120	1.11	0.51	0.49
180	1.2	0.48	0.52

Para ver el efecto del agotamiento de los reactivos se crecieron dos películas con un tiempo de depósito de 360 min, la primera se depositó en una sola etapa mientras que la segunda se depositó en tres etapas cambiando la solución cada 120 minutos. Los resultados se presentan en la figura 5.12, la película crecida en una sola etapa presenta una morfología similar a la película crecida a 180 min. Por otro lado, la película crecida en tres etapas tiene características muy diferentes prevaleciendo la morfología de hojuelas lo que indicaría un exceso importante de cadmio. Este resultado parece contrario a lo esperado ya que cada 120 min se renovó la solución del baño manteniéndose una concentración constante, por lo que se esperaba una morfología más homogénea y densa con partículas esféricas. La formación de las hojuelas podría estar influenciada por el sustrato y la cantidad de reactivos. El sustrato del depósito en una etapa fue el vidrio, mientras que la película depositada en tres etapas inicialmente se formó vidrio, en la segunda etapa el sustrato era la película del primer crecimiento y así sucesivamente. La composición de la película crecida en una etapa se mantiene relativamente constante comparada con las películas crecidas a menor tiempo. Por otro lado la película crecida en tres etapas tiene una composición sustancialmente diferente mostrando un exceso de cadmio y azufre. Por lo tanto, se puede decir que la morfología y composición del sustrato afecta fuertemente la morfología y composición de la película en crecimiento.

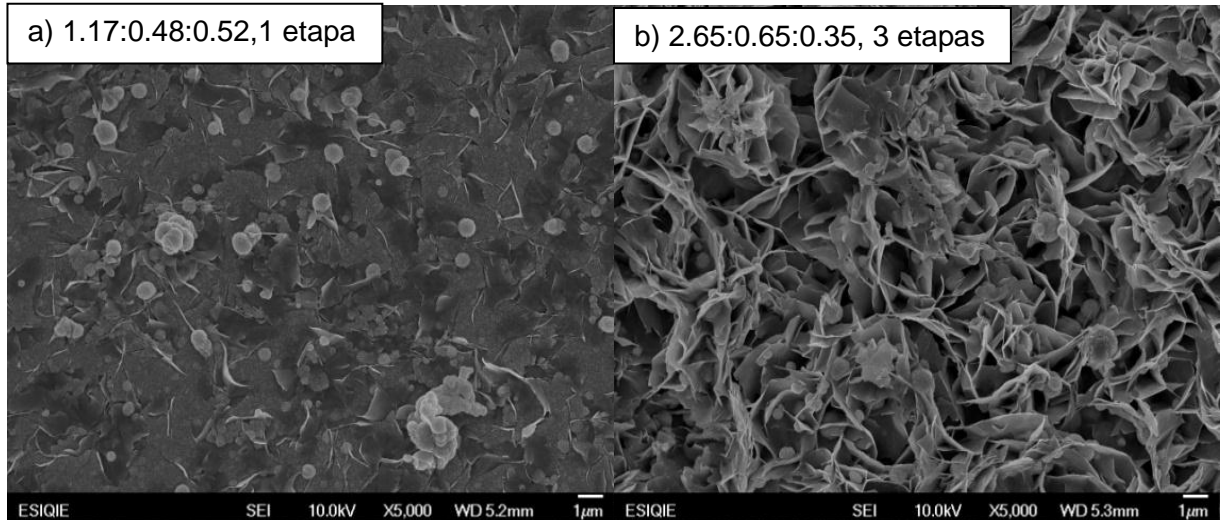


Figura 5.12. Imágenes a 5000X de películas crecidas a 75°C a) en una sola etapa b) en tres etapas, con una relación de reactivos en el baño de 0.76:0.5:0.6, la composición en la película se muestra en el recuadro

5.2.2 Estructura cristalina

La estructura cristalina de las películas con $x=0.5$ fue analizada empleando tiempos de barrido lentos para obtener picos definidos. Los patrones de difracción de las películas crecidas a diferente tiempo se muestran en la figura 5.13. Al inicio del crecimiento (5 y 15 min) solo se puede observar una banda característica del amorfo, esto puede deberse a que la película puede ser cristalina pero muy delgada por lo que la señal proviene del vidrio o a que la película sea amorfa en las primeras etapas de depósito. A 30 minutos se observan picos de difracción de baja intensidad alrededor de 26° y 36.79° que corresponden a los planos (002) y (102) de la estructura hexagonal (H) [72]. Además presenta un pico en 20.54° la cual pertenece a una impureza de cadmio que de acuerdo a las cartas de difracción puede corresponder al plano (110) de CdSO_3 estructura romboédrica [73]. En las películas crecidas a tiempos de 60, 120 y 360 min se observan tres picos correspondientes a los planos (100), (002) y (103) de la estructura H [74-76], la película crecida a 180 min es delgada por lo que presenta picos de baja intensidad. En general, la intensidad del plano (002) es mayor a todos los tiempos de depósito lo cual sugiere que la película crece con orientación preferencial en este plano. Cabe mencionar que solo se han encontrado cartas de difracción para la estructura hexagonal, pero debido a las características de los semiconductores II-VI podría existir una contribución de estructura cúbica. Conforme se incrementa el tiempo de depósito se definen mejor los picos en los patrones de difracción, este comportamiento se debe a que las películas son más gruesas y a que el grado de cristalinidad aumenta, por lo tanto la información obtenida es más confiable.

5. RESULTADOS

En las muestras que presentan mayor exceso de cadmio (30, 60, 180 y 360 min) se distingue la aparición de dos picos alrededor de 20.54° y 29.81° , esto concuerda con los resultados de MEB y EED ya que estas muestras son las que presentan mayor cantidad de cadmio y estructura de hojuelas.

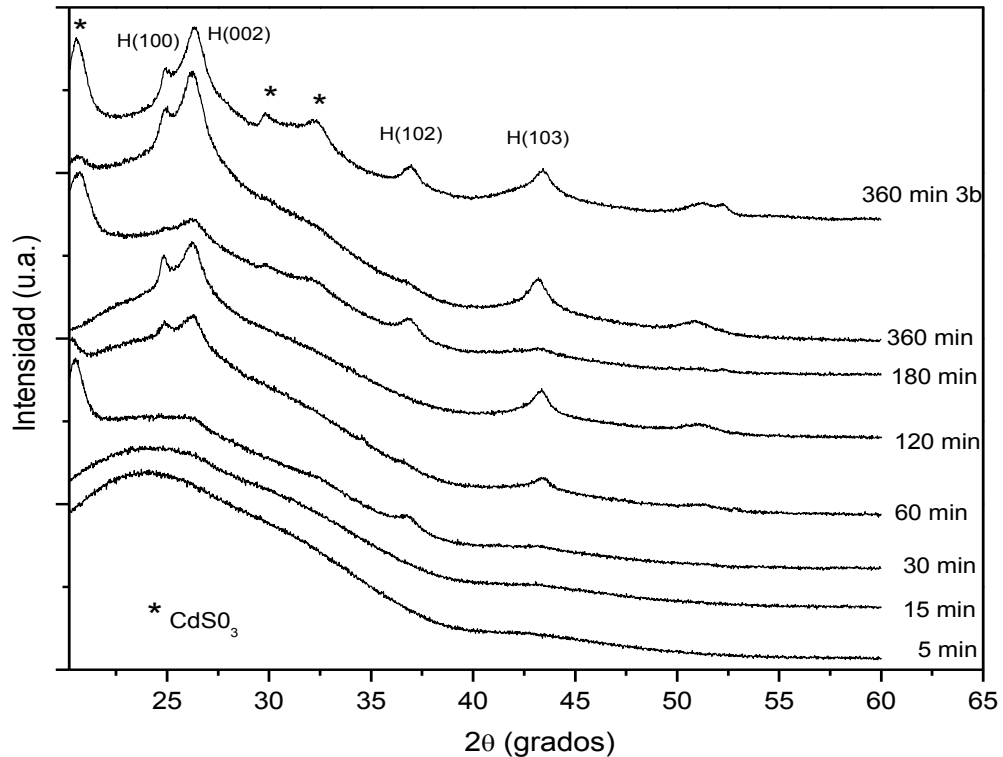


Figura 5.13 Patrones de difracción de películas de Cd_{1.1}S_{0.51}Se_{0.49} crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito

En la tabla 5.7 se resume la posición del pico del plano (002) y la composición de las películas. Con la variación de la composición hay un corrimiento de la posición del pico más intenso. Al aumentar la cantidad de Se, y por ende al disminuir la de S, el pico se recorre ligeramente hacia ángulos menores. Esto se debe a que el parámetro reticular aumenta ya que el tamaño del ion Se⁻² es mayor que el del S⁻². De acuerdo a los resultados se puede decir que la posición promedio del plano (002) en 26.25° se encuentra en un valor intermedio entre 26.65° del CdS ($x=0$) y 25.34° del CdSe ($x=1$) como se ha reportado en la literatura [23, 37, 58].

Tabla 5.7 Posición del plano (002) con respecto al tiempo de depósito en las películas de $\text{CdS}_{0.51}\text{Se}_{0.49}$ crecidas a 75°C

Posición del plano (002) ($^\circ$)	Tiempo de deposito (min)	Composición Cd:S:Se en las películas
-	5	0.82:0.8:0.2
-	15	1.37:0.8:0.2
26.34	30	1.41:0.75:0.25
26.3	60	1.43:0.56:0.44
26.25	120	1.11:0.51:0.49
26.27	180	1.2:0.48:0.52
26.23	360	1.17:0.48:0.52
26.32	360 en 3 etapas	2.65:0.65:0.35

En la tabla 5.8 se resumen los tamaños de cristal de las películas crecidas a 75°C calculados con la fórmula de Scherrer a partir del pico del plano (002). A tiempos cortos (5, 15, 30 minutos) no fue posible realizar el cálculo debido a la indefinición del pico, para tiempos mayores el tamaño de cristal es aproximadamente 7 nm y se mantiene constante. Este tamaño es del mismo orden de magnitud que el determinado en las partículas más pequeñas observadas por MEB, 15 nm.

Tabla 5.8 Tamaño de cristal de películas de $\text{CdS}_{0.51}\text{Se}_{0.49}$ crecidas a 75°C calculada con la fórmula de Scherrer

Tiempo de depósito de películas de $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (min)	Tamaño de cristal (nm)
5	No se observa
15	No se observa
30	No se observa
60	7
120	7
180	6
360	6
360 en 3 etapas	6

5.2.3 Propiedades ópticas

Los espectros de absorción UV-Vis de las películas de $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ crecidas a 75°C y a diferentes tiempos de depósito se presentan en la figura 5.14. Se aprecia un canto de absorción bien definido como consecuencia de cierto grado de ordenamiento en las películas. Conforme se incrementa el tiempo de depósito los cantos de absorción se desplazan ligeramente hacia longitudes de ondas mayores, lo que indica una disminución en el valor de la banda prohibida.

El valor de la banda prohibida calculado por el método de la derivada de la DO (descrito para la composición $x=0$) se resume en la tabla 5.9. El valor de E_g no varía considerablemente con el tiempo, aunque se puede decir que existe una disminución, para efectos prácticos se podría tomar un promedio de 2.11 eV, este valor es intermedio [68] entre los valores de banda prohibida de los compuestos binarios CdS ($x=0$, $E_g=2.42\text{eV}$) y CdSe ($x=1$, $E_g=1.74\text{eV}$). De manera general, el valor de la banda prohibida disminuye al aumentar el tamaño de cristal [23,77] y a su vez depende de la composición, es decir de la cantidad de S y Se [37,58]. En el caso de estos resultados el tamaño de cristal calculado por DRX puede considerarse constante, por lo que el contenido de S y Se tiene mayor influencia en el E_g .

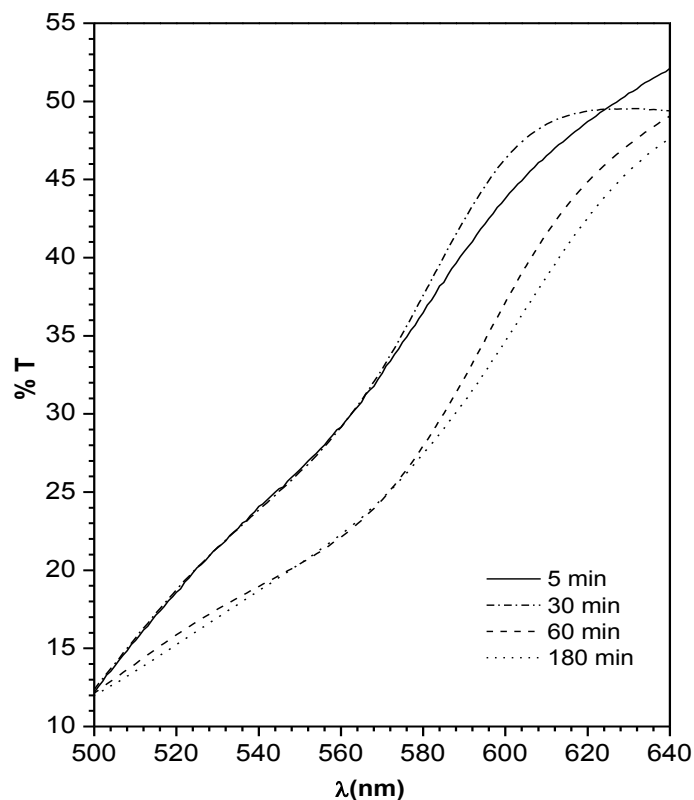


Figura 5.14 Espectros de transmitancia de películas de CdSSe crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito

Tabla 5.9 Valores de Banda prohibida para las películas de $\text{CdS}_{0.51}\text{Se}_{0.49}$ a diferentes tiempos

Tiempo de depósito (min)	E_g (eV)
5	-
15	2.1
30	2.17
60	2.14
120	2.14
180	2.10
360	2.07
360 en 3 etapas	2.07

5.3 Películas con composición $x=0.75$, $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$

A partir de las cantidades de reactivos Cd:S:Se en el baño (0.76:0.5:0.6) que proporcionan la composición más cercana a $x=0.5$ en la película (1.1:0.51:0.49) se estimó (suponiendo una relación lineal) la cantidad de reactivos adecuada para obtener la composición $x=0.75$ en las películas. Se mantuvo constante el tiempo de depósito en 120 min y la temperatura 75°C. A estas condiciones la relación de reactivos de Cd:S:Se, 0.66:0.16:0.84, resultó en una relación de 0.98:0.25:0.75 en la película. Posteriormente se varió el tiempo de depósito.

5.3.1 Morfología y composición

En la figura 5.15 se presentan las micrografías de las películas de $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ tomadas a 5000X en la cual se observa la influencia del tiempo en la morfología. Desde tiempos cortos se aprecia una película homogénea y continua, formada por capas de partículas semiesféricas. Con el incremento del tiempo las películas son más densas, las partículas crecen hasta tamaño promedio de 1 micrómetro.

En las imágenes se muestran acercamientos tomados a 60000X en los cuales se aprecia que las partículas son aglomerados de partículas (aprox. de 15 nm.), las cuales están ordenadas en forma de listones. Esta misma morfología fue observada para las películas de composición $x=0.5$ con la diferencia de que se aprecia la estructura de hojuelas. Estas películas son menos densas en comparación con las películas de composición $x=0$, CdS pero más densas que las crecidas para $x=0.5$.

5. RESULTADOS

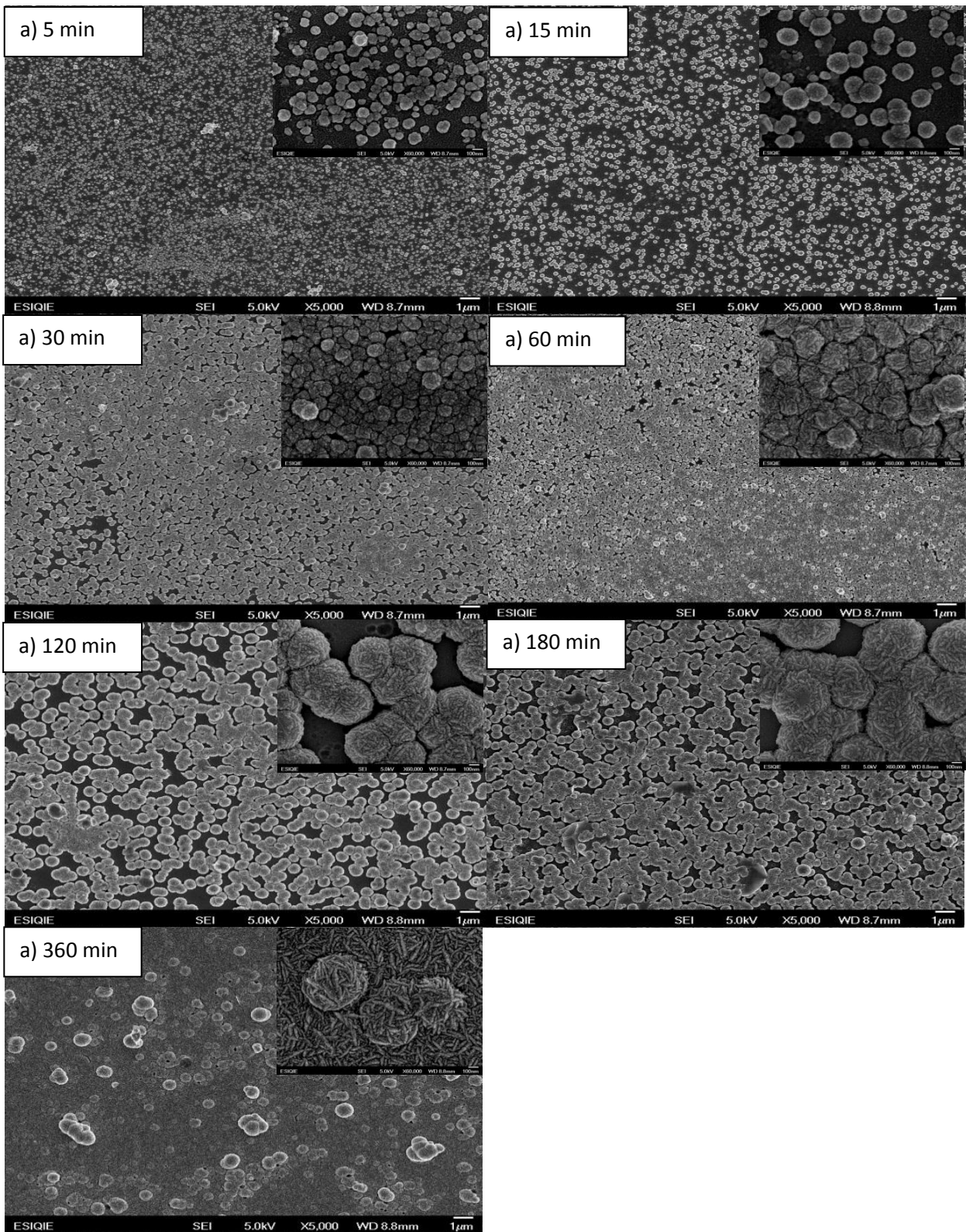


Figura 5.15 Imágenes a 5000 y 60000 X de películas de CdS_{0.25}Se_{0.75} crecidas a 75°C a diferentes tiempos a) 5 min, b)15 min, c)30 min , d)60 min , e)120 min, f)180 min y g)360 min

En la tabla 5.10 se resumen las composiciones de las películas de $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$. Con el incremento del tiempo de depósito la cantidad de cadmio y selenio aumenta y disminuye la cantidad del azufre. Debido a este comportamiento se puede suponer que el mecanismo de crecimiento es el de sustitución de S por Se observado para la composición $x=0.5$ y reportado en la literatura [31, 36, 38]. Después de 120 min de depósito la composición no varía apreciablemente, se puede deber al agotamiento de reactivos o al equilibrio de la reacción.

