



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS DE LA ELECTRÓNICA**



**"Efecto en las propiedades ópticas y estructurales de películas de Sulfuro de Cadmio con la incorporación de Selenio"**

Abril 2021

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**Licenciada en Ingeniería en Mecatrónica**

PRESENTA:

**Ana Guadalupe Martínez Morales**

**201311507**

DIRECTOR DE TESIS:

**Dr. Javier Martínez Juárez**

ASESORES DE TESIS:

**Dra. Primavera López Salazar**

**Dra. Sandra Jiménez Xochimitl**

## Resumen

En el presente trabajo se detallan los cambios en las propiedades físicas, químicas y ópticas, como consecuencia de la incorporación del ion calcogenuro  $\text{Se}^{-1}$  en la matriz de las películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS), las películas fueron depositadas por la técnica de depósito por baño químico a baja temperatura sobre sustratos de vidrio.

El porcentaje de Se en la matriz del CdS se determinó mediante fluorescencia de rayos X con un valor de 0 a 5.6% en peso. La caracterización por difracción de rayos X reveló la presencia de una estructura policristalina tanto en las películas sin y con Se, además todas las muestras presentan un plano de crecimiento preferencial cúbico (111). La estimación del tamaño de cristal fue realizada aplicando la ecuación de Scherrer-Debye obteniendo una clara tendencia en la reducción del tamaño medio del cristal (32.6 a 24.2 nm) a medida que se incrementa la concentración de Se. Mediante transmitancia a temperatura ambiente, se encontró que el ancho de banda prohibida del CdS-Se se puede cambiar de 2.434 a 2.391 eV variando el contenido de selenio incorporado en las películas delgadas. El estudio de fotoluminiscencia mostró emisiones reducidas en el rango del amarillo al infrarrojo cercano del espectro electromagnético, lo cual puede asociarse a las trampas de electrones poco profundas formadas por defectos cristalinos en la red, que son inducidos por el ion metálico selenio.

**Palabras clave:** semiconductor, película delgada, depósito por baño químico, rayos X, celdas solares.

# TABLA DE CONTENIDO

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1.1</b> Introducción .....	1
<b>1.2</b> Antecedentes .....	2
<b>1.2.1</b> <i>Películas delgadas</i> .....	2
<b>1.2.2</b> <i>Celdas solares</i> .....	5
<b>1.2.3</b> <i>Sulfuro de cadmio</i> .....	8
<b>1.2.4</b> <i>Técnicas de depósito</i> .....	11
<b>1.2.5</b> <i>Impurificación</i> .....	12
<b>1.3</b> Justificación .....	13
<b>1.4</b> Hipótesis.....	15
<b>1.5</b> Objetivo general.....	15
<b>1.6</b> Objetivos particulares .....	15
<b>1.7</b> Contenido de la tesis.....	16
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b> .....	18
<b>2.1</b> Fluorescencia de rayos X.....	21
<b>2.2</b> Difracción de rayos X (DRX) .....	23
<b>2.3</b> Transmitancia.....	26
<b>2.4</b> Fotoluminiscencia (FL).....	28
<b>CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	31
<b>3.1</b> Corte y limpieza de películas .....	31
<b>3.2</b> Caracterización .....	34
<b>3.2.1</b> <i>Fluorescencia de rayos X (FRX)</i> .....	34
<b>3.2.2</b> <i>Difracción de rayos X (DRX)</i> .....	38
<b>3.2.3</b> <i>Transmitancia</i> .....	41
<b>3.2.4</b> <i>Fotoluminiscencia (FL)</i> .....	44

<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS</b> .....	50
<b>4.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)</b> .....	50
<b>4.2 Difracción de rayos X (DRX)</b> .....	54
<b>4.3 Transmitancia</b> .....	58
<b>4.4 Fotoluminiscencia (FL)</b> .....	61
<b>CONCLUSIONES</b> .....	64
<b>TRABAJO A FUTURO</b> .....	66
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	67
<b>ANEXOS</b> .....	74
<i>Depósito por Baño Químico</i> .....	74
<i>Propiedades físicas y químicas del CdS</i> .....	75

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de una celda solar basada en películas delgadas. ....	7
Figura 1.2 Estructuras del sulfuro de cadmio, a) corresponde a la fase cúbica zincblenda, mientras que b) a la fase hexagonal wurtzita. ....	10
Figura 1.3 Impurificación en silicio (Si es del grupo IV, con estado de oxidación 4), con fósforo del grupo V para tipo n y boro del grupo III para el tipo p). ....	13
Figura 2.1 Esquema de un tubo de rayos X. ....	19
Figura 2.2 Diferencia en la resolución de EDS y WDXRF. ....	23
Figura 2.3 Difracción de rayos X debido a un cristal. ....	25
Figura 2.4 Medición esquemática de transmitancia. ....	27
Figura 2.5 Recombinaciones (a) banda-banda, (b) excitón libre, (c) donador-hueco, (d) electrón aceptor, (e) donador-aceptor. ....	30
Figura 3.1 Serie de películas delgadas de CdS. ....	32
Figura 3.2 Corte de películas. ....	33
Figura 3.3 Corte adecuado de películas para su montaje en las copas empleadas en la caracterización de FRX. ....	33
Figura 3.4 Limpieza de películas delgadas. ....	34
Figura 3.5 Espectrómetro de fluorescencia S8 TIGER. ....	35
Figura 3.6 Representación del arreglo experimental de un espectrómetro de FRX. ....	37
Figura 3.7 Difractómetro de rayos X D8 DISCOVER. ....	39
Figura 3.8 Representación del arreglo experimental de un difractómetro. ....	40
Figura 3.9 Difractograma de rayos X. ....	41
Figura 3.10 Esquema utilizado para la medición de la transmitancia en las muestras de CdS con selenio. ....	42
Figura 3.11 Arreglo experimental esquemático de fotoluminiscencia. ....	45
Figura 4.1 Espectros de fluorescencia de rayos X de películas de CdS con diferente contenido de Se. ....	51
Figura 4.2 Variaciones de intensidad de las líneas Cd, S y Se para diferentes volúmenes de Se. ....	52
Figura 4.3 Cuantificación de los elementos contenidos en las películas con diferente volumen de Se. ....	54
Figura 4.4 Difractogramas de rayos X de las muestras con incidencia normal. ....	55

Figura 4.5 <i>Tamaño de cristal de las películas de CdS.</i> .....	57
Figura 4.6 <i>Espectros de transmitancia de las muestras.</i> .....	59
Figura 4.7 <i>Energía de la banda prohibida directa de las muestras.</i> .....	60
Figura 4.8 <i>Espectros de fotoluminiscencia de las muestras.</i> .....	61
Figura 4.9 <i>Valores del ancho de banda de las muestras.</i> .....	63

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Introducción

El desarrollo de la humanidad desde la época de la Revolución Industrial se ha basado en un uso cada vez más intensivo de máquinas, las cuales han producido una verdadera revolución al facilitar todo tipo de producción; industrial, agrícola, en el desarrollo del transporte y muchas actividades más que, en general, han permitido mejorar el nivel de vida de gran parte de la humanidad. Pero este desarrollo se ha basado en gran medida en la utilización masiva de combustibles fósiles. Es decir, la energía necesaria para el funcionamiento de las máquinas que mueven al planeta viene de la combustión del carbón, petróleo y gas natural [1].

El uso excesivo de los combustibles fósiles con la consecuente contaminación del medio ambiente, agravados por el constante incremento de la industria, así como el agotamiento de ellos representan uno de los retos sociales que afronta la humanidad del siglo XXI. En aras de obtener energía más amigable con el medio ambiente y que además sean recursos renovados por la naturaleza, muchos países y comunidades enteras han desarrollado e implementado programas nacionales e internacionales que buscan dar una solución, para lo cual han planteado fuentes alternas de energía, siendo la energía solar una de las más importantes [2].

En este sentido, actualmente, uno de los objetivos más ambiciosos y tecnológicos es el estudio y desarrollo de nuevos materiales y la mejora de los ya existentes, principalmente de materiales semiconductores que ofrezcan soluciones viables y eficientes para la conversión de energía solar en energía eléctrica por medio de dispositivos denominados celdas solares [3].

## **1.2 Antecedentes**

### ***1.2.1 Películas delgadas***

La tecnología de películas delgadas es una de las artes más antiguas desarrolladas por el hombre y, al mismo tiempo, una de las ciencias más modernas. Siendo los egipcios los primeros en desarrollar el arte del laminado y recubrimiento dorado. Se han registrado hojas delgadas de oro de los años 1500 A.C. que presentan espesores de 0.3 micras. Hoy en día, la ciencia y la tecnología de películas delgadas juegan un importante papel en la industria y es el principal punto de referencia en la modernización de diversos dispositivos fotovoltaicos, fotoconductores, fotodetectores, etc. basados en semiconductores [2].

Las películas delgadas son estructuras sólidas, tan delgadas que se pueden despreciar muchos efectos físicos inherentes a su grosor, tales como, la absorción y la resistencia eléctrica, pero al mismo tiempo aprovechar ventajas que pueda presentar esa característica como la flexibilidad. Sin lugar a duda, el estudio de las propiedades físicas,

químicas y las aplicaciones de los semiconductores inorgánicos en forma de película delgada, representan una de las revoluciones científico-tecnológicas de mayor impacto sobre nuestra sociedad [4].

Una película delgada está formada por un material creado mediante procesos de crecimiento y/o nucleación aleatoria a partir de compuestos (en forma atómica, iónica o molecular) que condensan o reaccionan sobre un sustrato. Las propiedades de las películas dependen de su espesor y de un gran número de parámetros del proceso de depósito, tales como: las concentraciones de los solutos, la velocidad y el tiempo de depósito, la temperatura, la presión, así como el punto de ebullición, la solubilidad y la polaridad [5]. Bajo esta denominación se incluyen a las capas que presentan espesores de entre unos pocos nanómetros a decenas de micras. Las películas delgadas presentan propiedades interesantes y novedosas que las difieren del material en volumen o de las de capas finas obtenidas mediante técnicas más convencionales (por ejemplo, adelgazando una capa gruesa, por serigrafía, etc.).

En general, los materiales en película delgada no son completamente densos, tienen una estructura estresada, poseen diferentes defectos estructurales, son cuasi-bidimensionales, sus propiedades son fuertemente influenciadas por su superficie y los efectos de interface. Esto afecta en gran medida las propiedades eléctricas, magnéticas, ópticas, térmicas y mecánicas, entre otras.

En particular, los materiales cristalinos en película delgada presentan propiedades diferentes con respecto a los materiales en volumen: un menor punto de fusión (con diferencias de hasta 1000 °C) y constantes de red menores ya que el número de átomos o iones en la superficie se convierte en una fracción significativa del número total de

átomos o iones. Por otra parte, la energía de superficie juega un papel importante en la estabilidad térmica; las estructuras cristalinas que alcanzan niveles de estabilidad a temperaturas elevadas logran alcanzar dichos niveles a temperaturas mucho menores; los materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos pueden perder su ferroelectricidad o ferromagnetismo cuando son contraídos a escalas nanométricas. Los materiales semiconductores en bulto se vuelven aislantes cuando las características dimensionales son suficientemente pequeñas; el oro en bulto no presenta propiedades catalíticas mientras que en forma de película delgada resulta ser un excelente catalizador de bajas temperaturas [2].