Tabla 5.10 Relación de elementos obtenidos por EED en las películas de $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ crecidas a 75°C y diferentes tiempos con relación en el baño de 0.66:0.16:0.84

Tiempo de depósito (min)	Contenido Cd (± 0.03)	Contenido S (± 0.03)	Contenido Se (± 0.03)
5	0.48	0.53	0.47
15	0.56	0.47	0.53
30	0.77	0.38	0.62
60	0.84	0.3	0.7
120	0.98	0.25	0.75
180	0.94	0.24	0.76
360	1.05	0.2	0.8

5.3.2 Estructura cristalina

En la figura 5.16 se observa el efecto del tiempo en la estructura cristalina de las películas. A tiempos cortos no se aprecia ningún pico, esto se debe a que las primeras capas del depósito son amorfas o a que las películas son delgadas y solo se observa la contribución del sustrato. A partir de 30 min de depósito se distingue claramente un pico alrededor de los 26° perteneciente al plano (002) de la fase hexagonal según la carta de difracción de composición 1:0.33:0.67^[78], que es la más cercana encontrada en la literatura para $x=0.75$. Conforme se incrementa el tiempo de depósito también aumenta la intensidad de los picos pudiéndose observar los picos de menor intensidad en $2\Theta=24.6^\circ$, 43° y 50.7° pertenecientes a los planos (100), (110) y (200) respectivamente. La posición del pico más intenso es 25.89° , esta posición se acerca más a la del plano (002) del CdSe ($x=1$) comparada con las películas con composición $x=0.5$.

La calidad cristalina mejora con el tiempo de depósito, sin embargo, el tamaño de cristal no varía, de acuerdo a los resultados obtenidos por la fórmula de Scherrer y presentados en la tabla 5.11. El tamaño de cristal de las películas crecidas hasta 360 min es de 5 nm. Si se compara el tamaño de cristal para las composiciones $x=0$, 0.5 y 0.75, éste disminuye al

5. RESULTADOS

aumentar la cantidad de Se y disminuir la de azufre, esto se atribuye a que la velocidad de crecimiento es mayor para las películas de CdS que para las películas de CdSe.

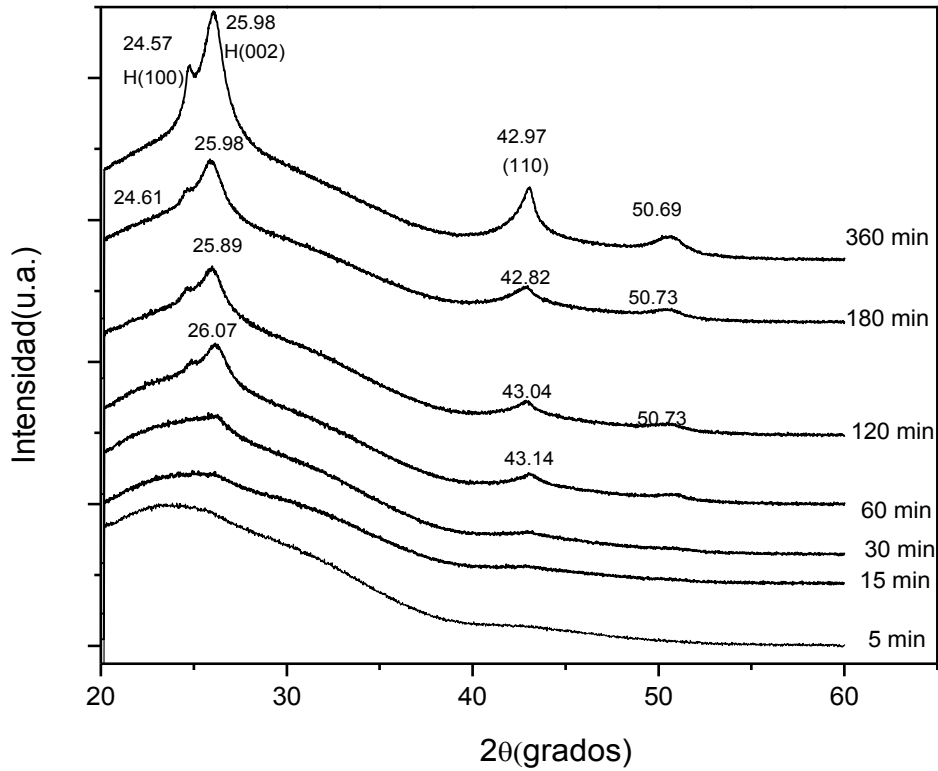


Figura 5.16 Patrones de difracción de las películas de $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ crecidas a 75°C y a diferentes tiempos de depósito.

Tabla 5.11 Tamaño de cristal de películas $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ crecidas a 75°C calculado por la fórmula de Scherrer

Tiempo de depósito (min)	Tamaño de cristal (nm)
5	-
15	-
30	-
60	5
120	5
180	4
360	5

5.3.3 Propiedades ópticas

En la figura 5.19 se presentan los espectros de absorción UV-Vis de las películas de $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ crecidas a 75°C y a diferentes tiempos de depósito. Con el incremento del tiempo se aprecia un ligero desplazamiento del canto de absorción hacia longitudes de onda mayores, lo que indica una disminución en el valor de la banda prohibida. Los cantos de absorción están muy bien definidos debido al ordenamiento en las películas, lo cual ha sido observado en películas crecidas con composición $x=0$ y 0.5 .

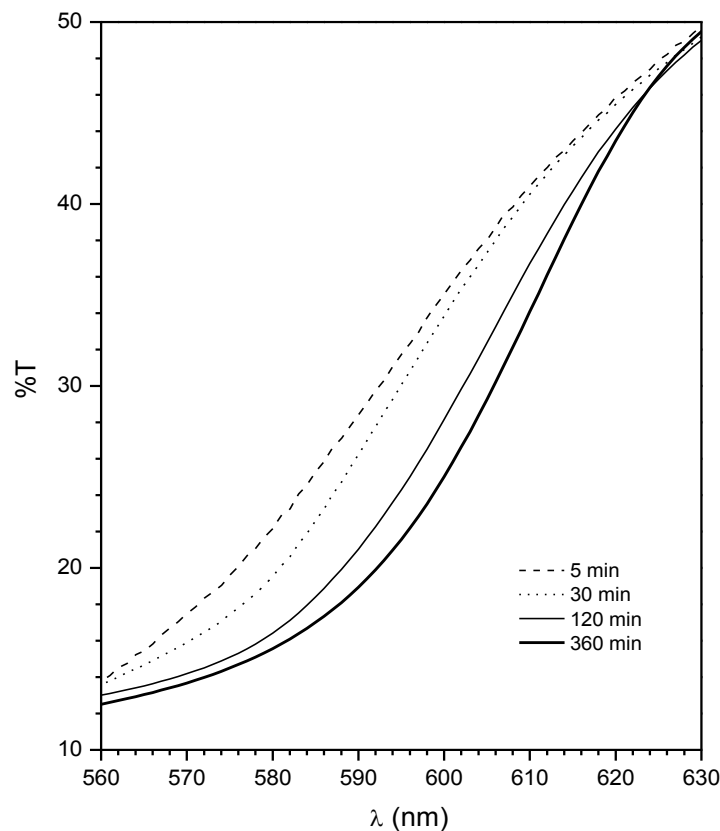


Figura 5.17 Espectros de Transmisancia de películas $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito

El valor E_g calculado por el método de la derivada se resume en la tabla 5.12. Se observa un cambio moderado en el valor de E_g con respecto al tiempo de depósito pasando de 2.08-2.02 eV siendo el más pequeño para la película depositada en un tiempo de 360 min. Este comportamiento es el mismo observado para la composición $x= 0.5$, el tamaño de cristal permanece constante, el contenido de S disminuye y el valor de E_g disminuye.

Tabla 5.12 Valores de Banda prohibida para las películas de CdS_{0.25}Se_{0.75} a tiempos diferentes

Tiempo de deposito (min)	E _g (eV)
5	2.08
15	2.08
30	2.08
60	2.06
120	2.06
180	2.04
360	2.02

5.4 Películas con composición x=1 CdSe

5.4.1 Morfología y composición

La influencia del tiempo en la morfología de las películas de CdSe fue estudiada por la técnica de MEB, las micrografías de las películas se muestran en la figura 5.18. A tiempos cortos se da la nucleación de partículas (a) que crecen conforme se incrementa el tiempo formándose la película más densa y compacta (b-f), constituida por aglomerados de partículas que se acomodan en forma de listón, como se puede observar en los acercamientos. El diámetro promedio de los aglomerados aumenta de 100 a 800 nm. Esta morfología se ha observado solo para las películas que contienen selenio, para el CdS no se observan estas partículas sino granos más pequeños y densos.

La composición de las películas se presenta en la tabla 5.13. A tiempos cortos (5 y 15 min) no se detecta Se en la película, posiblemente por el bajo espesor de la misma. A tiempos mayores de 30 min es posible detectar que el contenido de Se aumenta, sin embargo, la cantidad de cadmio es mayor en todos los casos, lo que indica que hay vacancias de Se y exceso de Cd. La dificultad para la detección del Se puede estar relacionada con su peso atómico que es menor al del cadmio y con la línea detectada en el EES que es la línea L cuya intensidad es de menor intensidad que la línea K detectada para el Cadmio. Algunos autores han reportado vacancias de Se y otros vacancias de cadmio [9, 53], a la fecha no han encontrado reportes que estudien la cinética de la reacción y la composición de este semiconductor.

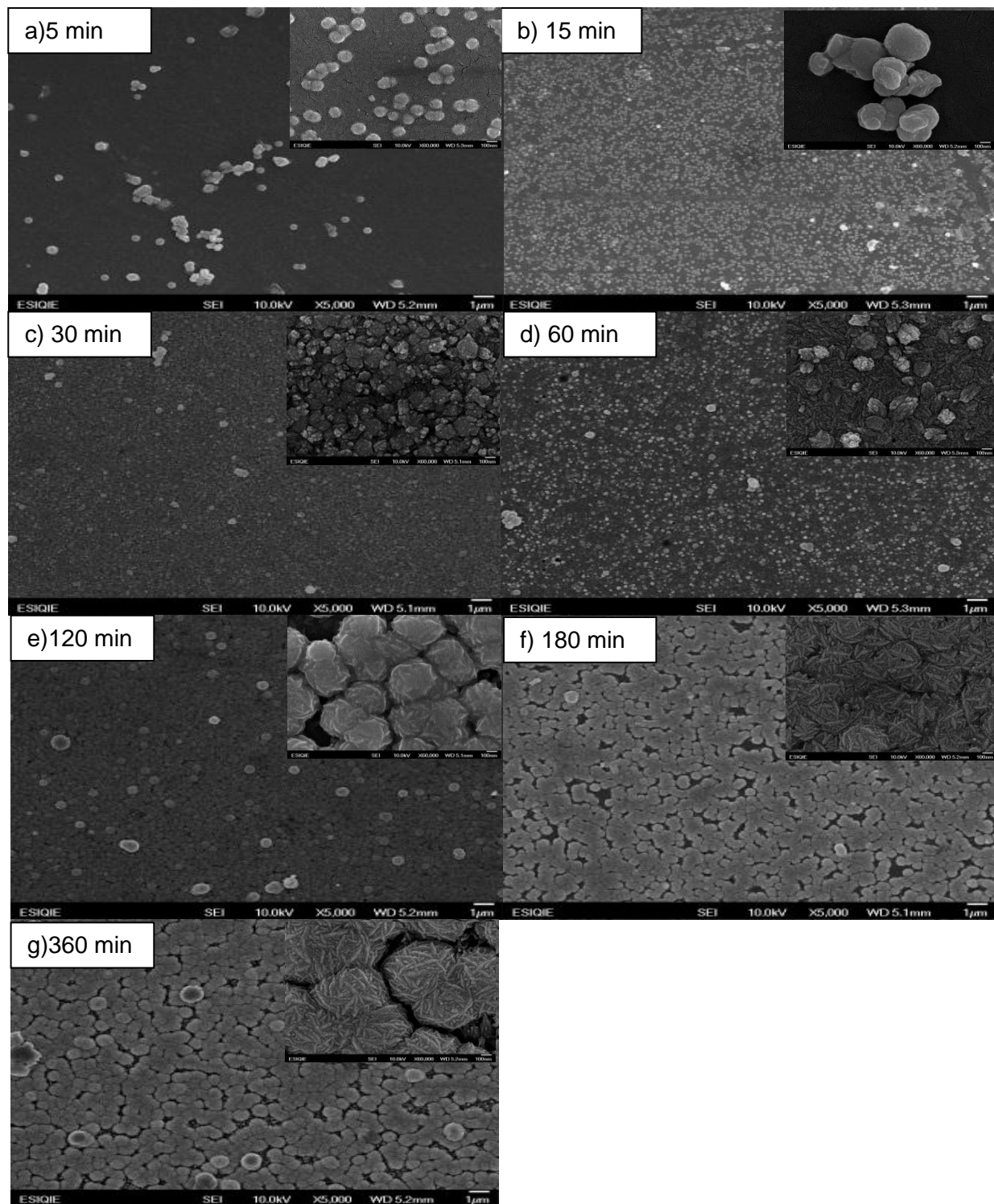


Figura 5. 18 Imágenes a 5000 y 60000X (acercamiento) de películas de CdSe crecidas a 75°C a diferentes tiempos: a)5 min, b)15 min, c) 30 min, d) 60 min, e)120 min, f) 180 min y g)360 min

Tabla 5.13 Relación de elementos obtenidos en EED en las películas de CdSe crecidas a 75°C y diferentes tiempos

Tiempo de depósito (min)	Contenido Cd (± 0.03)	Contenido Se (± 0.03)
5	1	-
15	1	-
30	1	0.1
60	1	0.44
120	1	0.67
180	1	0.58
360	1	0.71

5.4.2 Estructura cristalina

La estructura cristalina así como el tamaño de cristal fueron analizados para los diferentes tiempos de depósito, los espectros de difracción se presentan en la figura 5.19. Al inicio del crecimiento (5- 30 min) la película es amorfa o muy delgada ya que no se observa claramente ningún pico de difracción. A 60 min se define una reflexión aproximadamente a 25° la cual corresponde al plano (002) de la fase hexagonal y también al (001) de la fase cúbica, también se observa otra reflexión alrededor de 42° correspondiente al plano (110) de la fase hexagonal y al (220) de la fase cúbica [79, 80]. A partir de 120 min aparecen otras dos reflexiones más una en 24.55° que corresponden al plano (100) de la estructura hexagonal y otra en 50.52° que se atribuye al plano (112) de la fase hexagonal y también al plano (222) de la fase cúbica. Debido a que aparece el plano (100) de la fase hexagonal se puede decir que las películas contienen una mayor proporción de esta estructura, pero no se puede descartar una posible contribución de la fase cúbica. Conforme se incrementa el tiempo de depósito la intensidad de las reflexiones aumenta evidenciando una mejora en la cristalinidad y se favorece la formación de la fase hexagonal.

El tamaño de cristal calculado se presenta en la tabla 5.14, el plano usado para el cálculo en todas las muestras fue el (002). De acuerdo a los resultados el tamaño de cristal no varía con el tiempo.

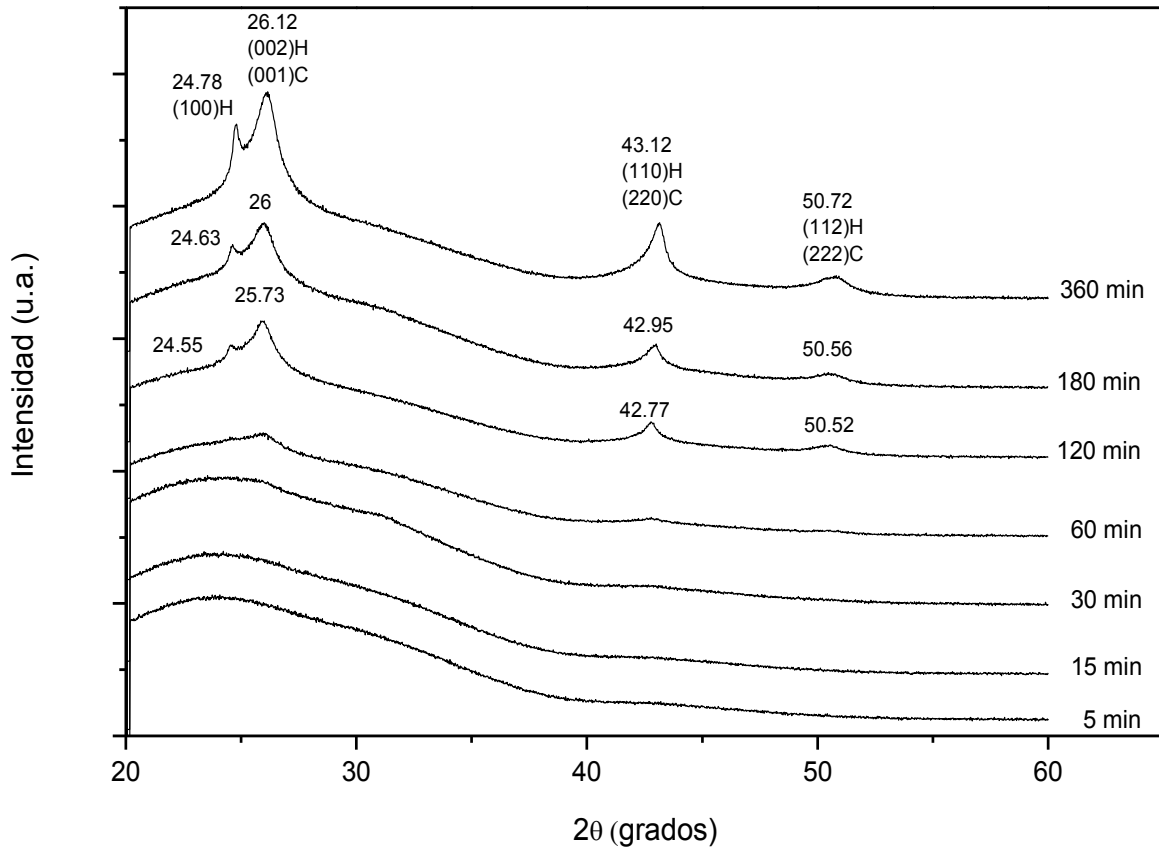


Figura 5.19 Patrones de difracción de películas de CdSe crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito

Tabla 5.14 Tamaño de cristal de películas de CdSe crecidas a 75°C calculado con la ecuación de Scherrer

Tiempo de depósito (min)	Tamaño de cristal (nm)
5	no se observa
15	no se observa
30	no se observa
60	6
120	6
180	6
360	6

5.4.3 Propiedades ópticas

Los espectros de absorción UV-Vis de las películas de CdSe crecidas a 75°C y diferentes tiempos se muestran en la figura 5.20. El canto de absorción de las muestras se presenta en una longitud de onda que se desplaza ligeramente hacia el rojo con el incremento del tiempo, es decir disminuye el valor de la banda prohibida.

Los valores de E_g de las muestras se resumen en la tabla 5.15. La variación es pequeña en función del tiempo, sin embargo, se puede decir que el valor disminuye (2.03 a 1.98 eV), esto coincide con el hecho de que el tamaño de cristal tampoco varía. Estos valores son mayores al teórico (1.7 eV) [31,36,38] lo que se debe al pequeño tamaño de cristal y por lo tanto a una gran cantidad de defectos.

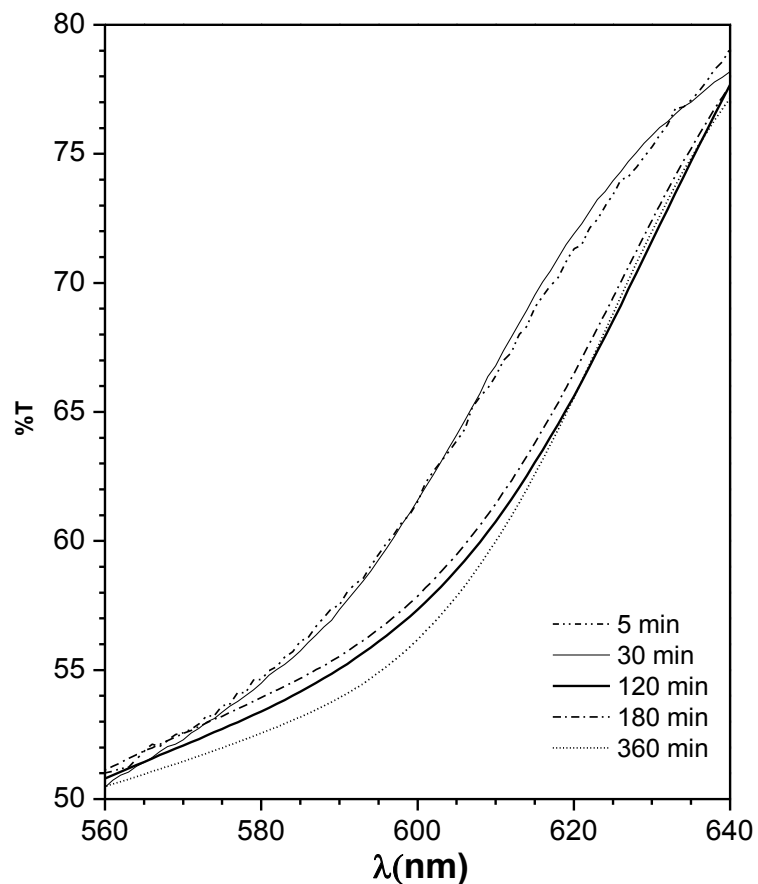


Figura 5.20 Espectros de Transmisancia de películas CdSe crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito

Tabla 5.15 Valores de Banda prohibida para las películas de CdSe a tiempos diferentes

Tiempo de depósito (min)	E_g (eV)
5	2.03
15	2.03
30	2.02
60	1.98
120	1.98
180	1.99
360	1.99

5.5 Película de composición $x=0.25$, $Cd_1S_{0.75}Se_{0.25}$

5.5.1 Morfología y composición

A partir de los datos obtenidos de la relación real 1:0.5:0.5 en los cuales se empleó una relación de reactivos en el baño de 0.76:0.5:0.6, se determinó una relación lineal para establecer las cantidades de reactivos necesarias para obtener la relación en la película de 1:0.75:0.25. En la figura 5.21 se muestra el efecto de la relación S/Se de los reactivos en la composición S/Se de las películas y la morfología de las mismas. Cabe mencionar que todos los depósitos se realizaron a 75°C con un tiempo de depósito de 120 min y la cantidad de Cd se mantuvo constante. Al incrementar la cantidad de S y Se en el baño también aumenta en las películas, pero a partir de 2.3 la composición en las películas se mantiene constante en S y Se, pero no en Cd. La morfología para estas muestras es en su mayoría de hojuela, como consecuencia del exceso de cadmio.

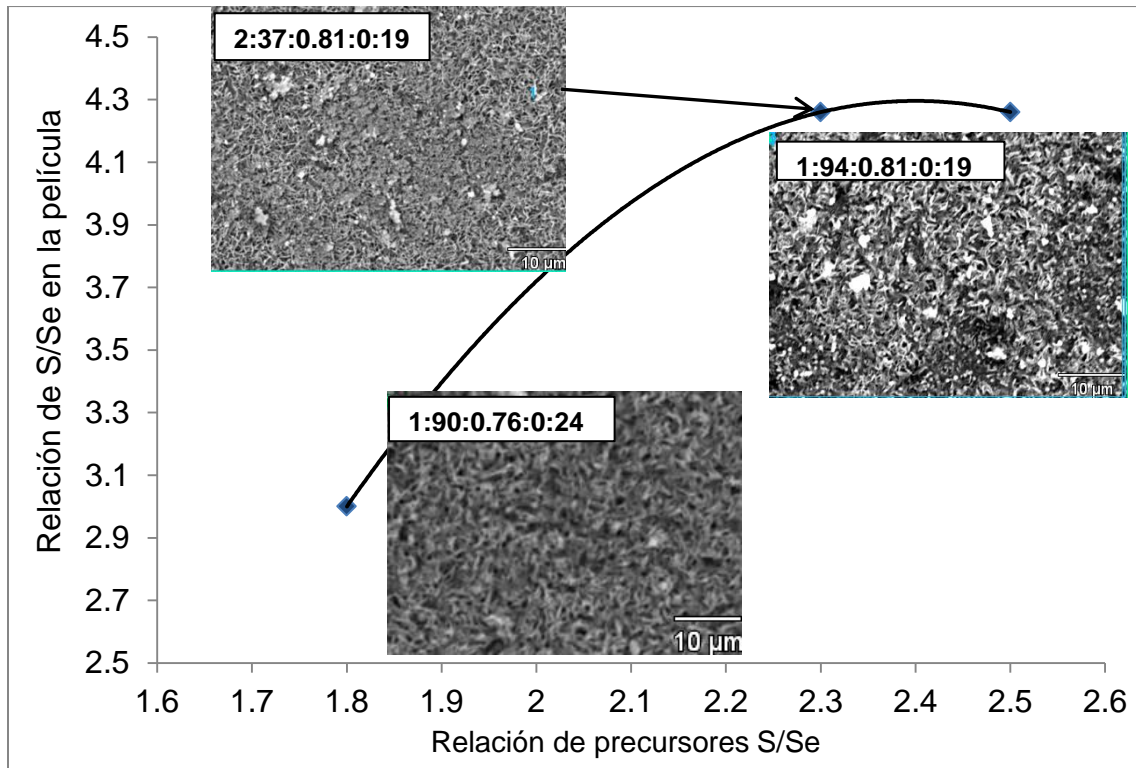


Figura 5.21 Grafica para ajustar la relación S/Se igual a 3

De acuerdo a estos resultados se puede decir que se debe usar una relación de 1.8 en el baño para obtener $x=0.75$, debido al exceso de Cd en la película se disminuyó la cantidad de este elemento en el baño manteniendo constante el S y Se. En la tabla 5.16 se listan las proporciones exploradas bajo estas condiciones. Al disminuir la cantidad de Cd en el baño, también se redujo en las películas, pero al mismo tiempo la cantidad de S disminuye y la de Se aumenta.

Tabla 5.16 Variación de la relación de cadmio en películas de composición $x=0.25$

Relación teórica en el baño de Cd:S:Se	Relación real en la película de Cd:S:Se
0.83:0.75:0.25	1.9:0.76:0.24
0.70:0.75:0.25	1.33:0.65:0.35
0.63:0.75:0.25	0.86:0.55:0.45

Como consecuencia de esta variación y de que no fue posible ajustar la relación buscada, se crecieron otras películas cambiando las concentraciones de todos los precursores de 0.1M a 0.033 M, esto en base a las condiciones de crecimiento de las películas de CdS donde se

5. RESULTADOS

emplean concentraciones de 0.033 M y un exceso de S del 400%. Bajo estas condiciones se prepararon tres películas con una relación S/Cd de 5 y se adiciono el precursor de Se en diferentes cantidades.

En la tabla 5.17 y en la gráfica 5.22 se muestran los resultados obtenidos en función de la relación S/Se en la película y en el baño. La película con menor cantidad de Se es densa y homogénea con granos grandes, similar a la morfología del CdS (a). Con el aumento del Se en el baño (b y c) también incrementa su composición en la película y disminuye la cantidad de S, la morfología se asemeja a la del ternario ($x=0.5$ y 0.75) es decir, las partículas semiesféricas que conforman las películas están más dispersa. La cantidad de Cd en las películas varía ligeramente sin mostrar una tendencia en la composición aun cuando se mantuvo constante su concentración en el baño.

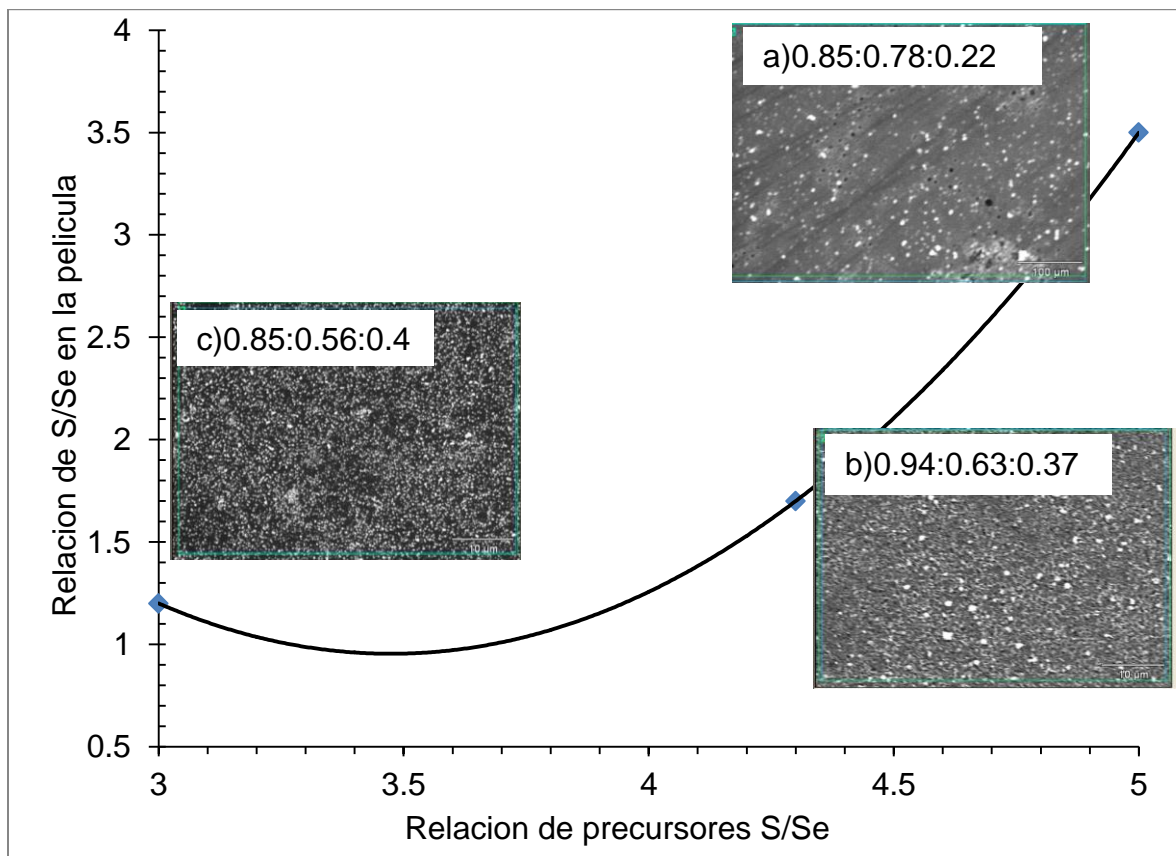


Figura 5.22 Grafica para ajustar la relación S/Se igual a 3 con concentración de reactivos 0.033M

Tabla 5.17 Relaciones de elementos en el baño y las películas

Relación teórica en el baño de Cd:S:Se	Relación real en la película de Cd:S:Se
0.15:0.75:0.15	0.85:0.78:0.22
0.15:0.75:0.17	0.94:0.63:0.37
0.15:0.75:0.2	0.85:0.56:0.44

A partir de los resultados anteriores se determinó que la composición del baño 0.15:0.75:0.15 proporciona la composición más cercana a $x=0.75$ (0.85:0.78:0.22), sin embargo se realizó una nueva serie de crecimientos para incrementar la composición de cadmio en la película de 0.85 a 1. En la tabla se resumen las cantidades empleadas en el baño y las obtenidas en las películas. De manera general se aprecia que con el incremento de Cd este aumenta hasta llegar a un máximo, posteriormente disminuye ligeramente y se mantiene constante. El mismo comportamiento se observa para el S mientras que la cantidad de Se disminuye hasta un aparente estado de equilibrio. Además, cuando la proporción de Cd en el baño es mayor a 0.15 se obtiene la misma cantidad de Cd y S en las películas teniéndose una relación 1:1 y el Se también se mantiene estable.

De los resultados de todas las proporciones estudiadas se puede decir que el sistema ternario para la composición $x=0.25$ es complejo, cuyo comportamiento sugiere una cinética complicada dependiente de los tres precursores. Partiendo de que la velocidad de crecimiento de CdS es rápida y estable, al añadir una pequeña cantidad de Se el crecimiento es lento. La cantidad de cada elemento en la película puede variar apreciablemente al modificar la concentración en el baño, por lo que se puede suponer una reacción de competencia entre los iones S^{2-} y Se^{2-} para la formación del ternario.

Tabla 5.18 Variación de la relación de cadmio en películas de composición $x=0.25$

Relación teórica en el baño de Cd:S:Se	Relación real en la película de Cd:S:Se
0.07:0.75:0.15	0.69:0.55:0.45
0:11:0.75:0.15	0.67:0.65:0.35
0.15:0.75:0.15	0.85:0.78:0.22
0.16:0.75:0.15	0.76:0.76:0.24
0.2:0.75:0.15	0.74:0.74:0.26
0.21:0.75:0.15	0.77:0.77:0.23
0.3:0.75:0.15	0.78:0.78:0.24

El efecto del tiempo de depósito se estudió a partir de la película de relación 0.85:0.78:0.22 que se consideró la más cercana a la composición a $x=0.25$, por lo que la relación en el baño de 0.15:0.75:0.15 y la temperatura se mantuvieron constantes. En la figura 5.23 se muestran las fotografías de las películas depositadas de 5 a 360 min tomadas a 5000X con un acercamiento a 60000X.

Desde tiempos cortos se aprecia depósito en el sustrato con la nucleación y crecimiento de pequeñas partículas semiesféricas y posterior formación de aglomerados, desde 5 hasta 60 min. A partir de 120 min la película es densa con granos de tamaño promedio entre 100 y 300 nm, a mayor tiempo (180 y 360 min) predomina la morfología tipo listón con partículas pequeñas de diámetro aproximado de 15 nm. Para esta composición el crecimiento de la película es más lento comparado con la formación de CdS pues la película homogénea se observa hasta un tiempo de 120 min.

En la tabla 5.19 se enlistan las diferentes composiciones obtenidas por EED para las películas de $x=0.25$ $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ crecidas a 75°C y diferentes tiempos. En el inicio del depósito el contenido de Cd es pequeño y aumenta con el tiempo, existen vacancias de Cd, probablemente debido a un aumento en el pH [38], mientras que la cantidad de S y Se permanece constante. La composición del baño empleada para estos experimentos (0.15:0.75:0.15), la cantidad de S es 5 veces la de Se y Cd por lo que se puede suponer que el sistema de reacción está influenciado principalmente por el S teniéndose un comportamiento similar al observado para la preparación de las películas de CdS ($x=0$), por lo cual este sistema alcanza rápidamente el equilibrio. Este equilibrio no se observó en los crecimientos anteriores para esta composición, en donde la cantidad de los tres elementos varía apreciablemente.

La película crecida a 60 min presenta resultados fuera de tendencia, posiblemente porque durante su preparación no se controlaron los parámetros de reacción lo que resultó en una película particularmente delgada.