Lo que hace atractiva a este tipo de tecnología, es la versatilidad de poder producir un mismo material por técnicas muy diversas, la variabilidad en crear estructuras con ordenamiento atómico a diferente alcance y de distintos espesores (desde materiales amorfos y nanocristalinos hasta materiales micro y policristalinos) cambiando los parámetros de depósito o el sustrato utilizado (flexible o rígido, de metal o aislante), la posibilidad de crear estructuras muy complejas (en las que se puede variar gradualmente la composición, las constantes de red, el ancho de la banda prohibida, entre otras propiedades optoelectrónicas), se reduce el costo de material, además, que el peso de los dispositivos es menor y esto favorece su implementación [6].

Actualmente, una de las aplicaciones más importantes y relevantes de la tecnología de películas delgadas se encuentra en los dispositivos de conversión de energía solar a energía eléctrica, es decir, las celdas solares [2].

## **1.2.2 Celdas solares**

La energía solar puede ser convertida directamente en energía eléctrica mediante las celdas solares, por medio del efecto fotovoltaico. Este fenómeno fue observado por el científico francés H. Becquerel, quien descubrió el efecto fotovoltaico mientras efectuaba experimentos con una pila electrolítica de dos electrodos sumergidos en una sustancia electrolítica. Esta pila aumentó su generación de electricidad al ser expuesta a la luz. A finales del siglo XIX científicos como W. Smith, W. Adas y R. Day descubrieron la fotoconductividad del selenio y construyeron la primera celda experimental hecha de una oblea de selenio. [7].

Desde entonces los científicos han venido realizando una intensa investigación sobre la fabricación de celdas solares, tomando en cuenta su eficiencia, vida útil y costo, obteniendo dos tecnologías principales de celdas solares, la de monocristal y la basada en películas delgadas.

En la tecnología de monocristal, el silicio es el semiconductor más empleado, teniendo una eficiencia teórica del 33% y un tiempo de vida aproximado de 30 años, sin embargo, el costo de purificación, procesos de fabricación y la gran cantidad que se requiere, ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales que puedan mejorar la eficiencia y el costo de las celdas, empleando así la tecnología en película delgada, en la cual se requiere de mucho menos material y por lo tanto un menor costo.

Las celdas solares basadas en películas delgadas, son actualmente las de mayor conveniencia si se habla de fabricación. Los procesos necesarios para obtener las

películas delgadas que componen la estructura de la celda pueden ser verdaderamente simples y rápidos. Las celdas solares de película delgada tienen las siguientes ventajas importantes en comparación con las celdas monocristalinas [8, 9]:

**(i)** El espesor del material se puede reducir de manera drástica (implicando menos material y mejor homogeneidad).

**(ii)** Las películas delgadas pueden depositarse sobre sustratos de bajo costo.

**(iii)** Las películas delgadas se pueden fabricar en sustratos de tamaño modular y en estructuras integralmente interconectadas.

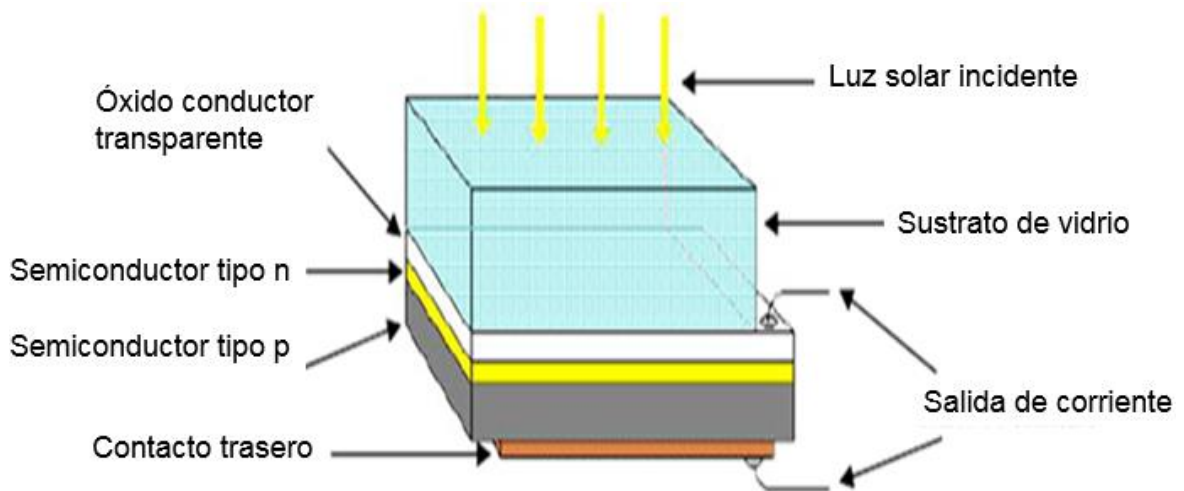
**(iv)** La versatilidad de la tecnología de películas delgadas permite la ingeniería de las propiedades de las capas para mejorar el rendimiento del dispositivo.

Con esta tecnología, se han alcanzado eficiencias de 17.7% en laboratorios y ahora son fabricados y comercializados módulos de 0.6 m x 1.2 m con eficiencias por encima del 8%.

Las celdas solares en película delgada son estructuras formadas por varias capas de distintos materiales, cada una con una función específica dentro del proceso de conversión de energía solar a energía eléctrica [2].

En la Figura 1.1 se muestra la estructura de una celda solar de película delgada, en la que podemos encontrar de forma convencional: un sustrato, un óxido semiconductor transparente (por sus siglas en inglés TCO, Transparent Conductive Oxide), el cual funciona como contacto frontal y requiere tener un alto porcentaje de transparencia y una baja resistividad, una capa ventana de semiconductor tipo  $n$ , una

capa activa o de absorción de semiconductor tipo  $p$ , la cual absorbe toda la energía que la capa ventana deja pasar a través de ella y un contacto metálico posterior.



**Figura 1.1 Estructura de una celda solar basada en películas delgadas.**

El funcionamiento de la celda solar es el siguiente: los electrodos se conectan a un circuito eléctrico cerrado. La luz incide por el sustrato de vidrio, pasando a través del contacto transparente y de la capa ventana hasta llegar a la capa activa, con una energía suficiente para generar pares electrón-hueco, es decir, para hacer pasar a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción.

Cuando se realiza la unión  $p-n$  se genera un campo eléctrico interno que va del material tipo  $n$  al material tipo  $p$ , y se genera la región de agotamiento, de tal modo que cualquier par electrón-hueco que se genere dentro de la región de agotamiento, el electrón se sentirá atraído hacia el material tipo  $n$  y el hueco hacia el material tipo  $p$ , acumulándose así muchas cargas en cada uno de los lados de la región de agotamiento,

de tal modo que forman una barrera de potencial para los otros portadores que se encuentren o generen más allá de las fronteras de la región de agotamiento.

Debido a que la celda solar, para generar energía eléctrica debe de conectarse a un potencial externo, bajo polarización directa, la región de agotamiento debe de estar mayormente en el material tipo  $p$  (debido a que debe estar ligeramente impurificado), donde se generaran los portadores, de tal modo que los electrones fotogenerados se mueven hacia el contacto positivo.

De esta forma la energía del fotón se convierte en corriente eléctrica, donde la máxima longitud de onda del fotón entrante que se requiere para producir el salto electrónico está relacionada directamente con la energía de la banda prohibida del semiconductor absorbente de la capa activa [10].

Las propiedades de los materiales semiconductores y su calidad juegan un papel importante en la eficiencia de las celdas solares basadas en la tecnología de película delgada [11]. A continuación, se presenta uno de los semiconductores con mayor potencial para aplicación en celdas solares.

### **1.2.3 Sulfuro de cadmio**

En el desarrollo de celdas solares se ha experimentado con semiconductores elementales como el silicio, así como con materiales compuestos como los calcogenuros metálicos. El término calcogenuro se aplica por igual a todos los elementos del grupo VI de la Tabla Periódica (oxígeno, azufre, selenio, telurio).

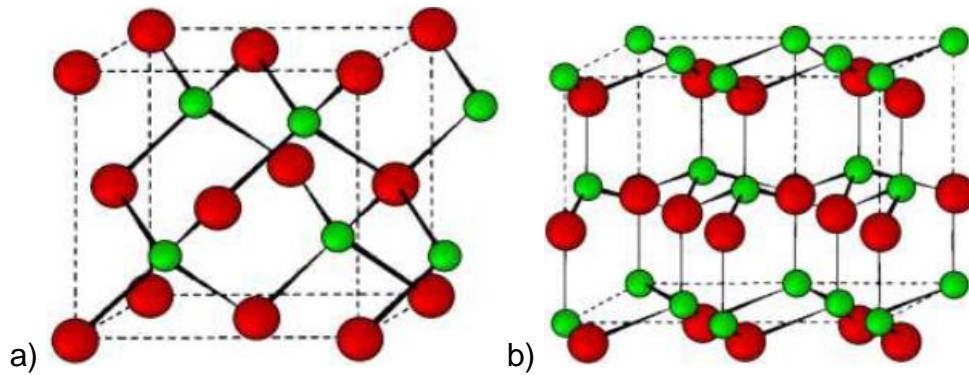
Esto implica que en los calcogenuros metálicos los materiales van desde óxidos comunes, sulfuros, seleniuros y telururos, a un compuesto complejo o de los sistemas de solución sólida que contiene diferentes metales o elementos calcógeno en varios estados de oxidación y de proporciones variables.

Debido a su amplio espectro de propiedades, estos materiales se refieren a una gran variedad de aplicaciones existentes y potenciales en electrónica, óptica, magnetismo, la conversión de la energía solar, catálisis, pasivación, detección de iones, baterías y pilas de combustible [12, 13, 14, 15].

En la actualidad ha vuelto el interés por películas de sulfuro, haciéndolas atractivas por sus propiedades semiconductoras como una alternativa para la preparación de materiales según la técnica de depósito empleada [4].

El sulfuro de cadmio es un semiconductor tipo  $n$  del grupo II-VI y tiene un gran potencial de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos, algunos ejemplos de estos son: fotosensores, filtros de radiación, celdas solares (como ventana óptica), etc. [16, 17].

Algunas propiedades químicas importantes de este compuesto son su estabilidad química en solución acuosa, así como su capacidad nula de disolverse en agua, posee un alto punto de fusión, y esto hace al sulfuro de cadmio un material semiconductor ideal para ser sintetizado por medios químicos. Este semiconductor puede existir en fase cúbica (zincblenda) o en fase hexagonal (wurtzita) o como una mezcla de ambas. En la Figura 1.2 se pueden observar las dos fases, representando al cadmio con las esferas rojas y al azufre con las esferas verdes.