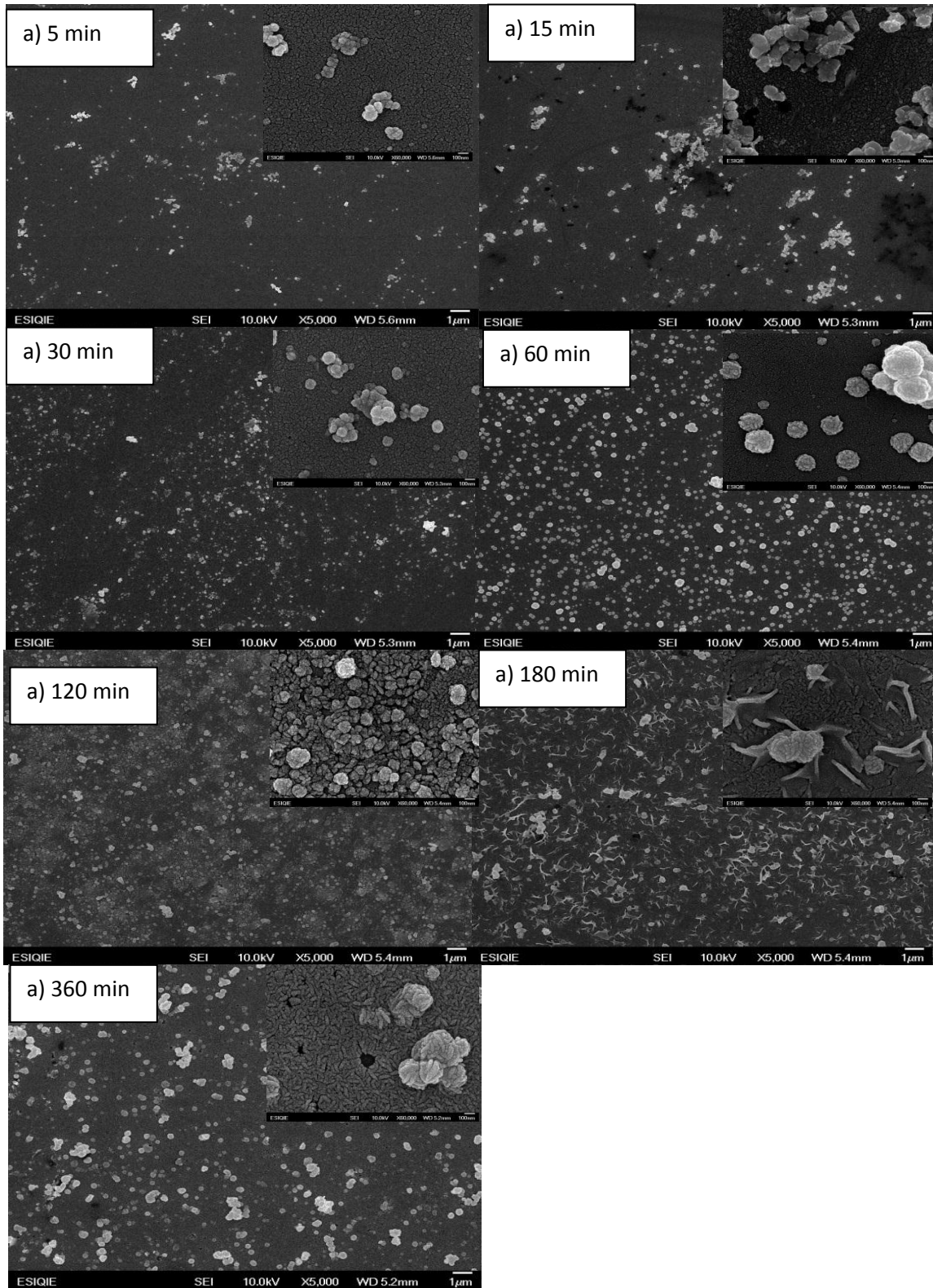


Figura 5.23 Imágenes a 5000 y 60000X de películas de CdS_{0.75}Se_{0.25} crecidas a 75°C y a diferentes tiempos.

Tabla 5.19 Relación de elementos obtenidos por EED en las películas de $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ crecidas a 75°C y diferentes tiempos con relación en el baño de 0.76:0.5:0.6

Tiempo de depósito (min)	Contenido Cd (± 0.03)	Contenido S (± 0.03)	Contenido Se (± 0.03)
5	0.5	0.72	0.28
15	0.53	0.73	0.27
30	0.62	0.72	0.28
60	0.71	0.62	0.38
120	0.83	0.73	0.27
180	0.80	0.71	0.29
360	0.81	0.69	0.31

5.5.2 Estructura cristalina

En la figura 5.24 se observan los patrones de difracción para las películas de $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ crecidas a 75°C y a diferentes tiempos. Debido a que estas películas fueron muy delgadas fue necesario llevar a cabo este análisis en un intervalo de 24 a 27° y con una velocidad de barrido muy lenta de 0.15 grados por minuto. A tiempos cortos, 5 y 15 min, no se aprecia ningún pico de difracción lo que sugiere que las primeras capas de depósito son amorfas debido a la fuerte influencia del sustrato y a que son muy delgadas. A 30 min se aprecia la aparición de un pico ancho alrededor de los 24.9° correspondiente al plano (100) de la fase hexagonal [72] que para la composición $x=0.25$ esta reportado en 24.68° y para la composición $x=0$ se encuentra en 24.92° . A 60 min no se aprecia ningún pico de difracción porque esta película es muy delgada, a partir de 120 min se aprecian dos reflexiones a 24.7 y 26.45° propios de los planos (100) y (002) de la estructura hexagonal. Al aumentar el tiempo de depósito la posición de estos picos se recorre hacia ángulos menores, se incrementa la calidad cristalina y los picos se definen mejor. El corrimiento de los picos puede deberse a la liberación de esfuerzos por la temperatura y el tiempo.

En contraste con las otras composiciones estudiadas ($x=0, 0.5, 0.75$ y 1) donde el pico más intenso es el correspondiente al plano (002), para $x=0.25$ el pico de mayor intensidad pertenece al plano (100). Este comportamiento puede explicarse en términos de la velocidad de crecimiento, si bien no se midieron los espesores, si puede asegurarse que estas películas son más delgadas que para el resto de las composiciones, porque se aprecia visualmente.

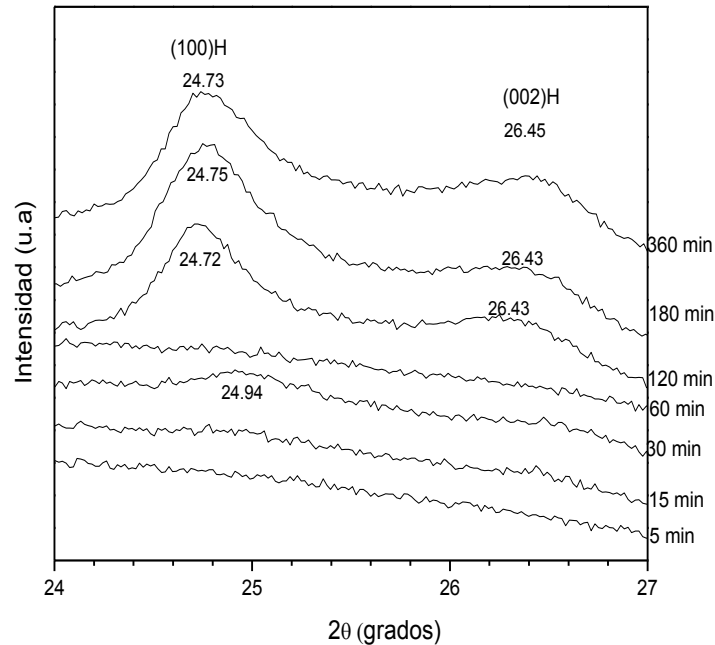


Figura 5.24 Patrones de difracción de las películas de $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ crecidas a 75°C y a diferentes tiempos de depósito.

En la tabla 5.20 se resume el tamaño de cristal calculado para las películas de composición $x=0.25$. A tiempos cortos no fue posible calcular el tamaño de cristal, por la poca o nula definición de los picos, pero con el incremento del tiempo de depósito el tamaño de cristal disminuye ligeramente de 16 a 11 nm, estos valores concuerdan con los observados en MEB. En comparación con las películas de CdS, cuyo tamaño de cristal promedio es de 21 nm, el tamaño de cristal disminuye al introducir Se en la red.

Tabla 5.20 Tamaño de cristal de películas de $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ crecidas a 75°C calculado con la ecuación de Scherrer

Tiempo de depósito (min)	Tamaño de cristal plano (100) (nm)
5	-
15	-
30	-
60	-
120	16
180	13
360	11

5.5.3 Propiedades ópticas

En la figura 5.25 se muestran los cantos de absorción de las películas de $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$. Con el aumento del tiempo los cantos se recorren hacia la derecha, como consecuencia de una disminución en el E_g . Este fenómeno fue similar para el resto de las composiciones estudiadas. En contraste, para tiempos cortos (5-60 min) los cantos no están bien definidos, probablemente por un alto grado de desorden de estas películas. Además, estos resultados se pueden relacionar con los obtenidos en DRX ya que para estos tiempos no se observan picos de difracción o son de muy baja intensidad (sin definición) lo que apoya la idea de que estas películas son amorfas.

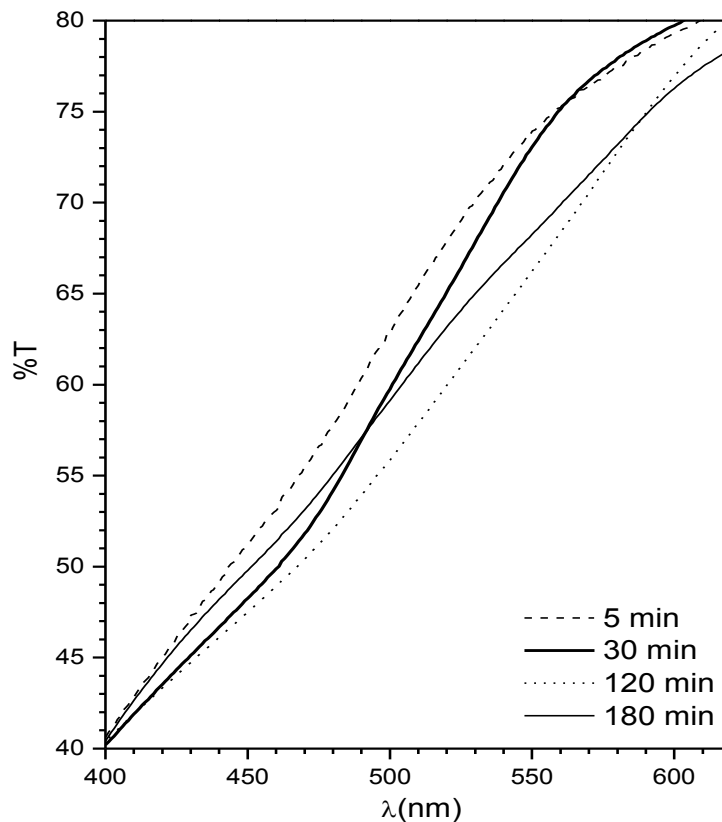


Figura 5.25 Espectros de Transmittancia de películas $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ crecidas a 75°C y diferentes tiempos de depósito

5. RESULTADOS

En la tabla 5.21 se listan los valores de E_g para los diferentes tiempos de depósito. Con el aumento del tiempo se observa un decremento en el valor de E_g , lo que puede asociarse al grado de desorden de la red cristalina que disminuye con el tiempo de depósito. Para esta composición el corrimiento del E_g no se atribuye al tamaño de cristal ni a la composición ya que estas características permanecen constantes con el tiempo. El valor promedio 2.29 eV se acerca al valor proporcional teórico que correspondería a la composición $x=0.25$ que es 2.32eV considerando una relación lineal entre el valor del E_g y la composición.

Tabla 5.21 Valores de Banda prohibida para las películas de $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ a tiempos diferentes

Tiempo de depósito (min)	E_g (eV)
5	2.41
15	2.37
30	2.3
60	2.25
120	2.28
180	2.27
360	2.19

5.6 Efecto de la composición, x

En este apartado se analizará el efecto de la composición en las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, para ello se comparan películas crecidas a 75°C durante 120 min, ya que durante el desarrollo de este trabajo se ajustó la composición del baño para obtener la composición deseada en las películas a este tiempo.

En la figura 5.26 se presenta una fotografía de películas con diferentes composiciones. En la imagen se observa claramente la variación en el color de las películas que va de amarillo ($x=0$) hasta café rojizo ($x=1$), este cambio de color se debe a la sustitución de S^{2-} por Se^{2-} , los colores intermedios se deben a la formación de una aleación de los calcogenuros CdS y CdSe

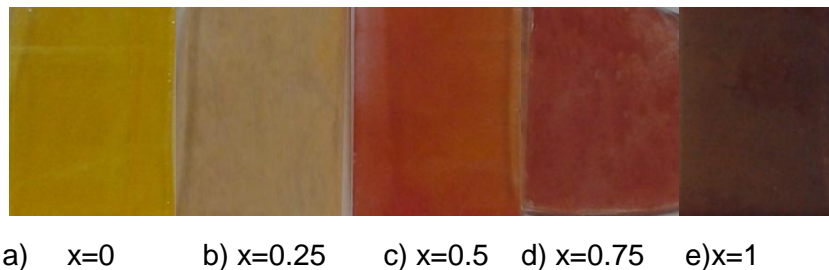


Figura 5.26 Fotografía de películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ a diferentes composiciones

5.6.1 Morfología

El efecto de la composición en la morfología se observa en la figura 5.27. Con el incremento de x es decir al aumentar la cantidad de Se en las películas, se observan películas menos densas exceptuando la película con $x=1$. El tamaño de grano promedio aumenta de 150 nm a 600 nm aproximadamente. Los granos de las películas con mayor contenido de Se están formados por partículas semiesféricas más pequeñas, de tamaño promedio de 15 nm, las cuales se acomodan formando listones. La distribución de tamaño de grano de la película con $x=0.25$ es más ancha que para las otras composiciones, lo que se puede explicar debido a que la cinética de reacción y de crecimiento es más compleja para esta composición, como se analizó en el apartado 5.5.

Para todas las composiciones el crecimiento de las películas se da en capas. Lo que se observa con particular detalle para $x=0$, 0.5 y 0.75. La película más densa es la de CdS debido a que la velocidad de formación es rápida, por lo que se genera un gran número de núcleos que crecen rápidamente obteniéndose un tamaño de grano pequeño. En las composiciones intermedias la cinética y la densidad de las películas es menor por lo que el tamaño de grano es

5. RESULTADOS

más grande y existe mayor cantidad de huecos. Esto se debe a que los núcleos formados crecen a una menor velocidad permitiendo que los granos alcancen mayores tamaños, probablemente porque la energía requerida para la formación de un nuevo núcleo es mayor que la energía de absorción de los iones en un núcleo ya formado. Cuando $x=1$, CdSe, la película es homogénea con granos de mayor tamaño.

Al introducir Se en el baño, la formación de la película es más lenta, debido a una velocidad de reacción menor. Por lo que el tamaño de grano es dependiente de la composición.

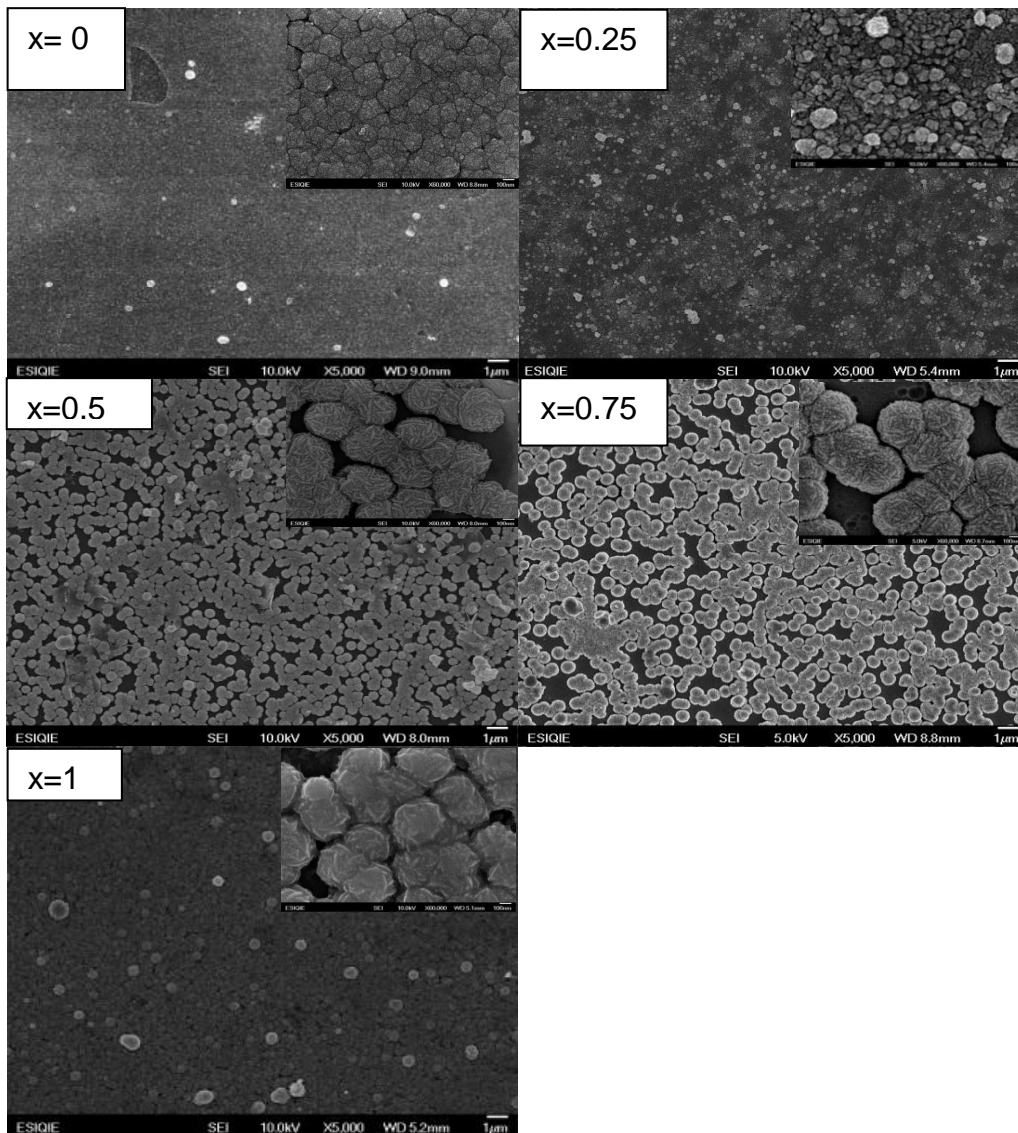


Figura 5.27 Imágenes a 5000 y 60000X de películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ crecidas a 75°C y a 120 min

En la tabla 5.22 se resumen las relaciones de reactivos empleadas en el baño para lograr las composiciones buscadas a 75°C y 120 min. En general, con el incremento de x es decir, de Se en el baño, también aumenta la cantidad de Se en la película y disminuye la de S, mientras que el Cd se mantuvo cercano a 1. Para $x=0.25$ se observaron vacancias de Cd y cuando $x=1$ se obtuvo exceso. La composición del baño es decisiva en la composición de la película, para películas de composición $x=0$ y 0.25 es necesario emplear un exceso de S, mientras que para x mayores se debe emplear un exceso de Se y Cd, el exceso de Se favorece la sustitución del mismo en la red del CdS debido a la formación de complejos y la lenta liberación de los iones Se^{-2} [37].

De acuerdo a estos resultados se puede decir que la formación de la película depende de la complejidad de la cinética del sistema y por lo tanto de la cantidad de cada elemento en el baño.

Tabla 5.22 Relación de reactivos usados en el baño para las composiciones deseadas en la película.

Composición x	Relación de Cd:S:Se En el baño	Relación de Cd:S:Se En la película
0	1:5:0	0.97:1:0
0.25	0.15:0.75:0.15	0.83:0.73:0.27
0.5	0.76:0.5:0.6	1.11:0.51:0.49
0.75	0.66:0.16:0.84	0.98:0.25:0.75
1	1:0:1	1:0:0.67

5.6.2 Estructura cristalina

En la figura 5.28 se presentan los patrones de difracción de películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ crecidas con $0 \leq x \leq 1$. Cuando $x=0$ y 1 es decir los compuestos binarios, se tiene una mezcla de fases cúbica y hexagonal, el resto de las composiciones muestran fase hexagonal. Todas las películas son policristalinas, con orientación preferencial en el plano (002) a excepción de la muestra con composición $x=0.25$, la cual está orientada al plano (100), cabe mencionar que esta composición, presenta resultados fuera de tendencia. Con el incremento de x se observa un desplazamiento de los planos hacia ángulos menores, el plano (100) se desplaza de 24.7 a 24.55° y el plano (002) de 26.72 a 25.73°. Esto se debe a la sustitución de S por Se en la red cristalina del CdS y a la disminución de la distancia interplanar y así como de los esfuerzos.

5. RESULTADOS

El efecto de la composición en el tamaño de cristal se resume en la tabla 5.23 y en la gráfica 5.29. Con el incremento de x , el tamaño de cristal disminuye, como ha sido reportado en la literatura [36,37]. En la gráfica se aprecia un cambio de pendiente importante cuando x es igual a 0.5, esto puede relacionarse con la constante de solubilidad del CdSe ($K_{ps} = 4 \cdot 10^{-35}$) que siendo menor a la del CdS ($1 \cdot 10^{-28}$) indica una menor cantidad de iones libres en el baño, por lo que la velocidad de formación de las películas es pequeña. El cambio de la pendiente en $x=0.5$ sugiere que a esta composición la actividad de ambos iones es similar.

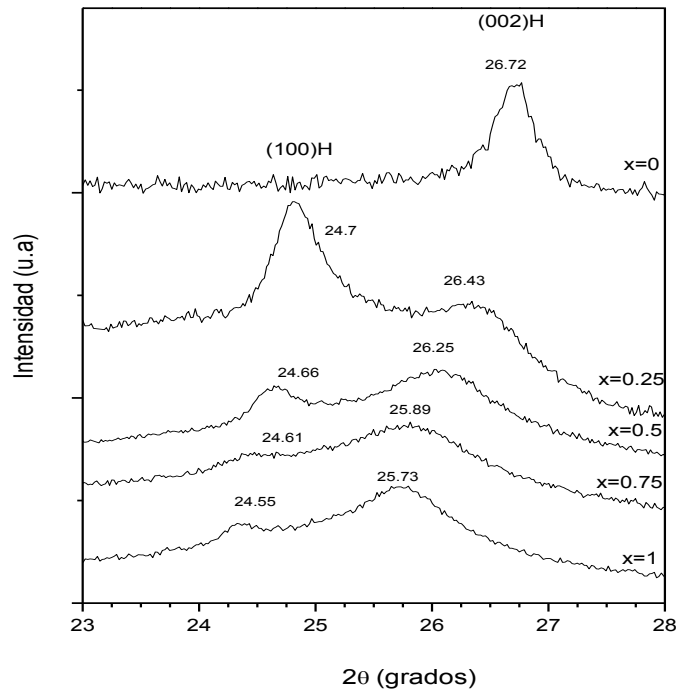


Figura 5.28 Patrones de difracción de películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ con $0 \leq x \leq 1$

Tabla 5.23. Efecto de la composición x en el tamaño de cristal

Composición x	Tamaño de cristal (nm)
0	21
0.25	16
0.5	7
0.75	5
1	6

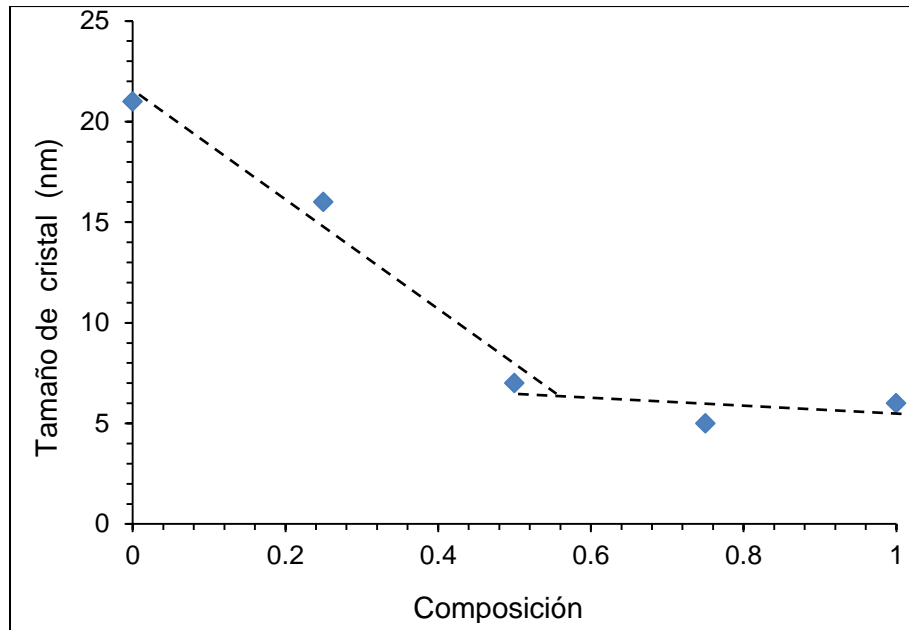


Figura 5.29 Variación del tamaño de cristal con la composición

5.6.3 Propiedades ópticas

En la figura 5.31 se muestran los espectros de absorción para las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$. Los cantos de absorción están bien definidos lo que sugiere cierto grado de ordenamiento en las películas a excepción de la composición $x=0.25$ que tiene una pendiente menor, por lo que probablemente se aleja de la idealidad y supone mayor desorden en la película. El canto de absorción se desplaza a longitudes de onda menores con el aumento de x .

Los valores de E_g calculados se presentan en la tabla 5.24 y en la figura 5.31. El E_g disminuye de 2.47 eV para el CdS hasta 1.99 eV para el CdSe. El ajuste de los datos indica una relación de segundo orden entre la composición y el E_g , similar a lo reportado en la literatura [31, 36, 37], sin embargo, si se considera una relación lineal se puede ver un cambio de pendiente en $x=0.5$. La primera pendiente es más pronunciada de $x=0$ a 0.5, a consecuencia del decremento en el tamaño de cristal de 21 a 7 nm además de la diferencia en la composición. La segunda pendiente es menor (de $x=0.5$ a 1) ya que en estas composiciones no es tan evidente el cambio en el tamaño de cristal, como consecuencia de una mayor influencia del tamaño de cristal con respecto a la cantidad de Se.

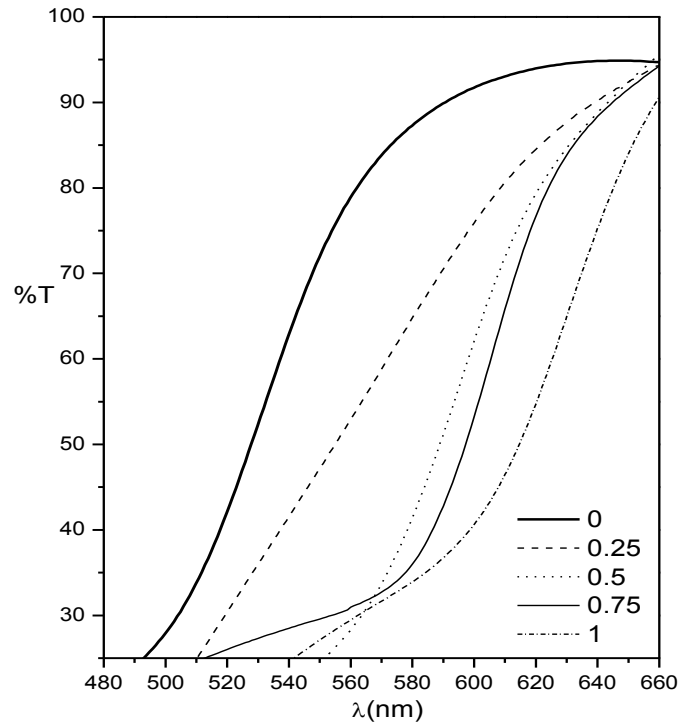


Figura 5.30 Cantos de absorción de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ con $0 \leq x \leq 1$

Tabla 5.24 Valor de E_g en función de la composición

Composición x	E_g (eV)
0	2.47
0.25	2.28
0.5	2.10
0.75	2.06
1	1.99

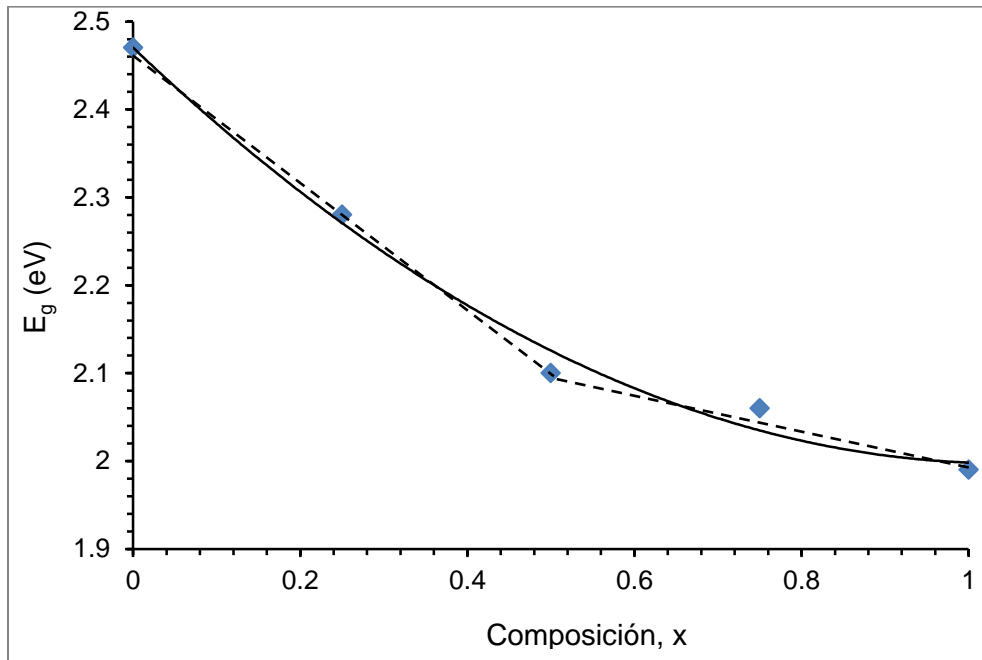


Figura 5.31 Variación del E_g en función de la composición "x"

5.6.4 Fotoluminiscencia

Inicialmente se realizaron mediciones de fotoluminiscencia a temperatura ambiente, 300 K. Las muestras analizadas por esta técnica fueron aquellas para las cuales la temperatura de depósito fue 75 y 120 °C. Como fuente de excitación se empleó un láser He-Cd, emitiendo en $\lambda = 442$ nm, correspondiente a 2.8 eV. Para el caso de $x=1$, (CdSe), se empleó un láser He-Ne, $\lambda = 632$ nm, correspondiente a 1.9 eV. Los respectivos espectros se presentan en la figura 5.32.

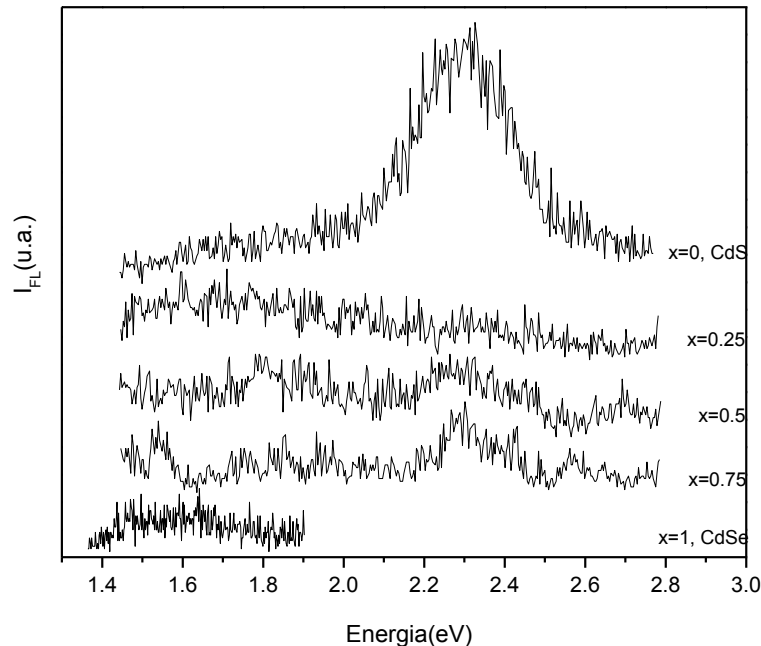


Figura 5.32 Espectros de fotoluminiscencia de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ crecidas a 75°C y 120 min de tiempo de depósito

Tal y como se observa en la figura 5.32, sólo en las muestras con $x=0$ y $x=1$, correspondiendo a los compuestos binarios CdS y CdSe respectivamente, es posible observar bandas de emisión (luminiscencia). Usualmente las películas (policristalinas), tanto de CdS como de CdSe, crecida por la técnica DBQ tienen una gran cantidad de defectos, razón por la cual no se observa, usualmente, luminiscencia a temperatura ambiente, 300 K. Las muestras deben ser sometidas a post-tratamientos para disminuir así la alta densidad de defectos, y que esto implique una mejora en la emisión luminiscente.

En relación al espectro de fotoluminiscencia de la película de CdS, $x=0$ figura 5.32, se observa una banda alrededor de los 2.32 eV, la cual se atribuye principalmente a S intersticial $_{[61,81]}$, ésta banda refleja la recombinación radiativa desde estados poco profundos entre la banda de conducción y la banda de valencia $_{[40, 87]}$ del CdS. Mientras que la banda alrededor de 1.6 eV para el caso del CdSe, $x=1$ figura 5.32, ésta está asociada fundamentalmente a niveles producidos por vacancias de cadmio.

A partir de estos resultados las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico (TT), siendo el tiempo de tratamiento de 30 minutos, mientras que la temperatura del mismo se estableció en función de la composición de la muestras, es decir del valor de x ; se tiene lo

siguiente: para $x=0$ el TT se llevó a cabo a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [19,21,61], en las composiciones intermedias, es decir $x=0.25$, 0.5 y 0.75 el TT fue a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y para $x=1$ la temperatura fue de $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ [82]. Los espectros de fotoluminiscencia, medidos a temperatura ambiente, de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ con TT se presentan en la figura 5.33.

Para las películas con $x=0.5$ y 0.75 , no se observa ninguna mejora en la señal. La intensidad de la banda asignada a S intersticial y a la recombinación de estados poco profundos, observada para $x=0$, disminuyó significativamente, mientras que la posición se modificó, desplazándose hacia el rojo, de 2.33 a 2.18 eV . El espectro de la película con composición $x=0.25$ muestra tres bandas, bien definidas en 1.6 y 2.05 eV . La banda presente en 2.05 eV se asigna a S intersticial y a los estados poco profundos, mientras que la banda en 1.6 eV , puede estar asociada a vacancias de S [22,81,83].

La película de CdSe ($x=1$) presenta una banda ancha centrada en 1.65 eV que corresponde a la recombinación de un nivel generado por vacancias de Cd [86].

Se observa un corrimiento de la banda más intensa del CdS hacia menor energía conforme se incrementa la cantidad de selenio, ya que el azufre intersticial disminuye hasta ser completamente sustituido por el mismo selenio. Este mismo comportamiento ha sido reportado para películas crecidas por ablación láser [88].

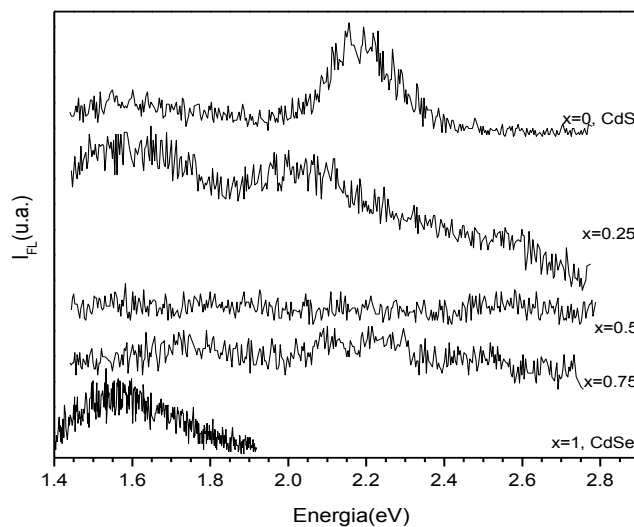


Figura 5.33 Espectros de fotoluminiscencia de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ con TT

5. RESULTADOS

Una segunda opción para mejorar la emisión luminiscente consiste en someter las muestras a un tratamiento térmico incorporando una sal que contenga Cd, con la finalidad de reducir, hasta donde sea posible la generación de vacancias de Cd. Dicha sal es CdCl_2 la cual se disuelve (en metanol) y se rocía sobre la superficie de la muestra (película), luego de lo cual se somete al TT a las temperaturas del proceso anterior. Los correspondientes espectros de fotoluminiscencia del conjunto de muestras después de haberlas sometido al TT con CdCl_2 (TTCdCl_2) se muestran en la figura 5.34. Es necesario mencionar que para la película de $x=1$ no se sometió a este tratamiento.