**Figura 1.2 Estructuras del sulfuro de cadmio, a) corresponde a la fase cúbica zincblenda, mientras que b) a la fase hexagonal wurtzita.**

La fase wurtzita tiene constantes de red  $a = 4.14 \text{ \AA}$  y  $c = 6.71 \text{ \AA}$ , mientras que la fase zincblenda, su constante de red,  $a = 5.82 \text{ \AA}$ . La fase hexagonal es más estable que la fase cúbica y en ambas estructuras, tanto el cadmio como el azufre presentan números de coordinación 4. El CdS cúbico tiene un ancho de banda de energía prohibida de 2.58 eV a 0 K, y 2.45 eV a 300 K. Su constante dieléctrica estática es de 8.9 y su movilidad de electrones a 300 K es de  $210 \text{ cm}^2/\text{V s}$ . Posee una masa molecular de  $144.46 \text{ g/mol}$ , tiene una densidad promedio de  $4.826 \text{ g/cm}^3$ . En el caso de la fase zincblenda presenta un punto de fusión de  $1477 \text{ }^\circ\text{C}$  mientras que para la fase wurtzita es de  $1750 \text{ }^\circ\text{C}$  [16, 17, 18].

Los parámetros más importantes de un material semiconductor para el funcionamiento de la celda solar son: la magnitud de la banda prohibida, la cantidad de portadores libres disponibles para la conducción, la generación y recombinación de portadores libres creados por la radiación incidente en el material [1].

Dentro de las características que hacen que el CdS sea uno de los favoritos en el ámbito de la optoelectrónica, es que tiene una alta fotoconductividad, así como un elevado coeficiente de absorción, y lo que más se valora de este semiconductor es que su ancho de banda prohibida, corresponde al rango visible del espectro solar. Sin embargo, se busca ajustar su ancho de banda prohibida mediante impurificación sistemática para que se ajuste con el valor de ancho de banda prohibida ideal que es de 1.6 eV para la construcción de celdas solares más eficientes que puedan aprovechar mejor el espectro solar [19].

#### **1.2.4 Técnicas de depósito**

Las películas delgadas de CdS se preparan utilizando diversas técnicas, como electrodeposición [20, 21], depósito en baño químico [22], evaporación [23, 24] y spray-pirólisis [25, 26]. En particular, el método de depósito en baño químico (por sus siglas en inglés CBD, Chemical Bath Deposition) es una manera económica y sencilla de depositar películas delgadas de gran superficie [27, 28].

Las películas por depósito en baño químico se obtienen por precipitación en un medio alcalino, que ocurre cuando el producto iónico excede el producto de solubilidad, por reacciones hetero y homogéneas que tienen lugar en el sustrato y en la solución, respectivamente [29]; el depósito ocurre incluso a baja temperatura y en tiempos cortos.

Esta técnica también permite un control sobre las propiedades de las películas depositadas. Las condiciones de preparación, tales como las fuentes de iones metálicos,

concentración de iones metálicos, fuentes y concentración de iones del compuesto, el pH de la solución resultante, tiempo y temperatura de depósito, así como también los tratamientos térmicos, como recocido en aire, vacío o diferentes ambientes de gases, afectan las propiedades de los materiales preparados por el método de CBD [30].

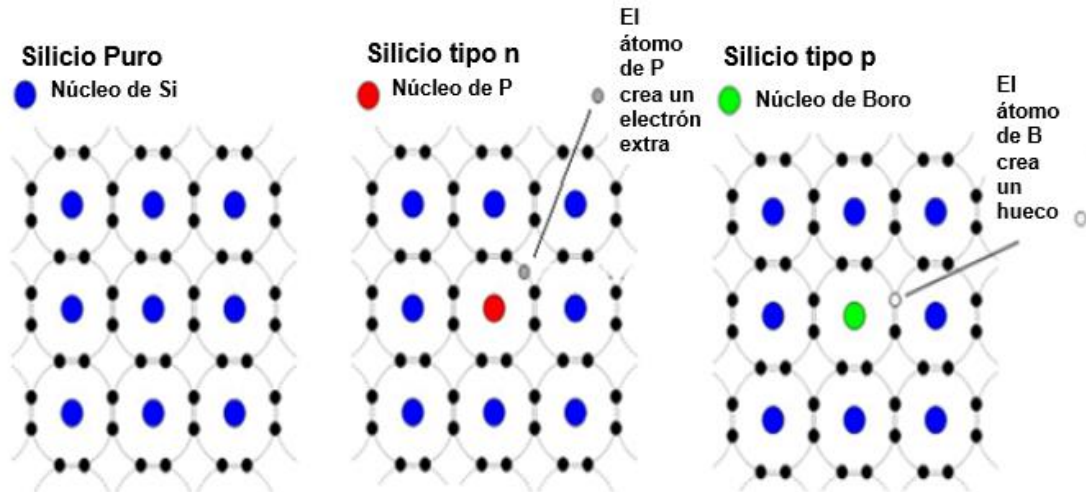
Las películas de CdS resultantes por la técnica de baño químico son policristalinas y toman colores que van desde el amarillo hasta el naranja, estas son películas homogéneas y el texturizado de su superficie depende tanto de las condiciones de depósito como del sustrato [31].

### **1.2.5 Impurificación**

En los semiconductores existe un proceso llamado impurificación, en donde se agregan impurezas a un material semiconductor con el fin de modificar sus propiedades. Éstas impurezas deben de estar uniformemente distribuidas en la red cristalina del material, y deben sustituir lugares atómicos del material base, para así poder influir directamente en las propiedades electrónicas del material. El semiconductor puede ser elemental como el germanio (Ge) o silicio (Si), o un compuesto como el óxido de zinc (ZnO), sulfuro de cadmio (CdS), telurio de cadmio (CdTe), etc.

La Figura 1.3 ilustra la cualidad principal de la impurificación, con átomos de impurezas influyendo en los portadores libres de carga en el semiconductor. Por ejemplo, la nomenclatura de un material impurificado puede ser escrita de la siguiente forma: SnO:In, el cual indica que el material base es SnO, y la impureza es In, que solamente

es óxido de estaño impurificado con indio. Generalmente, se explica la impurificación con materiales elementales (normalmente silicio o germanio), dado que es un ejemplo muy sencillo y práctico para explicar éste fenómeno [32].



**Figura 1.3** *Impurificación en silicio (Si es del grupo IV, con estado de oxidación 4), con fósforo del grupo V para tipo n y boro del grupo III para el tipo p).*

### 1.3 Justificación

Se ha comprobado que los materiales semiconductores binarios con la adición de uno o dos o incluso más elementos adecuados proporcionan una mejor perspectiva y potencial a través de la ingeniería de sus propiedades, lo que resulta en composiciones ternarias, cuaternarias y/o multifase, siendo una de las claves para la modulación de las propiedades ópticas, electrónicas, de transporte, superficie, evolución estructural y otras

características de los materiales para ofrecer la foto-actividad mejorada y esperada en un amplio rango de los espectros infrarrojo y visible [33, 34].

En particular, la incorporación de selenio en películas delgadas de sulfuro de cadmio puede reducir la energía de la banda prohibida, mejorando la absorción y la sensibilidad espectral, favoreciendo la captación de luz en la región visible del espectro solar para su aplicación en celdas solares [35].

Aunque ya existen reportes sobre la obtención del compuesto CdS con incorporación de selenio depositados por baño químico, así como el estudio de sus propiedades físicas y químicas, a la fecha, la composición elemental de las películas de CdS con Se ha sido obtenida por espectroscopia de energía dispersiva (por sus siglas en inglés EDS, Energy Dispersive Spectroscopie) y en este trabajo, la composición elemental de las películas será obtenida por la técnica de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva (por sus siglas en inglés WDXRF, Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence).

La fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva es una técnica de reciente inserción en el análisis de películas y de mayor resolución y sensibilidad, ya que cuenta con aditamentos ópticos para separar las longitudes de onda correspondientes a cada elemento, evitando translapamientos de picos que se dan con el sistema de energía dispersiva, logrando una mejor identificación y cuantificación elemental.

Además, se percató de que no existen muchos trabajos reportados sobre el estudio de la fotoluminiscencia de películas delgadas de CdS con Se, en un artículo se encontraron reportadas las señales de fotoluminiscencia con mucho ruido [36]. Por lo

que, otra aportación de este trabajo es la de realizar la caracterización óptica con la técnica de fotoluminiscencia y el análisis de las emisiones resultantes.

## **1.4 Hipótesis**

La incorporación de Se en la red cristalina del CdS modificará las propiedades físicas, químicas y ópticas del material que podrán ser evaluadas por mediciones de fluorescencia de rayos X, difracción de rayos X, transmitancia óptica y fotoluminiscencia.

## **1.5 Objetivo general**

Investigar las propiedades ópticas, estructurales y composicionales de películas de CdS con diferente concentración de Se, depositadas por la técnica de baño químico sobre sustratos de vidrio.

## **1.6 Objetivos particulares**

1. Comprender el principio físico de las técnicas y equipos empleados en la caracterización de las películas.
2. Adecuar las muestras para su medición conforme a las técnicas de caracterización.

3. Comprobar la incorporación y la variación del contenido de Se en las películas de CdS, así como, cuantificar la concentración de sus elementos, utilizando fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva.
4. Obtener el ancho de la banda prohibida y el espesor de las películas, en función de la concentración de selenio, mediante transmitancia.
5. Determinar las fases cristalinas, el parámetro de red y el tamaño de cristal de las películas por difracción de rayos X, para estudiar la evolución estructural en relación al contenido de Se.
6. Obtener la fotoluminiscencia de las películas para estudiar el origen de las bandas de emisión y su evolución con el contenido de Se.
7. Correlacionar los resultados de las técnicas de caracterización para analizar el efecto de la incorporación de diferentes concentraciones de Se en las propiedades de las películas.

## 1.7 Contenido de la tesis

En este trabajo de tesis se presentan cuatro capítulos organizados de la siguiente manera:

El primer capítulo corresponde a la introducción, donde se expone todo lo relacionado a la importancia y actualidad del tema, incluyendo las propiedades del CdS, las técnicas con las que se han depositado las películas delgadas de dicho material y

sus aplicaciones en las celdas solares. Además, se presenta la justificación, hipótesis y objetivos del trabajo de tesis.

En el segundo capítulo, se presentan los principios fundamentales de las técnicas empleadas en la caracterización de las películas de CdS con Se, tales como fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), transmitancia óptica y fotoluminiscencia (FL).

El capítulo tres se enfoca en la adecuación experimental de las muestras para su medición y en las características de los sistemas de caracterización, así como también en las principales condiciones de medición.

En el cuarto capítulo, se analizan, correlacionan y discuten los resultados de la composición, la microestructura y las propiedades ópticas de las películas de CdS en función del contenido de selenio.

Finalmente, se presentan las conclusiones del trabajo.

## CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las diferentes técnicas de caracterización a las que se sometieron las películas delgadas de CdS, son las siguientes:

- a) Fluorescencia de rayos X (FRX)
- b) Difracción de rayos X (DRX)
- c) Transmitancia
- d) Fotoluminiscencia (FL)

Para comprender las técnicas de FRX y DRX, es necesario iniciar con la teoría de rayos X, así como con sus propiedades y generación.

En el año de 1895 el ingeniero mecánico y físico alemán Wilhelm Conrad descubrió los rayos X, los denominó así debido a que desconocía su procedencia, demostró su efecto con una imagen sobre una placa fotográfica mientras realizaba experimentos con los llamados tubos de Crookes y la bobina de Ruhmkorff.

Los rayos X se definen como ondas electromagnéticas energéticas de onda corta (0.01 a 12 nm) que son capaces de penetrar muchas sustancias sólidas. Estos presentan propiedades tanto de ondas como de partículas.

Los rayos X son capaces de causar fluorescencia en ciertas sustancias, pueden atravesar fácilmente cuerpos en función de la densidad de los mismos, no tienen masa

ni peso y son invisibles, viajan a la velocidad de la luz con longitudes de onda cortas y frecuencias altas, no tienen carga y pueden producir interferencia y patrones de difracción.

Existen diferentes formas de generar los rayos X, la más común es mediante un tubo de rayos X. La Figura 2.1 muestra el diagrama de un tubo de rayos X, éste es un dispositivo electrónico dentro del cual, los rayos X se producen dirigiendo una corriente de electrones a gran velocidad contra un blanco de metal. Al chocar contra los átomos del blanco, los electrones se detienen bruscamente, transformándose la mayor parte de su energía en calor, pero una pequeña porción (1% aproximadamente) es transformada en rayos X.

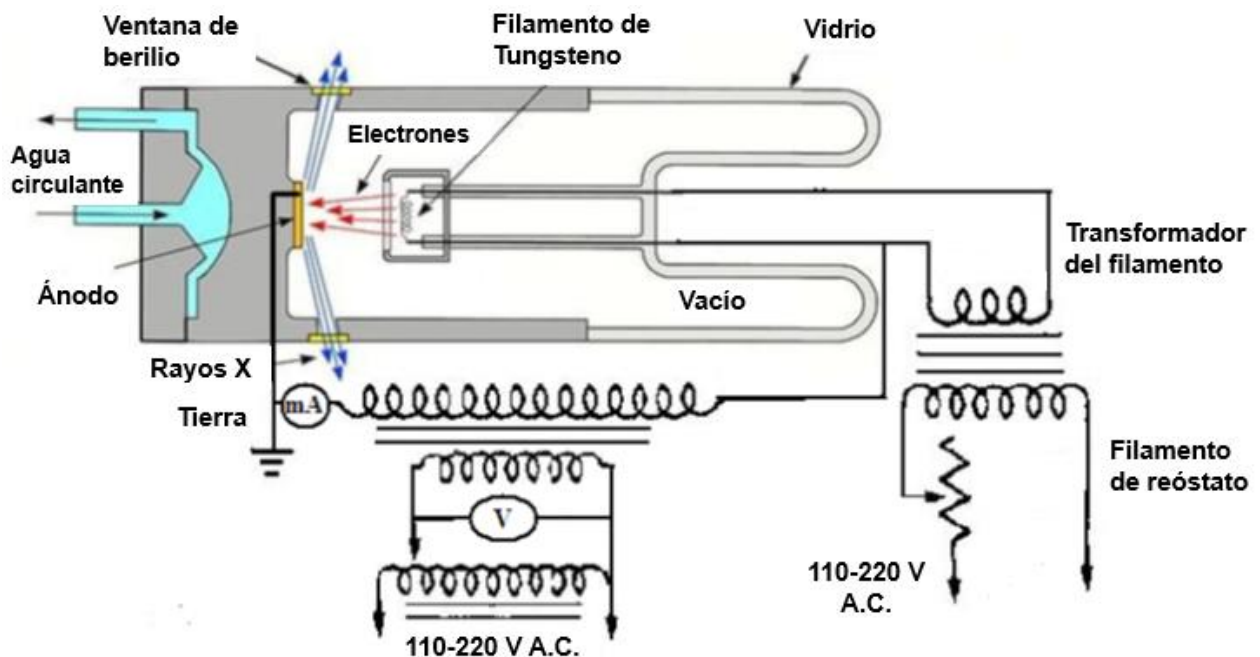


Figura 2.1 Esquema de un tubo de rayos X.

Un tubo de rayos X consiste en un recipiente de cristal sellado, dentro del cual se ha hecho vacío, y que contiene dos partes principales: el ánodo y el cátodo. Se encuentra dentro de una estructura de protección que lo hace inaccesible.

El ánodo es el lado positivo del tubo de rayos X, el cual es un conductor eléctrico que proporciona soporte mecánico al blanco, este debe ser un buen conductor térmico, ya que cuando los electrones chocan con el ánodo, más del 99% de su energía cinética se convierte en calor, que debe ser eliminado rápidamente antes de que pueda fundir el ánodo. El cobre es el material más utilizado en el ánodo. Existen dos tipos: estacionarios y rotatorios.

El blanco es una porción del ánodo en el cual los electrones emitidos desde el cátodo chocan para generar los rayos X, generalmente es de tungsteno debido a que tiene un punto de fusión muy alto que le permite resistir el calor al que se le somete. La pequeña zona en el blanco donde chocan los electrones se llama punto focal.

El cátodo consiste de un filamento de tungsteno enrollado en forma de espiral que, al ser calentado a través de una alta corriente eléctrica, emite electrones. Estos electrones son acelerados, debido a una diferencia de potencial aplicada entre el cátodo y el ánodo, comportándose, así como fuente de electrones.

Cuando se aplica un potencial muy alto a estos dos componentes del tubo de rayos X, el cátodo y el ánodo, los electrones producidos son atraídos hacia el ánodo de tal manera que chocan contra el punto focal con una fuerza tremenda. Cuanto más alto es el voltaje, mayor es la velocidad de estos electrones.

El impacto de los electrones genera calor y rayos X. Sólo una pequeña parte (aproximadamente 1%) de la energía resultante del impacto es emitido desde el punto focal en forma de rayos X. La mayor parte de la energía se disipa en forma de calor. Este calor debe eliminarse del punto focal, utilizando un sistema de enfriamiento por agua. Si no fuera así, el metal se fundiría y se destruiría el tubo.

El tubo de rayos X, siempre está montado en una carcasa protectora, formada de plomo la cual proporciona también un soporte mecánico al tubo de rayos X. Cuando se producen, los rayos X son emitidos con la misma intensidad en todas las direcciones, pero se pueden emplear los emitidos a través de una sección especial del tubo de rayos X, llamada ventana, la cual está hecha de berilio [37].

A continuación, se describirán las diferentes técnicas de caracterización.

## **2.1 Fluorescencia de rayos X**

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica de espectroscopía, con este método analítico se puede determinar la composición elemental de diferentes tipos de muestras, ya sean sólidos, líquidos o polvos, por medio de la detección de la emisión fluorescente o secundaria de rayos X, proporcionando así su información cualitativa, donde se identifican los elementos y cuantitativa, es decir, la medición de la concentración de dichos elementos.

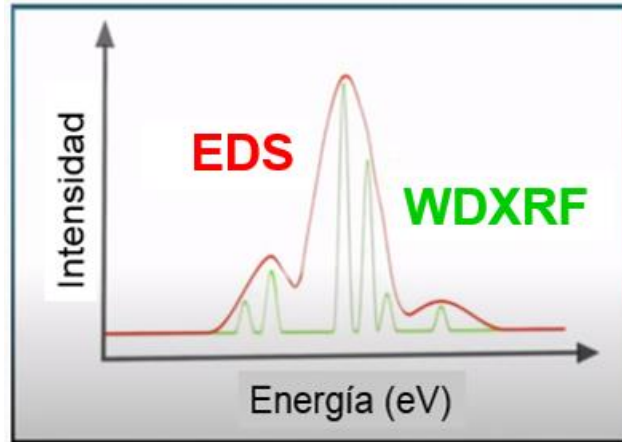
La base de la espectrometría de fluorescencia de rayos X es la interacción de fotones de rayos X (de una fuente de excitación) con los átomos de los elementos encontrados en la muestra. Cuando estos fotones de excitación interactúan con los átomos de la muestra, causan la expulsión de los electrones de capas internas del átomo.

Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes y la diferencia energética resultante de estas transiciones se disipa en forma de fotones de rayos X, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados y, una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

Debido a que las energías de los orbitales electrónicos son una función del número atómico, la energía de los rayos X es característica de cada elemento.

Existen dos tipos diferentes de sistemas de espectroscopía de fluorescencia, que se diferencian principalmente por el sistema de detección, éstos son, los sistemas de dispersión de energía (EDS) y los sistemas de dispersión por longitud de onda (WDXFR).

En este trabajo se empleó el equipo de dispersión por longitud de onda, el cual tiene ventajas en comparación a los de sistemas de dispersión de energía, la principal es que proporciona una mejor resolución de los picos característicos, mientras que con energía dispersiva las señales se traslapan y dificultan la identificación de los elementos, así como se observa en la Figura 2.2.



**Figura 2.2 Diferencia en la resolución de EDS y WDXRF.**

El espectrómetro de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva cuenta con un tubo de rayos X cuya energía permite excitar los electrones de un gran número de elementos, cuando se hace incidir sobre una muestra, ésta emite una señal de fluorescencia de rayos X específica de cada elemento, como una “huella dactilar” y cuya intensidad permite determinar la concentración elemental.

## **2.2 Difracción de rayos X (DRX)**

Las propiedades estructurales de las muestras se estudiarán utilizando difracción de rayos X, la cual es una técnica de caracterización no destructiva que interactúa con el espaciamiento entre los planos de los cristales para poder analizarlos.

El análisis está dirigido a identificar los efectos sobre la estructura de las muestras por la incorporación de selenio. Los resultados proporcionan conocimiento de las fases cristalinas presentes, el parámetro de red, además ayudan a determinar las tensiones internas, el tamaño de cristal y la calidad cristalina en el material policristalino obtenido, que es fundamental en la fabricación de dispositivos.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con un material cristalino. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte del material y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Para poderle dar sustento a la difracción de rayos X, se encuentra la Ley de Bragg, la cual plantea que para que exista difracción debe de haber una interferencia constructiva, la cual se presenta cuando la diferencia de la longitud de la trayectoria de rayos X incidentes sobre planos paralelos es igual a un múltiplo de su longitud de onda, está dada por [38]:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \qquad \text{Ecuación (2.1)}$$

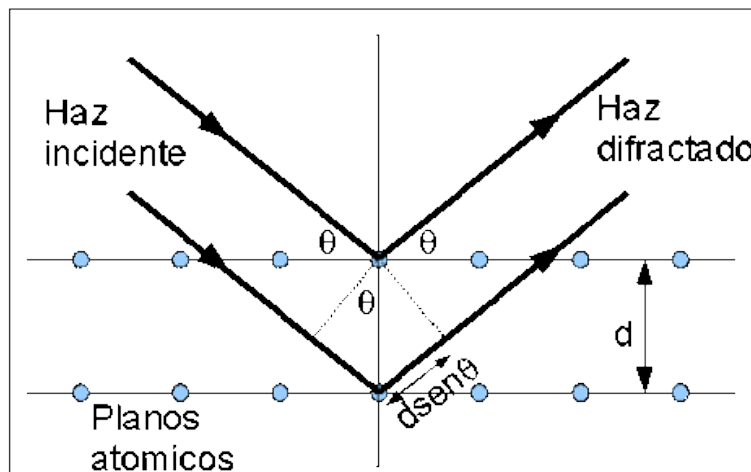
Siendo  $n$  un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de Bragg.