En esta figura se observa un incremento considerable en la señal de fotoluminiscencia para todas las películas, debido a la posible disminución de fronteras de grano así como de los centros de recombinación. Adicionalmente se incrementan las vacancias de S y los átomos de S intersticial ya que la presión de vapor del S es mayor que la del Cd y Se [84,85].

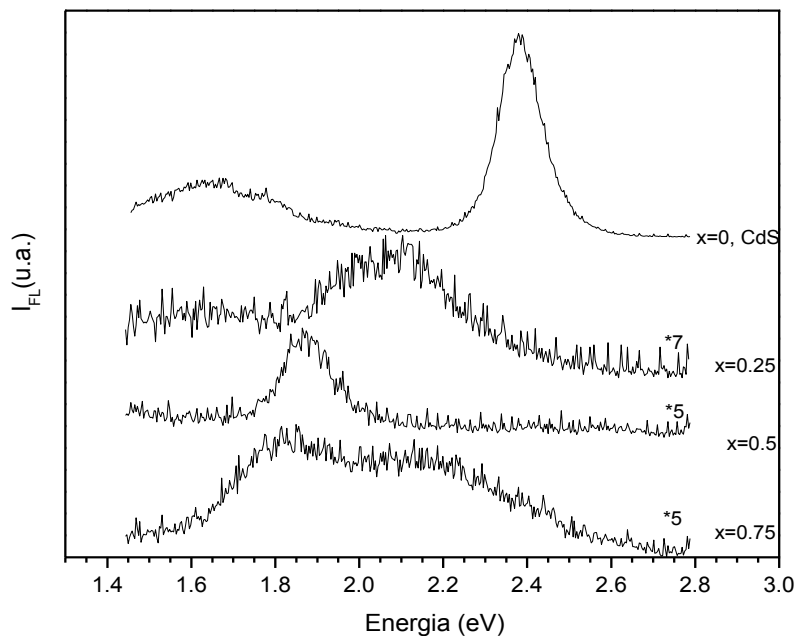


Figura 5.34 Espectros de fotoluminiscencia de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ con TTCdCl_2

La tabla 5.25 resume los valores de la posición de la banda de mayor energía en función de la composición.

Tabla 5.25 Posición de la banda de mayor energía de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ sometidas a TTCdCl_2

Composición	Posición de la banda de mayor energía (eV)
0	2.38
0.25	2.1
0.5	1.86
0.75	1.82
1	1.58*

*Muestra sin CdCl_2

Para la composición $x=0$ (CdS) la banda de mayor energía se sitúa alrededor de 2.38 eV; el aumento en la intensidad y la disminución en el ancho (ancho medio) de esta banda se atribuye a la reducción de defectos en general en la película debido a la recristalización y al reordenamiento de la red cristalina. Esto se debe a que el TTCdCl_2 promueve la eliminación de vacancias del Cd [81, 84, 85]. Se observa también bien definida la banda 1.6 eV.

Conforme la cantidad de Se aumenta se aprecia un desplazamiento hacia menores energías (hacia el rojo), de la banda de mayor energía desde 2.15 eV, para $x=0.25$ hasta 1.8 eV para $x=0.75$. Además, para $x=0.25$ se distingue la banda vacancias de S alrededor de 1.6 eV. En el caso de la composición $x=0.75$ se observa una banda en 2.16 eV, la cual está asociada con vacancias de Cd de aquí que su intensidad haya disminuido [81]. Otros autores han asociado esta banda a vacancias doblemente ionizadas de los átomos tales como Cd^{+2} , S^{-2} y Se^{-2} [40].

Debido a que las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ tratadas térmicamente con CdCl_2 fueron las que mostraron mejor respuesta se procedió a medir la señal de fotoluminiscencia en función de la temperatura. La disminución de la temperatura provoca la termalización de los estados electrónicos, la cual a su vez genera un aumento en la probabilidad de transición, obteniéndose mayor intensidad en la emisión luminiscente.

La figura 5.35 presenta los espectros de fotoluminiscencia obtenidos a diferentes temperaturas de la muestra $x=0$, CdS. En el espectro a 10 K se observa una banda de alta energía en 2.46 eV muy intensa asociada a átomos de S en posiciones intersticiales y la otra de menor, 1.95 eV energía de muy baja intensidad, asociada a las vacancias de S. Con la disminución de la temperatura de 300 a 10 K la banda asociada al S intersticial se desplaza desde 2.38 hasta 2.46 eV y mientras que la de menor energía se desplaza desde 1.65 a 1.95 eV. El

comportamiento de la banda relacionada con S intersticial se asemeja al comportamiento de la banda asociada al denominado excitón ligado y cuyo desplazamiento en energía en función de la temperatura esta descrito por el nombrado modelo de O'Donnell tal y como se observa en la figura 5.36 [88].

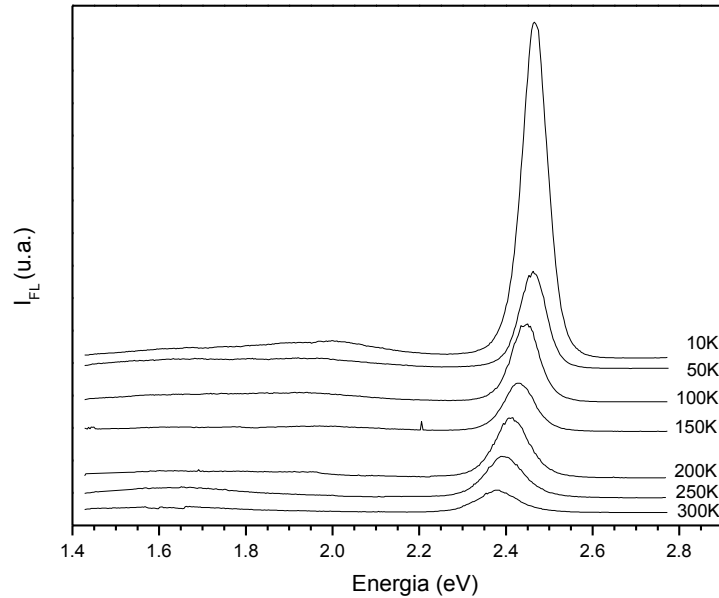


Figura 5.35 Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura en un intervalo de 10 a 300 K de la película de CdS con TTCdCl₂

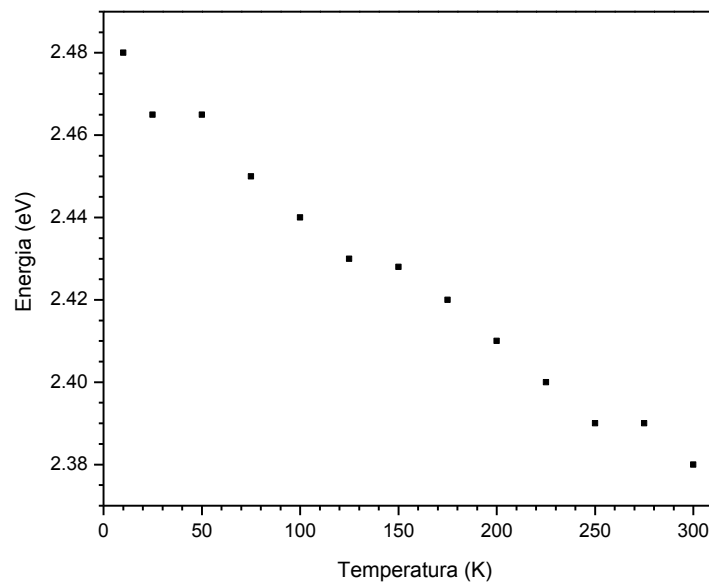


Figura 5.36 Posición del máximo de emisión de la banda de mayor energía en función de la temperatura (k), de la película de CdS TTCdCl₂

En contraste con el caso para $x=0$, CdS, cuando $x=0.25$ (figura 3.37), $x=0.5$ y 0.75 la dependencia de la fotoluminiscencia, en todos estos casos, no presenta el mismo comportamiento. Es decir se observa un cambio pequeño en la posición de los máximos de las bandas de fotoluminiscencia así mismo el cambio de la intensidad de las bandas no es significativo. Este comportamiento se debe a la fuerte influencia del Se introducido en la red.

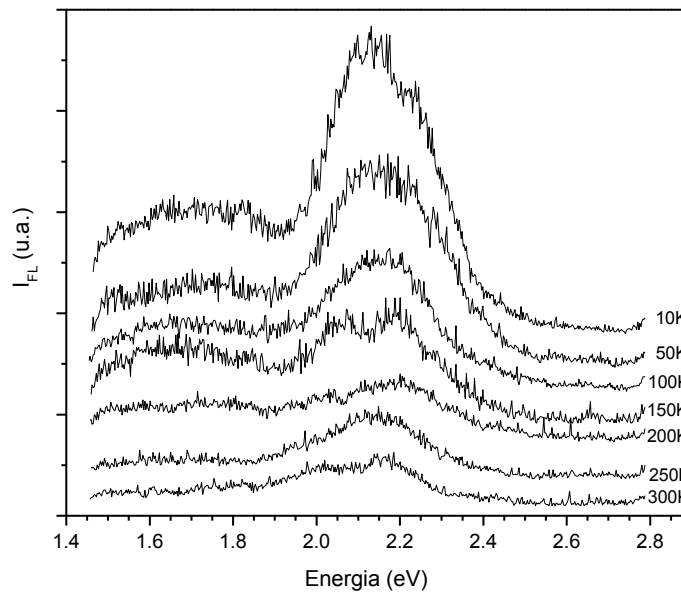


Figura 5.37 Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura en un intervalo de 10 a 300 K de la película de $\text{CdS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ con TTCdCl_2

En la figura 5.38 se muestra el efecto de la temperatura en la fotoluminiscencia de la película de $\text{CdS}_{0.51}\text{Se}_{0.49}$ con TTCdCl_2 , en la cual se aprecia un corrimiento en la banda desde 1.88 a 1.92 eV ($\Delta E=40$ meV), no hay un cambio apreciable en la intensidad y el ancho de la banda.

En la figura 5.39 se presentan los espectros de la película con $x=0.75$, en el cual se observan dos bandas una alrededor de 1.85 eV y la de mayor energía localizada en 2.2 eV, ambas bandas se desplazan hacia 1.82 y 2.16 eV respectivamente con el aumento de la temperatura. El desplazamiento total para la banda de mayor energía es de 40 meV.

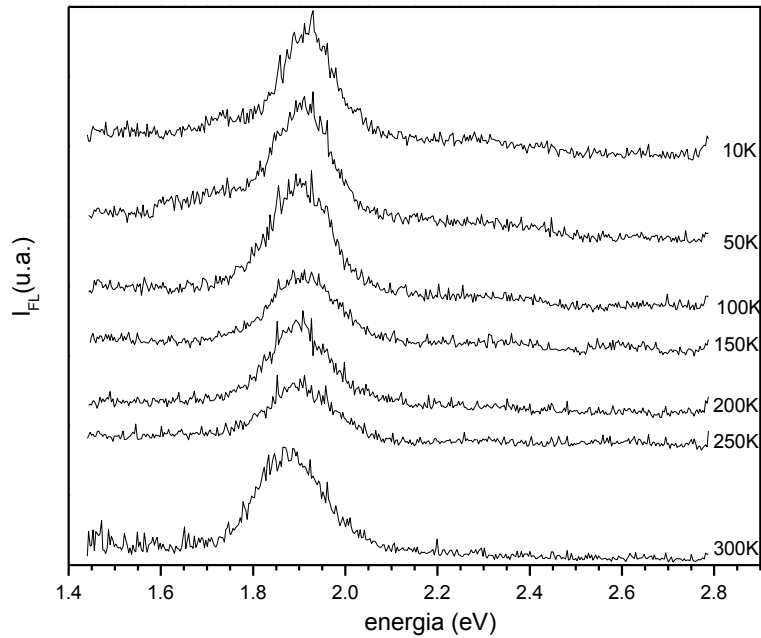


Figura 5.38 Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura en un intervalo de 10 a 300 K de la película de CdS_{0.51}Se_{0.49} con TTCdCl₂

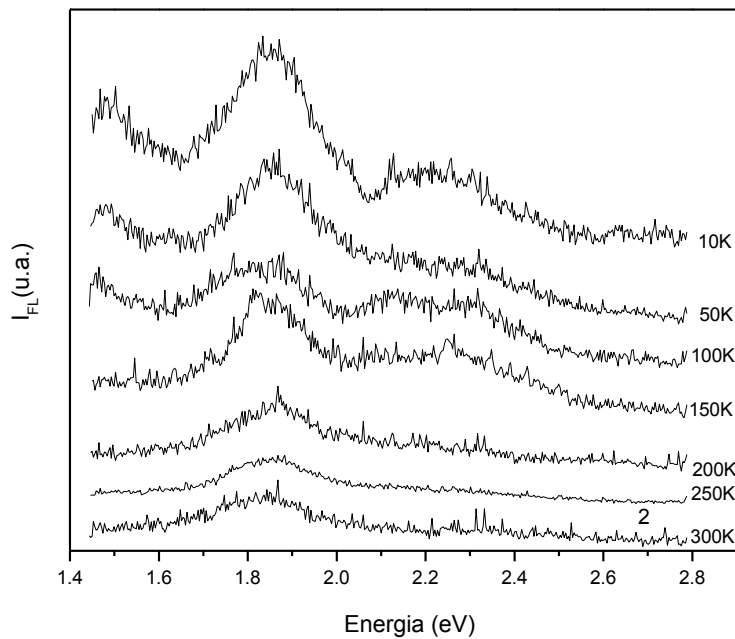


Figura 5.39 Espectros de fotoluminiscencia en función de la temperatura en un intervalo de 10 a 300 K de la película de CdS_{0.25}Se_{0.75} con TTCdCl₂

6. CONCLUSIONES

- ❖ El método de DBQ permite preparar películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ nanocristalinas, variando las relaciones de los precursores de $x=0$ a $x=1$.
- ❖ La composición de las películas puede controlarse variando la relación de reactivos, para películas de composición $x=0$ y 0.25 es necesario emplear un exceso de S mientras que para composiciones mayores se debe emplear un exceso de Se y Cd. La modificación en la concentración en uno de los precursores afecta la composición de los tres elementos en la película.
- ❖ En el sistema de reacción ternario primero se forma CdS, posteriormente el Se sustituye al S en la red cristalina de CdS.
- ❖ La morfología de las películas de $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ es densa y compacta, las películas están formadas por aglomerados de partículas, el tamaño de los granos (aglomerados) crece de 100 a 600nm aproximadamente al aumentar la composición y el tiempo de depósito. El exceso de Cadmio favorece la formación de estructuras tipo hojuela.
- ❖ Todas las películas son policristalinas, los compuestos binarios ($x=0$ y 1) presentan una mezcla de fases Cubica y Hexagonal, las composiciones intermedias presentan estructura Hexagonal, con orientación preferencial hacia el plano (002) a excepción de $x=0.25$ la cual está orientada en el plano (100). El tamaño de cristal disminuye ligeramente con el tiempo y considerablemente con la composición (de 21 a 6 nm) mostrando un cambio en la pendiente alrededor de $x=0.5$.
- ❖ El valor de E_g disminuye ligeramente con el tiempo mientras que con la composición decrece fuertemente de 2.47 (CdS) a 1.99 eV (CdSe), la relación es de segundo orden. Si se considera una relación lineal se observan dos pendientes, la intersección de las pendientes esta alrededor de $x=0.5$.
- ❖ El DBQ permite la modulación de las propiedades ópticas, el ancho de la banda prohibida y la fotoluminiscencia mediante el control de la composición
- ❖ La banda relacionada al S intersticial se comporta de manera similar al excitón ligado y su desplazamiento está descrito por el modelo de O'Donell

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1) A.I. Oliva, O. Solis, R. Castro y P Quintana Thin Solid Films **390** (2001) 28-35.
- 2) F.Liu, Y. Lai, J. Liu, B.Wang, S. Kuang, A. Ahang, J. Li y Y. Liu, journal of Alloys and Compounds **493** (2010) 305-308.
- 3) R.S. Mane, C.D. Lokhande, V.V. Todkar, Hoeil Chung, Moon-Young, Sung-Hwan Han Applied Surface Science **253** (2007) 3922-3926.
- 4) S. Khomane y P.P. Hankare Journal of Alloys and Compounds **489** (2010) 605-608.
- 5) S. M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande. Current Applied Physics **11**(2011) 117-16.
- 6) J.H. Lee Thin Solid Folms **515** (2007) 6080-6093.
- 7) J.Hiie, T. Dedova, V.Valda, K.Muska, Thin Solid Films **511-512** (2006) 443-447
- 8) A.A. Yadav, M.A. Barote y E. U Masumdar Materials Chemistry and Physics **121** (2010) 53-57.
- 9) A.A. Yadav, M.A. Barote y E. U Masumdar Solar Energy **84** (2010) 763-770
- 10) A.A. Yadav, y E. U Masumdar Electrochimica Acta **56**(2011) 6406-6410
- 11) N. Dushkina, B. Ullrich, H. Sakai, Y. Segawa, K. Hibino y T. Eiju Thin Solid Films **360** (2000) 222-228.
- 12) B. Ullrich, H. Sakai y Y. Segawa, Thin Solid Films **385** (2001) 220-224.
- 13) M.A. Hernández- Pérez, J. Aguilar Hernández G, Contreras Puente, J. R. Vargas García, E. Rangel Salinas, Physica E **40** (2008) 2535-2539.
- 14) H.M. Pathan y C.D. Lokhande, Bull. Mater. Sci. **27** (2004) 85-111.
- 15) K.R. Pradip, B.K. Sarma y H.L. Das, Bull. Mater. Sci. **26** (2003) 613-617.
- 16) P. Y. Yu y M. Cardona "Fundamentals of Semiconductors" Springer, 3ra Ed. Nueva York, 2003.
- 17) P.K. Ghosh, U.N. Maiti y K.K. Chattopadhyay Materials Letters **60** (2006) 2881-2885.
- 18) E. M. Feldmeier A Fuchs, J. Shaffner, H.-J. Schimper, A. Klein y W. Jaegermann Thin Solid Films **519** (2011) 7596-7599.
- 19) L. Wan, Z. Bai, Z. Hou, D. Wang, H. Sun and L. Xióng Thin Solid Films **518** (2010) 6858-6865.
- 20) H. Zhang, X. Ma y D. Yang Material Letters **58** (2003) 5-9.

- 21) J.N. Ximello, G. contreras, G. Rueda, O. Vigil, G. Santana y A Morales Solar Energy Materials & Solar Cells **90** (2006) 727-732.
- 22) O.Vigil, A. Morales, F. Cruz Gandarilla, M.G. Jiménez, J. Aguilar, G. Contreras, G. Contreras, J. Sastre, E. Sanchez y M.L. Ramón, Thin Solid Films **515** (2007) 6085-6088.
- 23) P.P: Hankare, P.A. Chate, D.J. Sathe y B.V. Jadhav Journal of Alloys and Compounds **503** (2010) 220-223.
- 24) M. Simurda, P. Nemeč, P. Formanek, I. Nemeč, Y. Nemcova y P. Maly Thin Solid Films **511-512** (2006) 71-75.
- 25) F. Trojanek, R. Cingolani, D. Cannoletta, D. Mikes, P. Nemeč, E. Uhlirova, J. Rohovec y P. Maly, Journal of Crystal Growth **209** (2000) 695-700.
- 26) Azadeh Thdjarodi, Amir Hossein Cheshmekhavar, Mina Imani Applied Surface Science XXX(2012) XXX -XXX
- 27) G.Laukaistis, s. Lindroos, S.Tamurvicius, MLeskela, M. Rackaitis. Applied Surface Science **161**(2000) 396-405
- 28) R.Mariappan, M. Ragavendar, V.Ponnuswamy Journal Alloys and compounds **509** (2011) 7337-7343
- 29) Shadia J. Ikhmayes, Riyad N. AhmadBitar, Solar Energy **86** (2012) 2613-2619.
- 30) Chia-Chun Chang, Chia Jui Liang, Kong-We Cheng Solar Energy Materials & Solar Cells **93** (2009) 1427-1434.
- 31) J.B. Chaundahari, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, V.B. Huse, Ramphal Sharina Applied Surface Science **254** (2008) 6810-6816.
- 32) S. Pagliara, L. Sangaletti, L.E. Depero, V. Capozzi, G. Perna Applied Surface Science **187** (2002) 527-532.
- 33) A.M. Saad, A.K. Fedotov, A.V. Mazanik, M.I. Tarasik, A.M. Yanchenko, A.S. Posedko, L.Y. Survilo, Y. V. Trofimov, N.F. Kurilovich, Thin Solid Films **487** (2005) 202-204.
- 34) S.Surendran, J.Pokorny, K.Jurek, Estela Bernstein, P. Maly, Material Science and Engineering **B 104**(2003) 54-57.
- 35) A.A. Yadav, E. U Masumdar, Journal of Alloys and Compounds **505** (2010), 787-792.
- 36) G.S: Shahane, B.M. More, C.B. Rotti, L.P. Deshmukh, Materials Chemistry and Physics **47** (1997) 263-267.
- 37) R. Mariappan, V. Ponnuswamy, M. Ragavendar, Optik XXX(2011)XXX-XXX
- 38) R.S. Mane, C.D. Lokhande Thin Solid Film **304**(1997) 56-60
- 39) J.B: Umland, J.M. Bellama, Quimica General, Thomson 3ra edición 1999.

- 40) M.R. Espinosa “Estudio de los estados electrónicos en el semiconductor ternario $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ procesado en forma de película delgada por la técnica de ablación láser” Tesis Maestría. Escuela superior de Física y Matemáticas. México D.F. 2010.
- 41) J.P. Colinge, C.A. Colinge Physics of semiconductor Device, Kluwer Academic Publishers 2002.
- 42) http://www.fisicarecreativa.com/informes/infor_especial/BandGap_lore_2k1.pdf, 2011.
- 43) <http://www.etitudela.com/Electrotecniadownloadsintroducción.pdf> 2011.
- 44) D.R. Askeland Ciencia e ingeniería de los materiales 3era edición Thomson 2011.
- 45) A.Cortes, H.Gomez, R.E. Marotti, G. Riveros y E.A. Dalchiele, Solar Energy Materials & Solar Cells **82** (2004) 21-34.
- 46) J. Sastre Influencia de los parámetros de crecimiento por sublimación en las propiedades ópticas y morfológicas de películas delgadas de CdS y su uso como material ventana en Celdas solares, Tesis de Maestría ESFM-IPN México D.F: 2009.
- 47) H. Xie, C. Tian, W. Li, L. Feng, J. Zhang, L. Wu, Y. Cai, Z. Lei y Y. Yang Applied Surface Science **257** (2010) 1623-1627.
- 48) M. Tomakin, M.Altunbas, E. Bacaksiz y I. Polat, Materials Science in Semiconductor Processing **14** (2011) 120-127.
- 49) S. Mahmoud, A. Ibrahim y A. Riad, Thin Solid Films **372** (2000) 144-148.
- 50) G. Zhu, T. Lv, L. Pan, Z. Sun y C. Sun, Journal of Alloys and Compounds **509** (2011) 362-365.
- 51) D. S. Dhawale, D.P. Dubal, M. R. Phadatare, J. S. Patil y C. D. Lokhande J. Mater Sc **46** (2011) 5009-5015.
- 52) X. Jinxia Journal or Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. **23** (2008) 118-120.
- 53) A.V. Kokate, U.B. Suryavanshi y C.H. Bhosale Solar Energy **80** (2006) 156-160.
- 54) Y.G. Gudage, N.G. Deshpande y R. Sharma Journal of Physics and Chemistry of Solids **70** (2009) 907-915.
- 55) A. S. Gangawane, S.D. Kamat and V.P. Malekar, J Opt **39(4)** (2010) 167–174.
- 56) H.M. Pathan, B.R. Sankapal, J.D. Desai y C.D. Lokhande Materials Chemistry and Physics **78** (2002) 11-14.
- 57) S. Velumani, X. Mathew, P.J. Sebastian, Sa.K. Narayandass, D. Mangalaraj. Solar Energy Materials & Solar Cells **76** (2003) 347–358.
- 58) S.J. Kwon, Y.J. Choi, J.H. Park, I.S. Hwang, J.G. Park, Physical Review B **72** (2005)
- 59) S. Agrawal, A. Khare, Arabian Journal of Chemistry XXX (2011) 1-6.

- 60) A. Pan, R. Liu, F. Wang, S. Xie, B. Zou, M. Zacharias, S.L. Wang *J. Phys. Chem. B* **110** (2006), 22313-22317
- 61) K.R. Murali, K. Thilagavathy, S.Vasantha, P. Gopalakrishnan, P.R. Oommen, *Solar Energy* **84**(2010) 722-729
- 62) S. Darwish, H.S. Soliman. A.S. Riad *Thin Solid Film*, **259**(1995)248-252
- 63) G. Hodes *Chemical Solución Deposition of semiconductor films* Ed Marcel Dekker, Inc. Nueva York
- 64) J. Aguilar-Hernández, J. Sastre-Hernández, N. Ximello-Quebras, R. Mendoza-Pérez, O. Vigil-Galán, G. Contreras-Puente, M. Cárdenas-García, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** (2006) 2305-2311.
- 65) J. Santos, R. Castanedo, G. Torres, O. Zelaya *Thin Solid Films* **518** (2010) 1791-1795.
- 66) M.E. Calixto, M. Tufiño, G. Contreras, O. Vigil, M. Jiménez, R. Mendoza, J. Sastre y A. Morales *Thin Solid Films* **516** (2008) 7004-7007
- 67) P. Nemeč, M. Simurda, I.Nemex, D. Sprinzl, P.Formanek, P.Maly *Journal of Crystal Growth* **292** (2006) 78-86
- 68) Vipin Kumar, D.K. Dwivedi *Optik* **XXX** (2012)XXX-XXX
- 69) B.D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction" Addison Wesley Publishing Company INC, Masachusets.
- 70) Patrón de Difracción de Rayos X CdS fase cúbica, PSCWIN # PDF 800006 (1997)
- 71) Patrón de Difracción de Rayos X CdS fase hexagonal, PSCWIN # PDF 800019 (1992)
- 72) Patrón de Difracción de Rayos X CdS_{0.75}Se_{0.25} fase hexagonal PSCWIN #PDF 049-1459
- 73) Patrón de Difracción de Rayos X CdSO₃ fase romboédrica PSCWIN #PDF 037-0002
- 74) Patrón de Difracción de Rayos X CdS_{0.54}Se_{0.46} fase hexagonal PSCWIN #PDF 089-3682
- 75) Patrón de Difracción de Rayos X CdS_{0.52}Se_{0.48} fase hexagonal PSCWIN #PDF 049-1460
- 76) Patrón de Difracción de Rayos X CdS_{0.42}Se_{0.58} fase hexagonal PSCWIN #PDF 050-0720

- 77) S.K. Apte, B.B. Kale, R.S. Sonawane, S.D. Naik, S.S. Bodhale, B.K. Das *Materials Letters* **60** (2006) 499-503
- 78) Patrón de Difracción de Rayos X $\text{CdS}_{0.33}\text{Se}_{0.67}$ fase hexagonal PSCWIN #PDF 050-0721
- 79) Patrón de Difracción de Rayos X CdSe fase Cúbica PSCWIN #PDF 088-2346
- 80) Patrón de Difracción de Rayos X CdSe fase hexagonal PSCWIN #PDF 065-3415
- 81) J. Aguilar-Hernández, J. Sastre-Hernández, R. Mendoza-Pérez, G. Contreras-Puente, M. Cárdenas-García, J. Ortiz-López, *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** (2006) 704-712.
- 82) L. Grigorian, M. Ghuligan, P. Petrosyan, *Crimernian Journal of Physics*, **1** (2008) 91-94.
- 83) José Alejandro Zepeda Ramírez. "Estudio de la Influencia del tratamiento térmico con CdCl_2 en las propiedades luminiscentes de películas semiconductoras de CdS depositadas por ablación láser" Tesis Licenciatura ESFM-IPN México D.F. 2011.
- 84) Aura Daniela Lubio Cervantes "Crecimiento y caracterización de películas bicapa CdS/calix[4]areno para su aplicación como sensores químicos" Tesis Maestría, ESQIE-IPN México D.F. 2012
- 85) Arturo Morales Acevedo, Osvaldo Vigil Galan, Jorge Aguilar Hernandez y colaboradores, *Current research of CdS thin films for their application to solar cells, semiconductor research trends*, Nova Science Publisher, Inc., 2008
- 86) Z. Pi, L. Wang, X. Tian, C. Yang, J. Zheng, *Materials Letters* **61** (2007) 4857-4860.
- 87) G. Perna, S. Paglaria, V. Capozzi, M. Ambrico, T. Ligonzo, *Thin Solid Film* **349** (1999) 220-224.
- 88) O'Donnell K. and Chen X. *Appl. Phys Lett.* **B 58** (1991) 292

ANEXO A

Para obtener una composición de las películas se empleó la técnica de MEB-EED los espectros obtenidos se presentan a continuación para las composiciones $x = 0.25, 0.5, 0.75$ y 1 , en las imágenes se observan los elementos de interés de este proyecto tales como cadmio, azufre, selenio, pero además de estos elementos se observa el silicio, sodio, calcio, carbono y oxígeno pertenecientes al sustrato, el oro presente se debe al tratamiento de evaporación para análisis de las muestras.

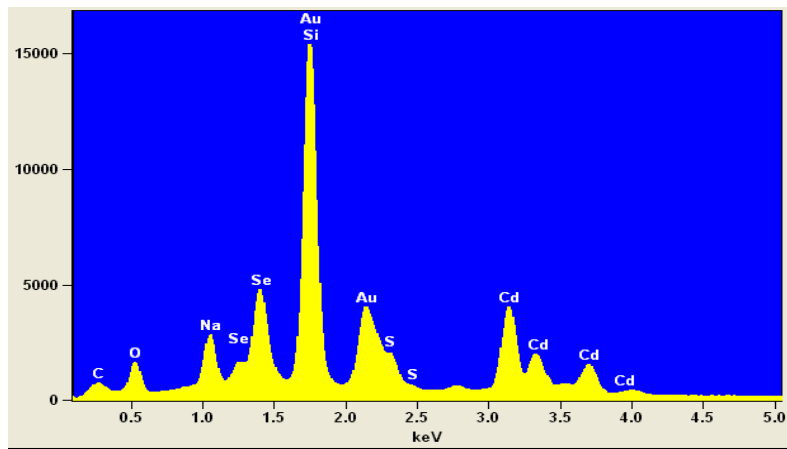


Figura 8.1 Espectro de EED de las películas de CdS_{0.5}Se_{0.5}

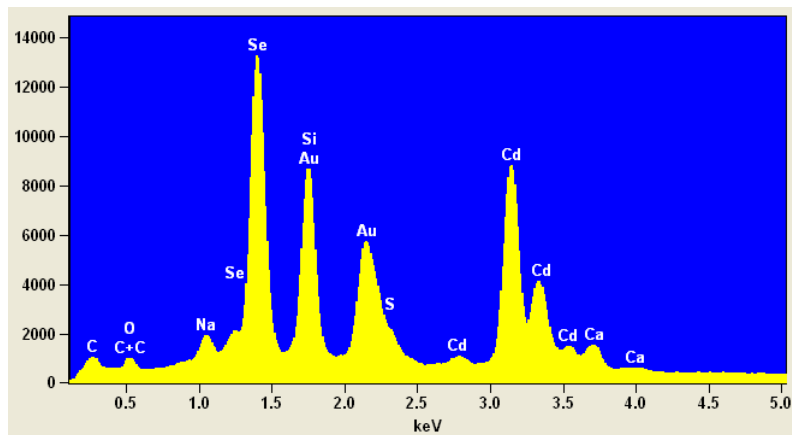


Figura 8.2 Espectro de EED de las películas de CdS_{0.25}Se_{0.75}

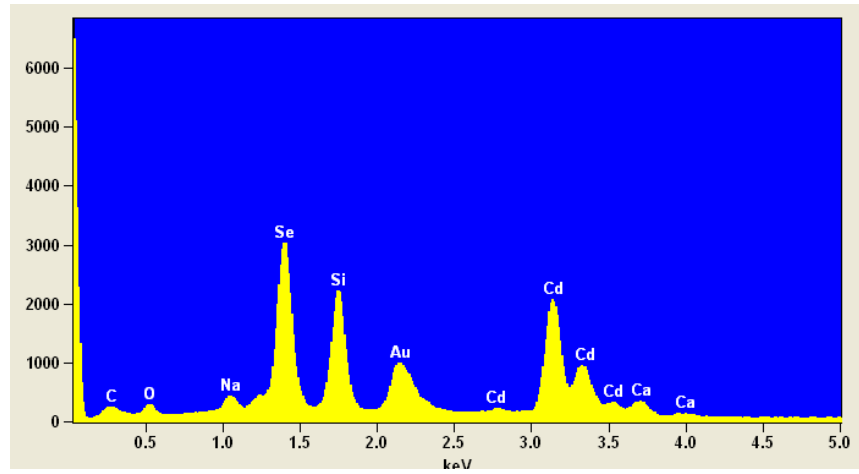
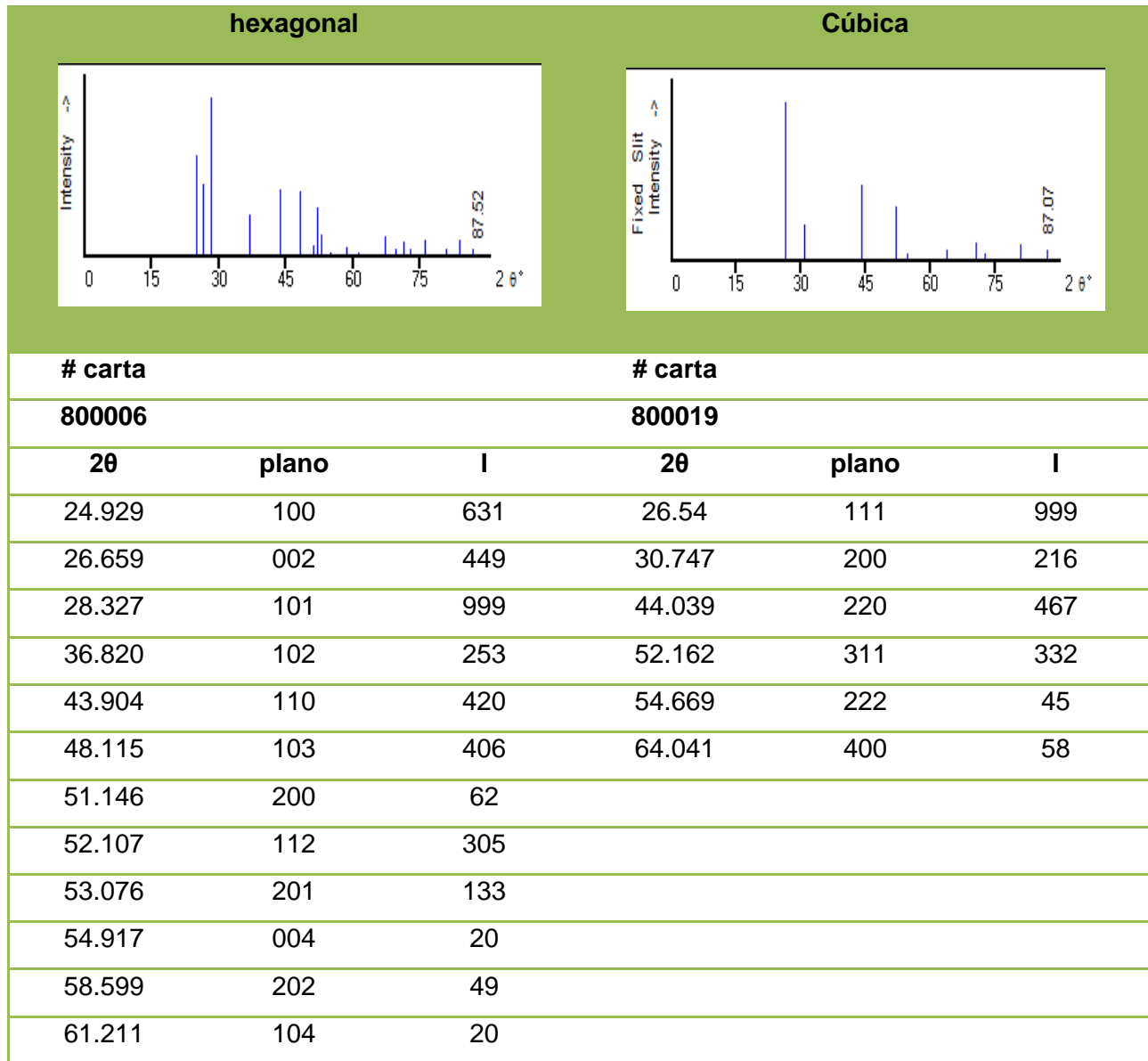