La difracción de rayos X se da cuando un haz de rayos X de cierta longitud de onda, llamados rayos X incidentes, interactúan con los átomos de algún material cristalino que se encuentran en el primer plano, estos rayos serán dispersados, o sea,

serán los rayos difractados. El mismo proceso pasará para el segundo plano, así como para los planos consecuentes.

Para que ocurra la difracción de rayos X, debe de existir una interferencia constructiva, es decir, que el pico máximo de la onda del primer plano debe de coincidir con la misma altura que la de la onda del segundo plano, por lo que se encontrarán en fase siendo la onda resultante la suma de esas dos ondas.

Para que las ondas se encuentren en fase, los rayos X incidentes formarán un ángulo con el plano, el cual debe ser el mismo ángulo que se forma con los rayos dispersados y el plano. En la Figura 2.3 se muestra de forma esquemática la difracción de rayos X en un cristal.



**Figura 2.3 Difracción de rayos X debido a un cristal.**

Para un material con estructura cristalina hexagonal, la distancia interplanar tiene la siguiente relación [39]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Ecuación (2.2)}$$

Siendo  $d$  la distancia interplanar de la estructura,  $a$  y  $c$  son los parámetros de red y  $h$ ,  $k$  y  $l$  los índices de Miller de la reflexión observada.

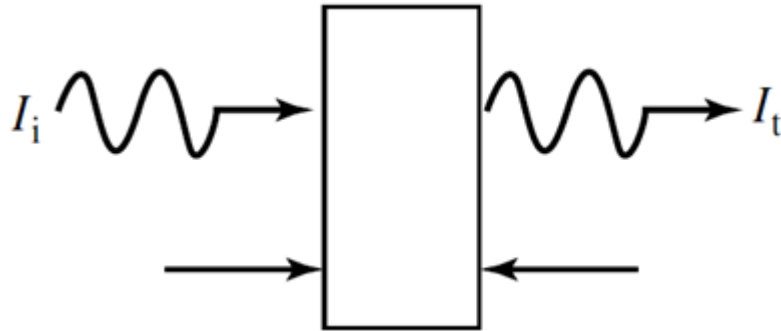
Mientras que, para un material con estructura cristalina cúbica, la distancia interplanar está dada por [39]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Ecuación (2.3)}$$

En donde  $d$  es la distancia interplanar de la estructura,  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller del plano y  $a$  es el parámetro de red de la estructura cristalina cúbica.

## 2.3 Transmitancia

La técnica de transmitancia, es una de las más importantes a la hora de analizar las propiedades ópticas de películas semiconductoras. La transmitancia se refiere a la cantidad de luz que logra pasar a través de un cuerpo translúcido en una determinada longitud de onda en un determinado tiempo, es la relación entre la luz que sale de la muestra y la luz incidente, así como se ilustra en la Figura 2.4.



**Figura 2.4 Medición esquemática de transmitancia.**

Una manera adecuada de calcular el ancho de banda prohibida en un material semiconductor es la medición de su transmitancia y su correspondiente absorción óptica. La absorción es la forma en la que la materia adquiere energía de los fotones que inciden en ella.

En la región infrarroja, la absorción se debe a la energía vibratoria o rotatoria de los enlaces entre los átomos del material. En la región visible y ultravioleta la absorción es debida a los cambios de las energías de los electrones del átomo, las cuales se llevan a cabo en los electrones externos, ya que son los menos ligados al núcleo.

En un material semiconductor la absorción se debe a que los electrones absorben energía de los fotones y realizan transiciones banda-banda y entre niveles localizados en la banda prohibida.

Para la medición de transmitancia, se incide un haz de luz monocromática sobre la muestra y se varía la longitud de onda, mientras la intensidad de la luz transmitida es detectada en la parte posterior de la muestra. Cuando la energía de los fotones es más

alta que la energía de la banda prohibida del material, la luz es absorbida efectivamente debido al proceso de foto-excitación de electrones.

Las relaciones entre el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) y la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) para las transiciones permitidas están dadas por las expresiones [40]:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g^d)^{1/2} \quad \text{Transiciones directas} \quad \text{Ecuación (2.4)}$$

$$\alpha h\nu = C_2(h\nu - E_g^i)^2 \quad \text{Transiciones indirectas} \quad \text{Ecuación (2.5)}$$

donde  $C_1 [cm^{-1} \cdot eV^{1/2}]$  y  $C_2 [(cm \cdot eV)^{-1}]$  son constantes,  $E_g^d$  y  $E_g^i$  son los anchos de banda prohibida directa e indirecta permitidas.

Al graficar el cuadrado del coeficiente de absorción como una función de la energía del fotón, se identifica la excitación inter-banda y se manifiesta como un borde de absorción con lo cual se puede determinar la energía de la banda prohibida de la intercepción del borde de absorción y la línea base.

## 2.4 Fotoluminiscencia (FL)

La fotoluminiscencia es una técnica no destructiva que consiste en hacer incidir un haz de luz monocromático sobre una muestra, así los átomos emitirán radiación electromagnética en la zona óptica del espectro electromagnético (región visible,

ultravioleta e infrarrojo), los fotones de la fuente deben ser lo suficientemente energéticas para causar excitación por fotoluminiscencia, todo esto sin que aumente la temperatura.

Las mediciones de fotoluminiscencia se emplean constantemente para determinar el valor del ancho de banda prohibida, las transiciones ópticas en semiconductores.

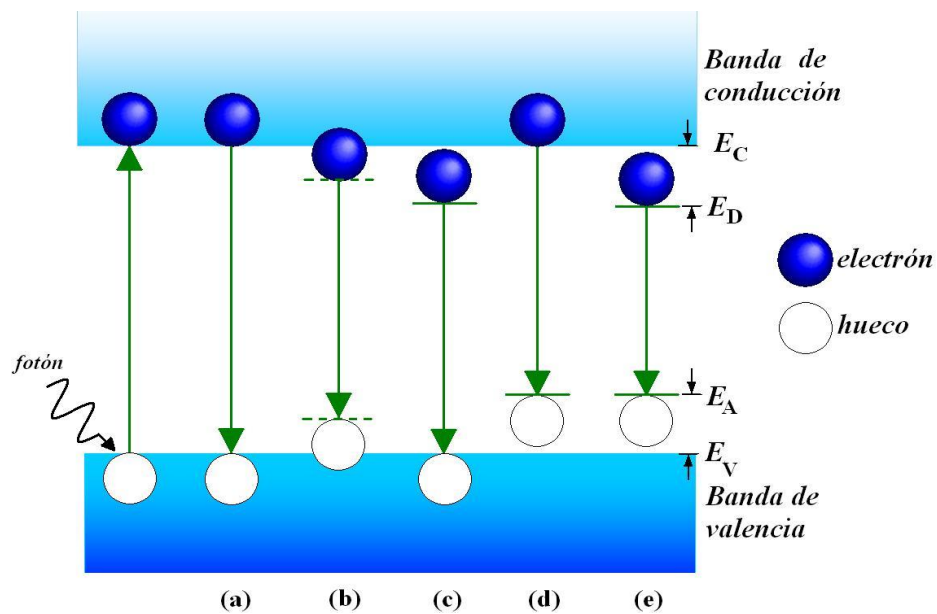
Los electrones en las moléculas de alguna muestra se encuentran en su estado de mínima energía llamado estado basal, estos electrones pueden ser excitados y éstos a su vez pueden pasar a formar parte de un nivel energético superior que al que se encontraban en un principio. Después de un tiempo, los electrones vuelven a su estado fundamental y cuando lo hacen, estos desprenden una energía, o sea, luz.

En la caracterización por fotoluminiscencia, una fuente de excitación fotónica por lo regular un láser se hace incidir sobre una muestra del material. Si la energía de los fotones es mayor que la energía de la banda prohibida del material, los fotones son absorbidos debido a que ocurre el proceso de foto-excitación, en el cual la energía de los electrones en el material se eleva a niveles permitidos en la banda de conducción.

Estos electrones excitados provocan la creación de huecos en la banda de valencia y pueden formarse pares electrón-hueco, o pueden producirse diversos procesos de recombinación. Cuando estos pares se recombinan, es decir que los electrones regresan a sus estados de equilibrio, estos liberan energía emitiendo fotones (proceso radiativo) o de alguna otra forma (proceso no radiativo).

En el caso de la recombinación con emisión de fotones, se puede obtener el espectro de FL, la recombinación radiativa de electrones se puede realizar entre la banda de conducción ( $E_C$ ) y la banda de valencia ( $E_V$ ) tal como se muestra en la Figura 2.5 (a)

y también se puede dar involucrando niveles de excitones ( $E_x$ ), Figura 2.5 (b) o niveles aceptores ( $E_A$ ), Figura 2.5 (c) o donadores ( $E_D$ ), Figura 2.5 (d) producidos por impurezas y defectos puntuales. Por lo tanto, la energía de los fotones emitidos es la diferencia entre el nivel inicial y final del electrón. La cantidad de fotones (intensidad de la señal) está asociada a la contribución relativa de los procesos radiativos.



**Figura 2.5 Recombinaciones (a) banda-banda, (b) excitón libre, (c) donador-hueco, (d) electrón aceptor, (e) donador-aceptor.**

## **CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL**

Antes de desarrollar la caracterización de las películas, se debe mencionar que las películas fueron previamente depositadas por otro integrante del grupo de investigación. Por lo que, el trabajo de tesis inicia con la preparación de muestras para su caracterización.

La preparación de las muestras inicia con el corte de las películas delgadas a un tamaño adecuado para que sean montadas en los portamuestras disponibles para su medición y posteriormente se realiza la limpieza de las mismas.

El desarrollo experimental del presente trabajo, fue realizado en los laboratorios del Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

### **3.1 Corte y limpieza de películas**

Se cuenta con una serie de siete películas delgadas de sulfuro de cadmio depositadas por baño químico, dichas muestras están etiquetadas de acuerdo a los

diferentes volúmenes del precursor de selenio. Teniendo así CdS-0, CdS-5, CdS-10, CdS-15, CdS-20, CdS-25 y CdS-30, tal como se muestra en la Figura 3.1.

Los números 0, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 indican los mililitros usados del precursor de selenio en la solución de depósito.