Figura 8.3 Espectro de EED de las películas de CdSe

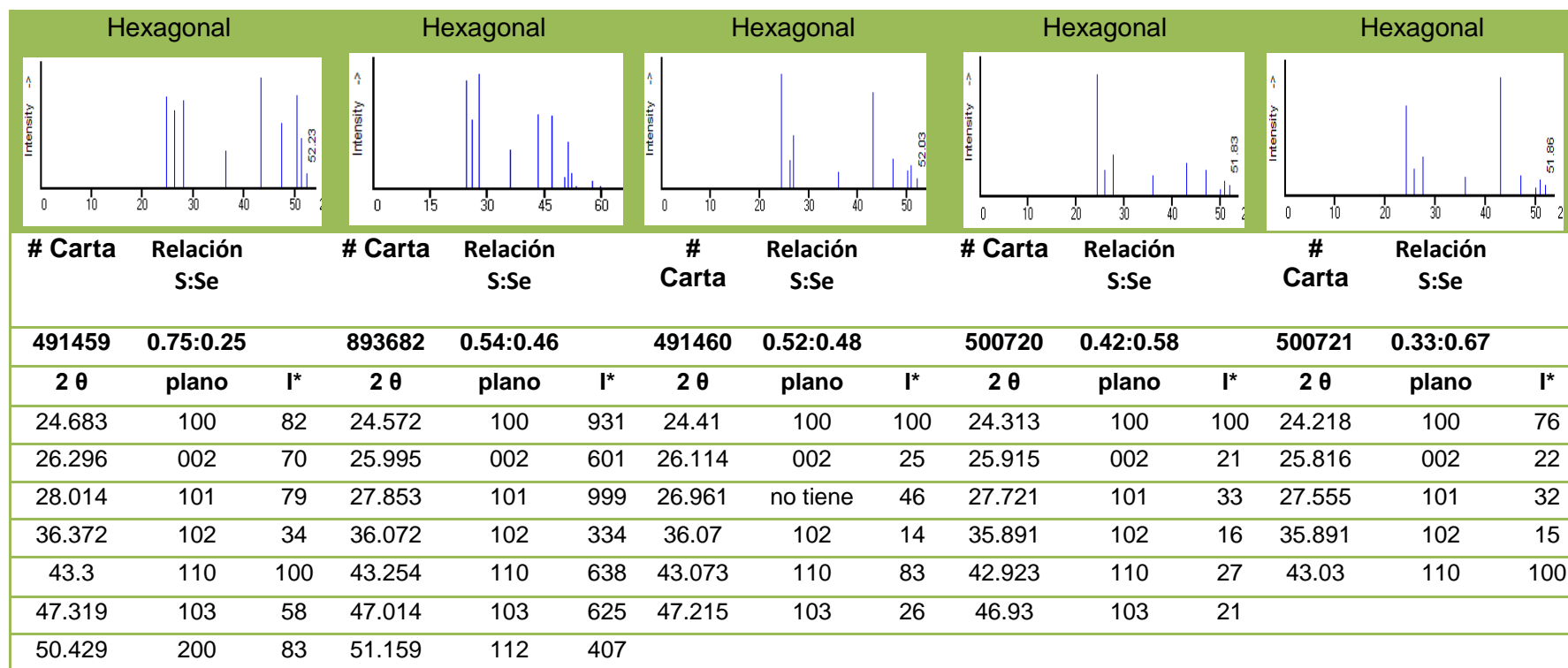
ANEXO B

CARTAS DE DIFRACCIÓN DE CdS

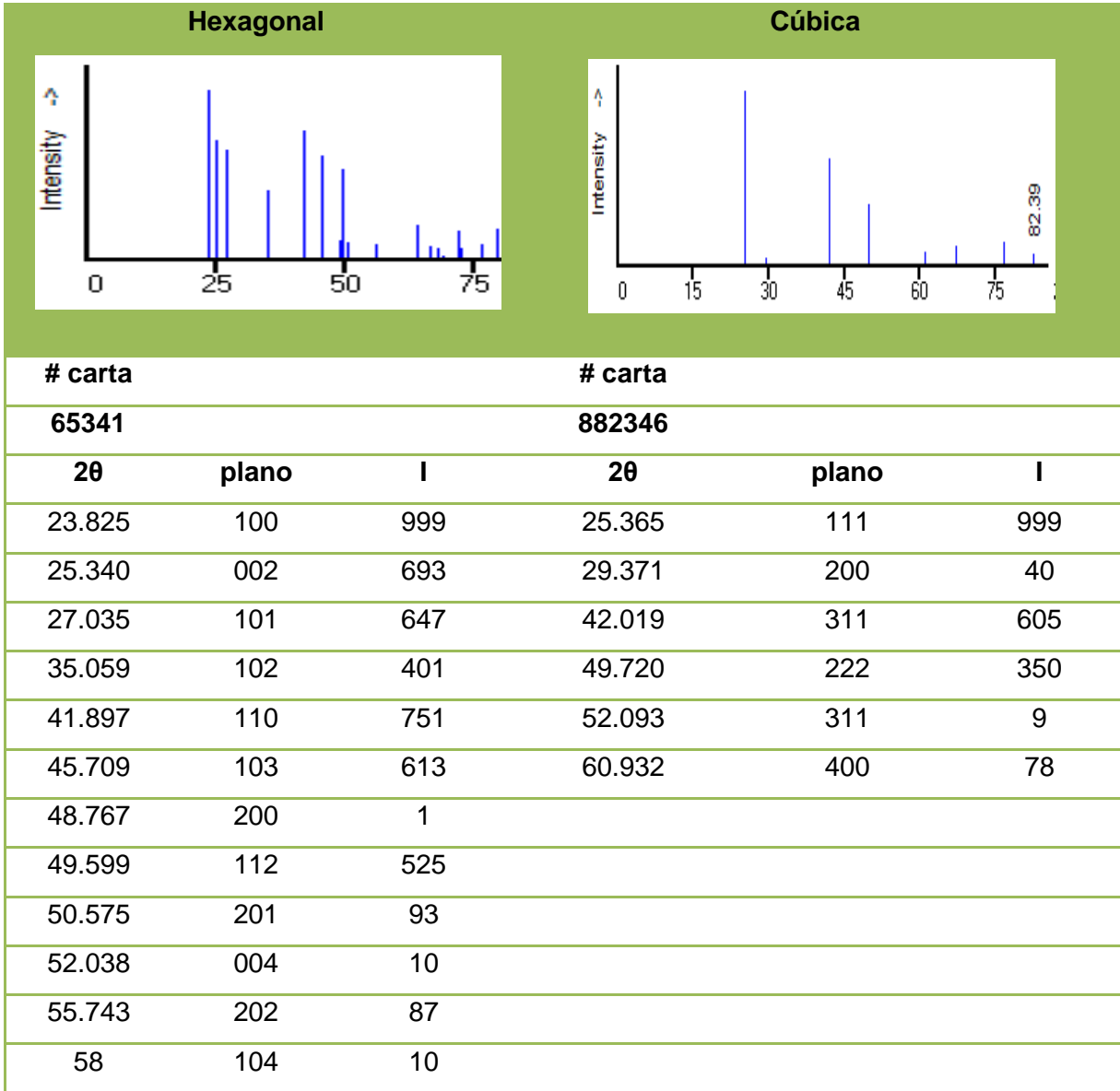


*Intensidad (I)

CARTAS DE DIFRACCIÓN DE CdS_{1-x}Se_x



CARTAS DE DIFRACCIÓN DE CdSe



ANEXO C

Análisis de IR-FT de las composiciones $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1 con variación de tiempo de 5 min a 360 min

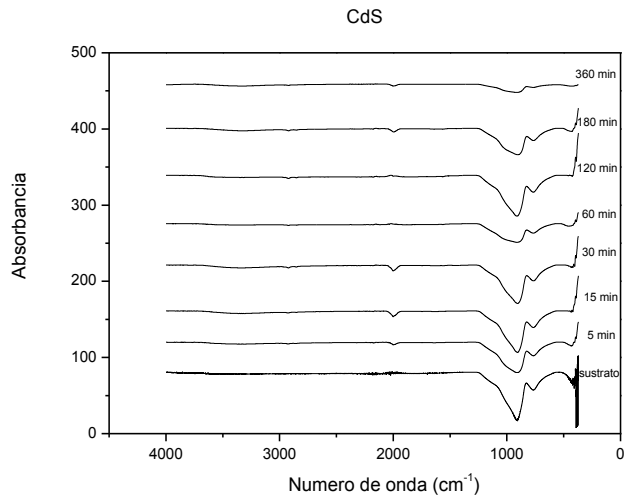


Figura 8.4 Grafica de IR-FT de película de CdS crecidas a 75°C a 120 min y el sustrato

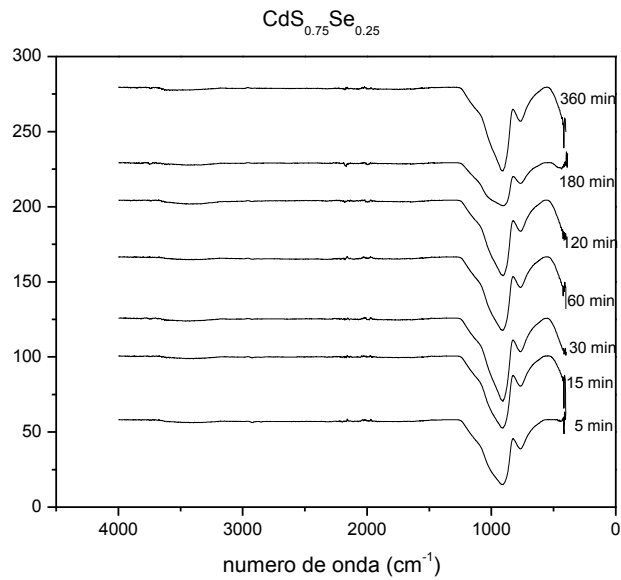


Figura 8.5 Grafica de IR-FT de película de CdS_{0.75}Se_{0.25} crecidas a 75°C a 120 min

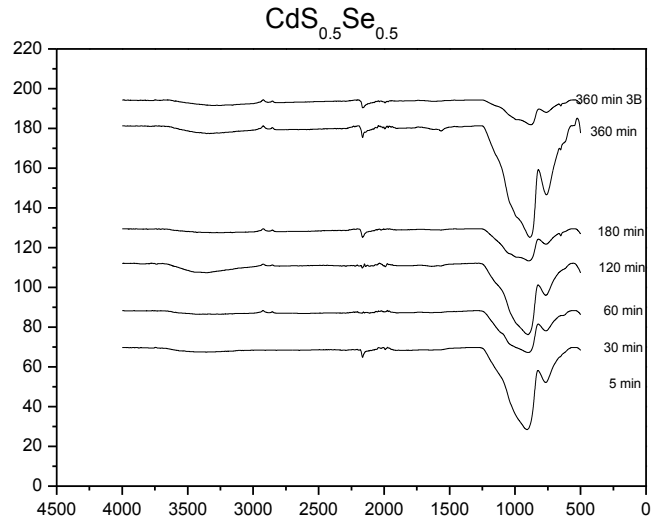


Figura 8.6 Grafica de IR-FT de película de $\text{CdS}_{0.51}\text{Se}_{0.49}$ crecidas a 75°C a 120 min

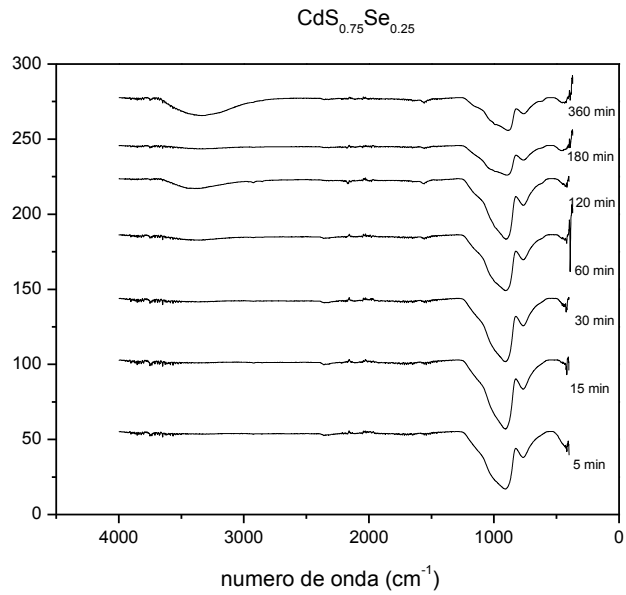


Figura 8.7 Grafica de IR-FT de película de $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ crecidas a 75°C a 120 min

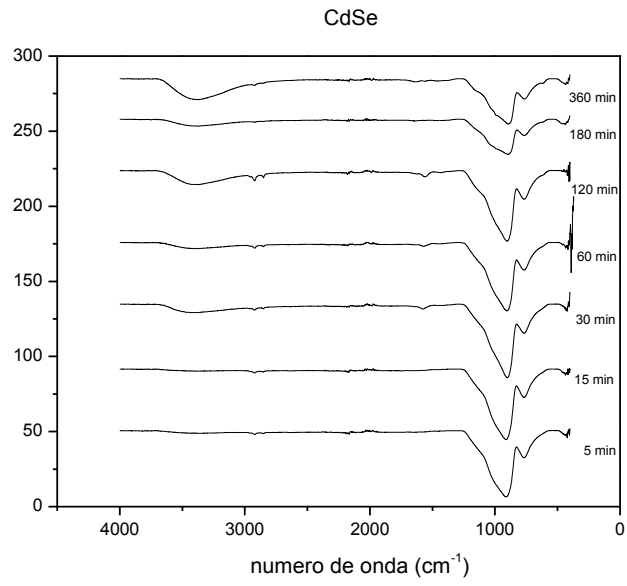


Figura 8.8 Grafica de IR-FT de película de CdSe crecidas a 75°C a 120 min

ANEXO D

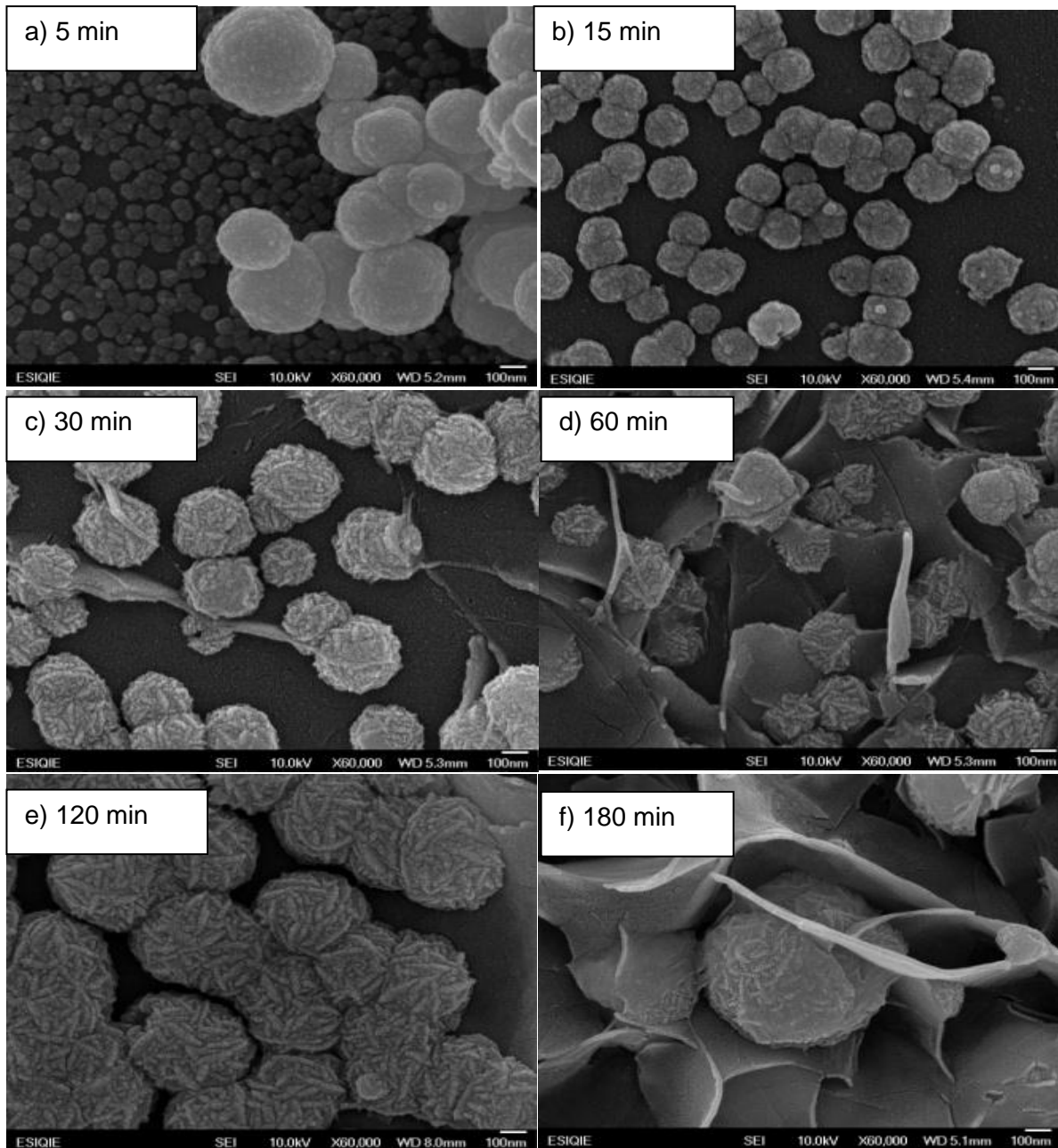


Figura 8.9 Imágenes a 60000X de películas crecidas a 75°C a diferentes tiempos a) 5 min b)15 min c)30 min , d)60 min , e)120 min, f)180 min