**Figura 3.1 Serie de películas delgadas de CdS.**

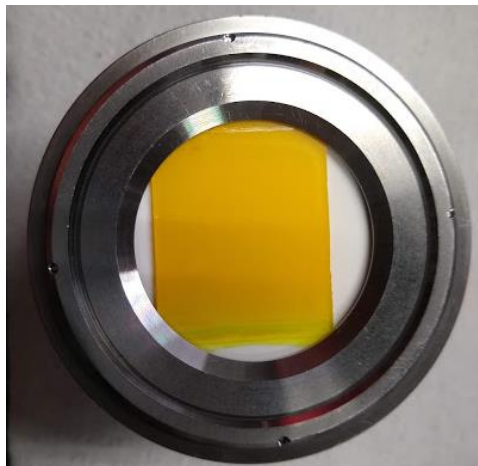
El proceso de preparación de muestras, inicia con el corte de las películas a un tamaño adecuado para que estas puedan ser colocadas en los portamuestras que se tienen disponibles de acuerdo a cada técnica de caracterización, en especial para la técnica de fluorescencia de rayos X.

El corte de las películas se realizó con una punta de carburo de tungsteno, así como se muestra en la Figura 3.2.



**Figura 3.2 Corte de películas.**

En la Figura 3.3, se ilustra cómo quedó el corte de las películas para poder realizar las mediciones de FRX ya que el tamaño de la copa donde se deposita la muestra es más pequeño que la muestra, estas copas tienen una dimensión de 34 mm de diámetro.



**Figura 3.3 Corte adecuado de películas para su montaje en las copas empleadas en la caracterización de FRX.**

Continuando con el proceso, se procede con la limpieza de las películas delgadas utilizando un hisopo de algodón, como se puede observar en la Figura 3.4, cuidando de no desprender material de las películas y de no dejar residuos del algodón sobre ellas.



**Figura 3.4 Limpieza de películas delgadas.**

## **3.2 Caracterización**

### **3.2.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)**

Los análisis elementales se realizaron mediante el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en el rango de sodio (Na) a uranio (U), en un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva de 1KW, es de la marca BRUKER, modelo S8 TIGER, el cual se puede observar en la Figura 3.5, este está equipado con un detector de centelleo (para elementos pesados) y otro de gas (para

elementos livianos), cuenta con tubo de rayos X de rodio (Rh) y un goniómetro de alta precisión para ángulos theta y 2 theta.



**Figura 3.5 Espectrómetro de fluorescencia S8 TIGER.**

A continuación, se describe la obtención del espectro de fluorescencia de rayos X a partir del funcionamiento de los componentes del espectrómetro, mostrados en la Figura 3.6.

Primero, el haz de rayos X de excitación (proveniente del tubo de rayos X) pasa a través de un filtro de haz primario para reducir señales parásitas y el ruido de fondo.

Posteriormente, el haz filtrado incide sobre la muestra y provoca su radiación característica. Así, la fluorescencia de rayos X emitida por la muestra se limita a través de una máscara, para asegurar que solo pase la radiación proveniente de la muestra, evitando la radiación de otros elementos, como la del tubo de rayos X.

Los haces de rayos X pasarán por una esclusa de vacío, para que la trayectoria de los rayos X secundarios no tengan impurezas, asegurando que no haya partículas de otros átomos que no corresponden a los de la muestra.

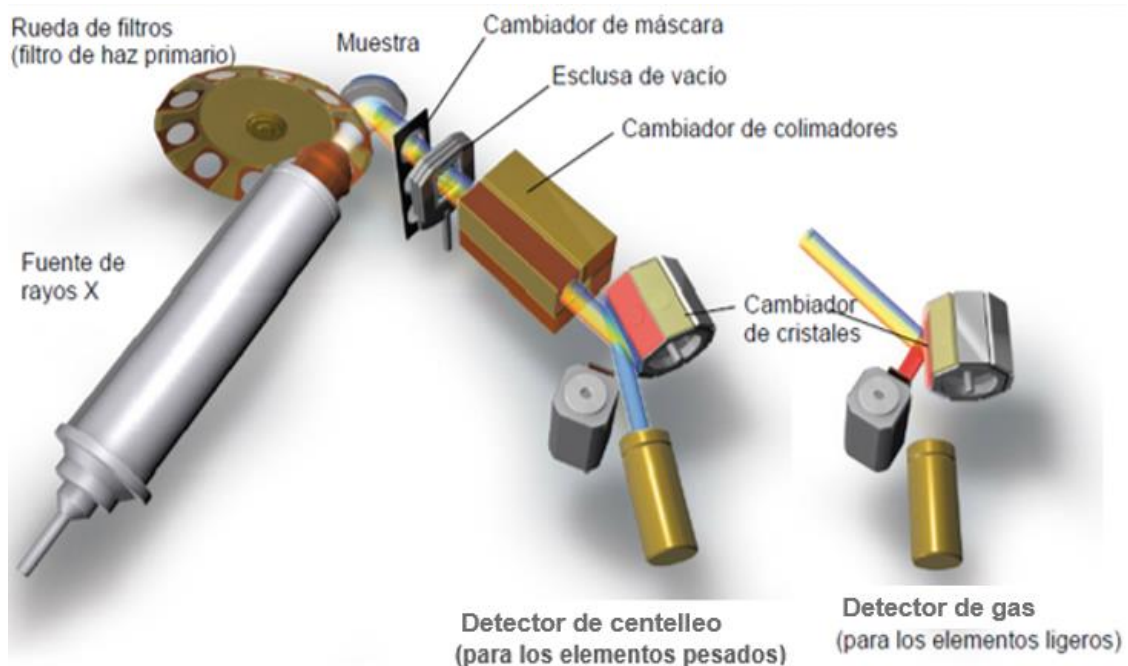
Después, los haces de rayos X pasarán a través de colimadores, que son un conjunto de placas metálicas paralelas muy finas las cuales seleccionarán a los haces paralelos para que estos incidan sobre cristales analizadores.

Los cristales analizadores son de origen orgánico y basados en multicapas. En función de la distancia interplanar del cristal y según la ley de Bragg, el haz difracta en ciertos ángulos separando las longitudes de onda de la fluorescencia emitida.

La radiación del cristal analizador es captada por uno de los dos detectores, de los cuales, uno está optimizado para la radiación de elementos ligeros (detector de gas) y el otro para la radiación de elementos pesados (detector de centelleo).

Para reducir más el ruido de fondo, los dos detectores están equipados con rendijas de Soller, las cuales son un conjunto de láminas metálicas paralelas que absorben una parte del haz de rayos X dispersado y no emiten fluorescencia en el rango de energía de interés, reduciendo la divergencia del haz en su salida [41].

Los detectores se encuentran montados en un goniómetro 2-theta y la muestra en un goniómetro theta.



**Figura 3.6 Representación del arreglo experimental de un espectrómetro de FRX.**

Para la medida, el detector se mueve haciendo un barrido en ángulo. La posición del ángulo de interferencia se determina por la ley de Bragg. Eso significa que la posición 2-theta de un pico depende de la distancia interplanar del cristal analizador y de la longitud de onda característica del elemento a analizar.

Dado que todos los elementos se miden uno después del otro, el equipo también es llamado, espectrómetro de rayos X secuencial. La trayectoria del haz, está ubicada en una caja de protección contra los rayos X para proteger a los usuarios contra la

radiación. Un circuito de seguridad controla que los rayos X se produzcan solamente si la cámara del espectrómetro está cerrada y la cubierta protectora está instalada.

La intensidad de los rayos X producidos a una energía dada proporcionan una medida de la cantidad del elemento presente. Los rayos X se detectan con un material semiconductor. La radiación al pasar al detector produce un pulso de corriente eléctrica; cuanto más intensa es la radiación, mayor es el pulso de corriente eléctrica.

Los pulsos eléctricos se miden y se cuentan con la electrónica adecuada. Estos analizadores electrónicos procesan aún más las señales y muestran el espectro de energía de rayos X (intensidad de rayos X versus energía) en una computadora.

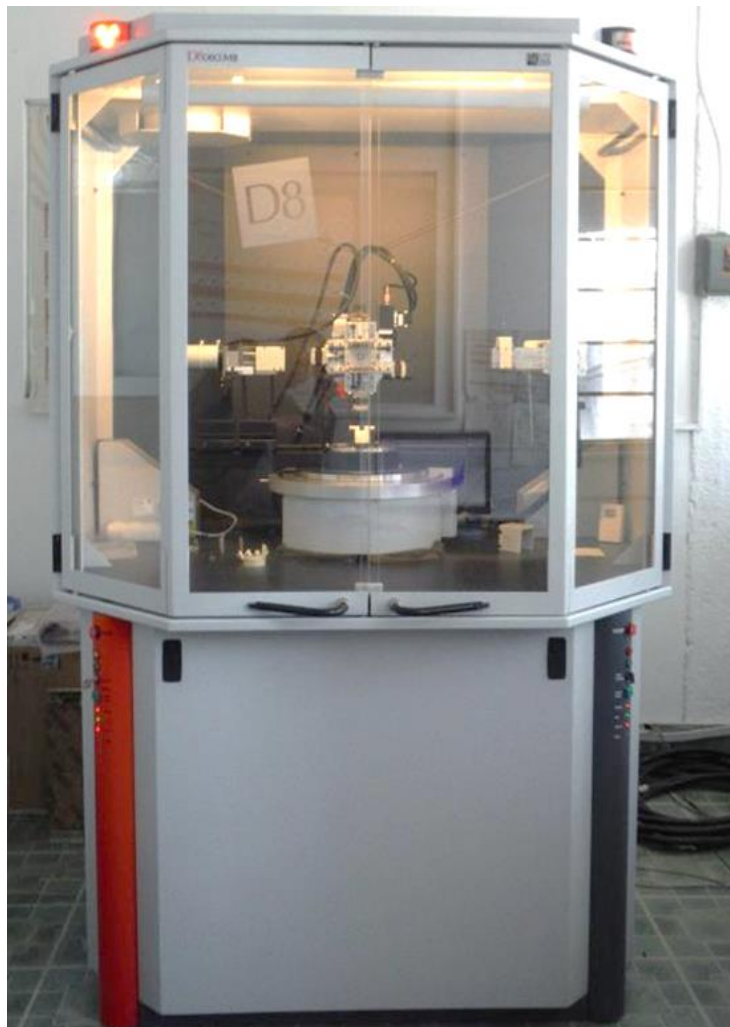
El software de la computadora determina la energía e intensidad de los picos de rayos X característicos y luego calcula las concentraciones elementales en comparación con parámetros de calibración. El espectrómetro de rayos X es enteramente automático, es decir el manejo del sistema y la realización del análisis requieren un mínimo de interacción por parte del usuario.

Las intensidades medidas se utilizan para determinar las concentraciones elementales.

### ***3.2.2 Difracción de rayos X (DRX)***

La medición de difracción de rayos X se realizó en un difractómetro de la marca BRUKER, modelo D8 DISCOVER, mostrado en la Figura 3.7, con geometría de haces

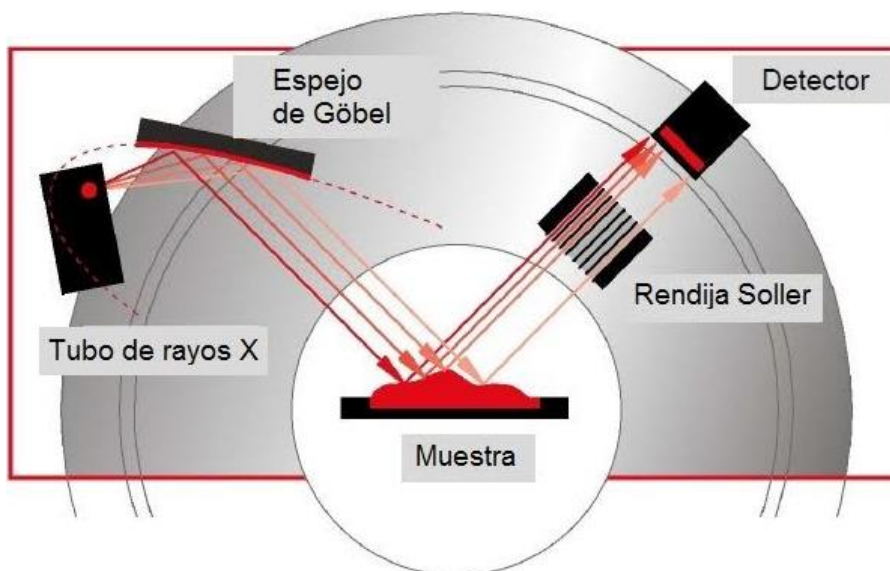
paralelos con espejo de Göbel, está equipado con un goniómetro en configuración horizontal  $\theta$ - $2\theta$ , un detector de centelleo tipo puntal y con tubo de rayos X de Cu (radiación correspondiente a la  $\text{CuK}\alpha_1=1.54059 \text{ \AA}$ ), opera a 40 kV (voltaje aplicado entre el ánodo y el cátodo del tubo de rayos X), 40 mA (corriente aplicada al cátodo) y disipa una potencia de 1.6 kW. La colección de datos se realizó en el rango  $2\theta$  de 15 a  $80^\circ$ , con un incremento de  $0.02^\circ$  y un tiempo de 1.2 s/paso.



**Figura 3.7 Difractómetro de rayos X D8 DISCOVER.**

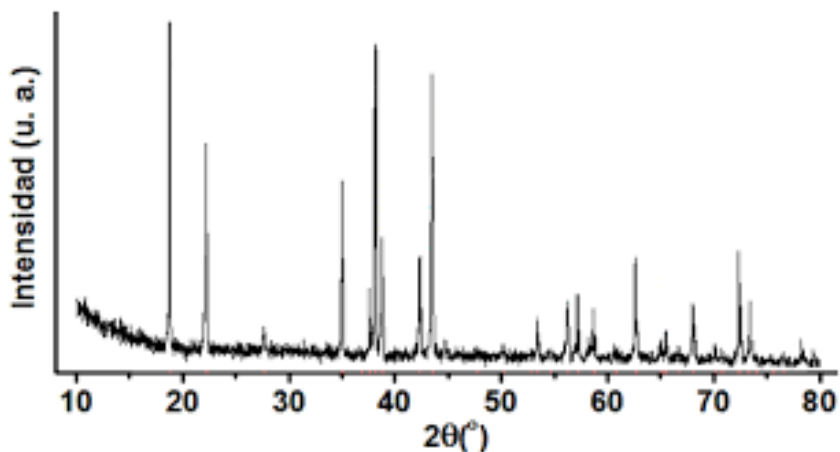
En la Figura 3.8 se presenta la configuración experimental del equipo de difracción de rayos X, que consta de un tubo de rayos X, el cual genera y emite los rayos X. El espejo de Göbel que es un elemento óptico especial que sirve para filtrar y acondicionar los rayos X. Su función principal es monocromatizar la emisión generada en el tubo de rayos X, permitiendo solo el paso de la radiación característica  $K\alpha$ , suprimiendo la radiación no deseada como lo es la radiación continua y la característica  $K\beta$ . Además, permite colimar o paralelizar los haces de rayos X emitidos, permitiendo obtener las condiciones adecuadas del haz incidente sobre la muestra.

El detector de rayos X es el elemento que realiza la función de recibir y cuantificar la intensidad de los rayos X que son difractados por la muestra a caracterizar. El detector instalado en el equipo es un detector de centelleo de tipo puntual hecho a base de yoduro de sodio (NaI). Su función básica es convertir cada fotón que recibe en pulsos eléctricos que son considerados como cuentas (unidades para medir la intensidad de los rayos X) [42].



**Figura 3.8 Representación del arreglo experimental de un difractómetro.**

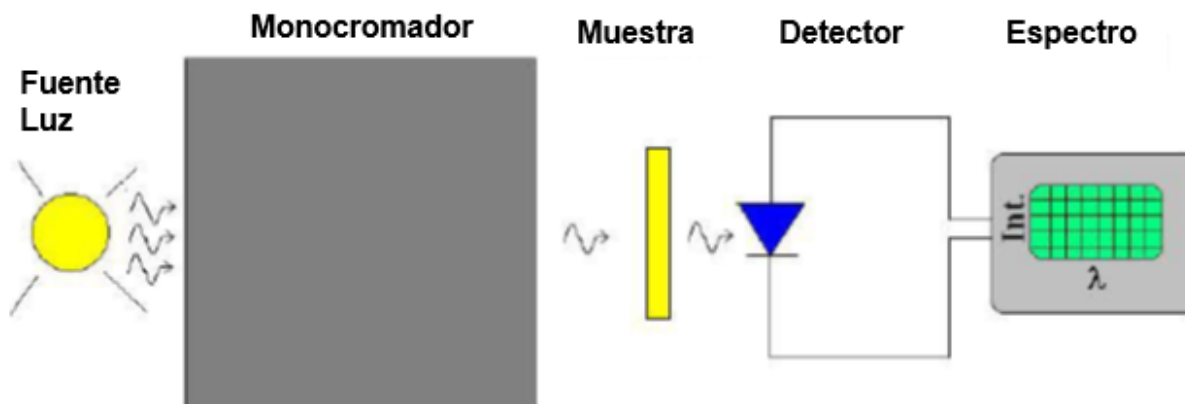
A la representación de la difracción de rayos X se les llama diagrama de difracción, difractograma o patrón de difracción y se grafica la intensidad contra los ángulos de difracción en  $2\theta$ , así como se observa en la Figura 3.9. A partir de ellos se obtiene información de la distancia entre los planos cristalinos del material bajo estudio. La distribución de las intensidades de los picos de difracción junto con los valores de la distancia interplanar son utilizados para determinar la estructura del material investigado.



**Figura 3.9** *Diffractograma de rayos X.*

### **3.2.3 Transmitancia**

El equipo usado para medir la transmitancia de las muestras está ubicado en el laboratorio de fotoluminiscencia del CIDS-ICUAP. Un bosquejo de los elementos que lo componen se muestra en la Figura 3.10.



**Figura 3.10 Esquema utilizado para la medición de la transmitancia en las muestras de CdS con selenio.**

La medición de transmitancia se realizó usando como fuente de luz una lámpara de halógeno con filamento de tungsteno de la marca Stocker & Yale, serie Imagelite de 150 W, la cual es una fuente de luz adecuada para técnicas de espectrometría, ya que proporciona una radiación espectral de banda ancha que va desde el ultravioleta, pasando por el visible hasta el infrarrojo cercano.

La luz de la lámpara se hace pasar por un monocromador de medio metro marca Sciencetech modelo 9040, el cual actúa como un filtro de la luz sintonizable, permitiendo el paso de solo un pequeño rango del espectro electromagnético ( $\Delta\lambda$ ) de la luz que incide por su entrada y trasmite a su salida como un haz monocromático [39].

Las principales características del monocromador son: longitud focal de entrada de 500 mm, longitud focal de salida de 550 mm, apertura de 1mm y resolución óptica máxima de 0.03 nm [43].

Este monocromador cuenta con una rejilla de difracción de 600 líneas/mm, la cual consiste en un sustrato pulido (vidrio o película de metal sobre vidrio) grabado con

muchas líneas paralelas equidistantes [44], que produce la difracción de la luz incidente, descomponiéndola en sus diferentes longitudes de onda (colores) y envía un estrecho rango de ellas a la salida del monocromador a través de una angosta ranura. Cuanto más estrecha es la ranura, más reducida es la gama de longitudes de onda que sale del monocromador. Sin embargo, a medida que la ranura se vuelve más estrecha, la cantidad de luz que sale también se reduce. El valor de la longitud de onda de salida del monocromador se modifica cambiando la posición angular de la rejilla de difracción.

Al colocar el monocromador entre la fuente de luz y la muestra, se garantiza que incida en la muestra un haz de luz (monocromático) con un solo valor de longitud de onda. También es posible que un amplio rango de valores de longitudes de onda incida sobre la muestra y posteriormente determinar espectralmente la luz que se haya transmitido a través de la muestra [39].

Así, después de incidir sobre la muestra un haz de luz monocromático, la intensidad de luz transmitida a través de la muestra es determinada por un fotodetector PIN de silicio, el cual es un fotodiodo con estructura fabricada con un material semiconductor intrínseco que separa el material tipo p del tipo n. Éstos tienen la ventaja de tener una buena velocidad de respuesta y una baja corriente de oscuridad [45], por lo cual se usan generalmente para comunicaciones ópticas y para fotometría de alta velocidad.

En esta configuración la magnitud de la señal eléctrica producida por el fotodetector es tan grande que no se requirió del uso de un amplificador, por lo que esta señal proporcional a la intensidad de la luz transmitida por la muestra se envía directamente a la tarjeta de adquisición de datos de una computadora para su registro

en función de la longitud de onda determinada por el monocromador, obteniendo de esta forma el espectro de la luz transmitida, la amplificación de esta señal eléctrica produciría un valor tan grande que saturaría la tarjeta de adquisición de datos de la computadora y no sería posible su registro.

La resolución elegida para registrar el espectro de luz transmitida es de 1 nm, esta debe ser de un valor adecuado para detectar los cambios que pueda presentar la intensidad del espectro medido, en este caso, la resolución seleccionada es de suficiente precisión para notar cambios importantes en un espectro de transmitancia.

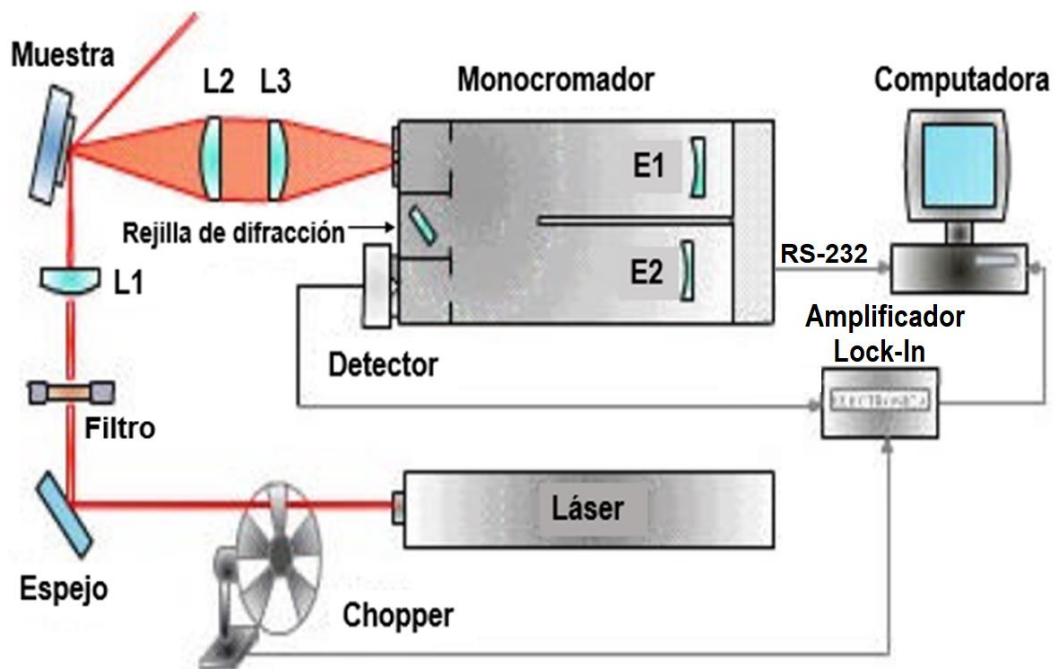
El espectro de transmitancia final se obtiene de dividir para cada longitud de onda (punto a punto) la intensidad del espectro de luz transmitida por la muestra entre la intensidad del espectro de luz incidente emitido por la lámpara de halógeno. La transmitancia se puede calcular de forma porcentual si se multiplica por cien la relación entre la luz transmitida y la luz incidente de la muestra [39].

### **3.2.4 Fotoluminiscencia (FL)**

Las partes esenciales que componen el sistema de fotoluminiscencia utilizado son: fuente de excitación de luz láser (nos proporcionará la energía necesaria para mover los electrones a estados superiores), filtro (evita emisiones secundarias del láser), arreglo de espejos y lente concentrador (dirigirán la luz láser hacia la muestra), porta-muestras, par de lentes de enfoque (enviarán la señal de fotoluminiscencia hacia la entrada del

monocromador), monocromador (selecciona y hace el barrido en longitud de onda de la señal), fotodetector (convierte la luz en señal eléctrica), amplificador lock-in (intensifica la señal y suprime las señales de ruido no síncronas mediante un detector sensible a la fase) [46], finalmente, para registrar y almacenar los datos, se utiliza una computadora.

En la Figura 3.11 se muestra el arreglo experimental de este sistema presente en el laboratorio de fotoluminiscencia del CIDS-ICUAP [47].



**Figura 3.11 Arreglo experimental esquemático de fotoluminiscencia.**

Las señales de FL se generaron por la excitación con un láser UV de 325 nm (3.81 eV) de un láser de gas de Helio-Cadmio (HeCd), el cual emite una potencia de 100 mW y presenta un haz gaussiano en su espectro.

Cabe mencionar que se debe seleccionar una fuente de luz que emita fotones con energía mayor a la energía del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) del material que se desea medir, con el fin excitar a los electrones para que transiten de la banda de valencia a la banda de conducción y, que a su posterior liberación de energía generen fotoluminiscencia. En nuestro caso, el CdS tiene un  $E_g$  de 2.42 eV, por lo que se eligió el láser de HeCd, cuya energía de sus fotones es de 3.81 eV, cumpliendo con la condición mencionada, ya que, si se ocupara otro láser como el HeNe de 633 nm, con una energía de 1.95 eV no se podría generar la fotoluminiscencia en el CdS.

En la Figura 3.11, puede observarse el arreglo de espejos y lentes que dirigirán el haz de luz láser hacia la muestra pasando antes por las ranuras de un cortador de haz llamado “chopper” girando a una frecuencia establecida lo que produce la interrupción del haz y que la luz llegue pulsada con esta frecuencia a la muestra con el propósito de identificar la señal de excitación y solo amplificar las señales generadas con la misma.

La luz proveniente del láser es enfocada sobre la muestra por medio del primer lente (L1) incidiendo sobre ella con un “spot size” de aproximadamente 0.5 mm de diámetro. El lente L1 tiene un diámetro de 7 cm y una longitud focal de 14 cm y está posicionado a 14 cm de la muestra.

La caracterización de fotoluminiscencia se realizó a temperatura ambiente, sin embargo, debido a que la muestra puede calentarse al exponerse al haz concentrado del láser, se midió la temperatura de la muestra, en una región cercana a la zona irradiada, durante y después de la medición, pero no se detectó un aumento de su temperatura. Por lo que, se considera que el calor se disipa de forma rápida en toda la muestra y luego al ambiente, esto favorecido por el aire acondicionado del laboratorio.

La emisión de fotoluminiscencia es colectada por un segundo lente (L2). El lente L2 se coloca de tal forma que pueda colectar la emisión de fotoluminiscencia, este tiene un diámetro de 10 cm y una longitud focal de 25 cm y se encuentra posicionado a 25 cm de la muestra. L2 crea haces paralelos permitiendo que el lente L3 enfoque fácilmente la señal de FL dentro de la apertura del monocromador. L3 tiene un diámetro de 4.5 cm y una longitud focal de 25 cm. Los lentes L2 y L3 están separados aproximadamente por 15 cm.

Es conveniente usar un par de lentes para recolectar y dirigir la señal de FL de la muestra, ya que, aunque se asume que la emisión de FL es desde una fuente puntual localizada a 25 cm del lente L2 este se puede desplazar para muestras de diferente espesor y ajustar el enfoque para recolectar la señal y enviarla al lente L3 como haces paralelos que pueda enfocarse correctamente a la entrada del monocromador. Por ejemplo, la señal de FL de la muestra puede ser afectada por el espesor de la misma o también si la señal se origina desde su profundidad o cerca de su superficie, lo que depende de la muestra. Por lo tanto, tener dos lentes para la recolección de la señal de FL es útil porque sólo L2 necesita ser desplazado para compensar los efectos de diversas muestras.

La señal de fotoluminiscencia se dirige a la entrada del monocromador Sciencetech modelo 9040, el cual está equipado con una rejilla de difracción de 600 líneas/mm, la cual es utilizada para descomponer la luz incidente en sus diferentes longitudes de onda por el efecto de difracción en un rango del espectro de 40-1880 nm.

Después de ser enfocada por el lente L3 la luz entra al monocromador a través de la ranura de entrada y se refleja como haces paralelos en el primer espejo (E1) hacia la

rejilla. La rejilla puede ser girada para que un rango del espectro centrado en una longitud de onda seleccionada ilumine el segundo espejo (E2). Después E2 enfoca la luz proveniente de la rejilla hacia la ranura de salida. Las ranuras controlan la cantidad de luz que entra al monocromador y sale al detector.

A la salida del monocromador la intensidad de la señal de FL se determina por un fotodetector PIN de silicio de marca Sciencetech (UVS-PBS-025/020-H) con una respuesta espectral de 200 a 1100 nm y una responsividad de  $0.6 \times 10^8$  V/W [48], tales unidades se deben a que el fotodetector cuenta con un amplificador de trans-impedancia, el cual permite tomar una señal de corriente y transformarla en una señal de tensión.

Para la lectura del voltaje de la señal de FL se utilizó la técnica convencional lock-in para amplificar las señales en sincronía con la frecuencia del cortador de haz (chopper) y suprimir las señales de ruido fuera de sincronía, lo que mejora la relación señal-ruido.

Un chopper óptico de la marca Thorlabs, modelo MC1000 convierte el haz láser en una serie de pulsos al obstruir su paso por una rueda giratoria con ranuras a una frecuencia de 183 Hz, una señal eléctrica con esta frecuencia es enviada por el controlador del chopper al amplificador lock-in de la marca Thorlabs modelo LIA-100, lo que establece la frecuencia de la señal que va a ser amplificada y la fase de la misma.

El chopper puede ser posicionado en el camino del haz entre la fuente láser y la muestra o después entre la muestra y el monocromador. Colocando el chopper al principio del camino óptico, se evita la amplificación de luz que no haya sido cortada con el chopper.

La parte final del arreglo experimental es el hardware de registro de la señal con la computadora. Como se mencionó, el chopper, el monocromador, el detector y el lock-in trabajan para convertir en una señal eléctrica de corriente directa la emisión de fotoluminiscencia de la muestra. Esta señal de voltaje es adquirida por una tarjeta de adquisición de datos marca National Instruments, modelo USB-6002. La tarjeta recibe los datos y los digitaliza para ser leídos por la computadora.

El software del sistema se elaboró en la plataforma Labview el cual permite controlar el posicionamiento del monocromador de manera sincronizada con la adquisición de los datos, lo que permite generar una gráfica de intensidad contra longitud de onda de fotoluminiscencia que puede ser guardada en un archivo con los datos para su registro y posterior análisis.

Debido a la influencia que tiene la temperatura sobre la fotoluminiscencia en algunos tipos de muestra, esta puede ser colocada sobre un montaje a temperatura ambiente, o en un criostato a baja temperatura [47].

# CAPÍTULO 4. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización realizada a las películas delgadas de sulfuro de cadmio de las mediciones llevadas a cabo con las diferentes técnicas de caracterización.

## 4.1 Fluorescencia de rayos X (FRX)

En la Figura 4.1 se presentan los espectros de fluorescencia de rayos X (FRX) obtenidos para las películas delgadas de CdS con diferente contenido de Se de 0 a 30 ml de volumen vertido en la solución de deposición. Las líneas características  $L\alpha$  y  $L\beta$  del cadmio se pueden observar alrededor de 3.12 y 3.31 keV, respectivamente. Alrededor de 2.30 y 2.46 keV aparecen las líneas características  $K\alpha$  y  $K\beta$  del azufre y alrededor de 1.4 y 11.2 keV están presentes las líneas características  $L\alpha$ ,  $L\beta$  y  $K\alpha$  del selenio. En la imagen insertada en la Figura 4.1 se proporcionan más detalles del cambio de intensidad de Se  $K\alpha$ .

Los elementos Al, Si, K y Ca se registraron en el espectro de FRX porque forman parte del sustrato de vidrio y el espesor de las películas permitió la excitación y emisión de sus líneas características, las líneas de Rh también están presentes debido a que es la radiación de excitación del tubo de rayos X que utiliza el espectrómetro.

Se observa también en la Figura 4.1 una interrupción del espectro, la cual se realizó únicamente para darle mejor resolución a la imagen, ya que en el rango interrumpido no existen picos correspondientes a los elementos de las películas.

La intensidad de la radiación es el número de cuantos de rayos X que se emite o mide por unidad de tiempo. Como unidad de intensidad de la radiación X se utiliza el número de cuantos medido por segundo (cps, "counts per second") o su múltiplo (KCps, "kilocounts per second", 1Kcps=1000 cps) [49].

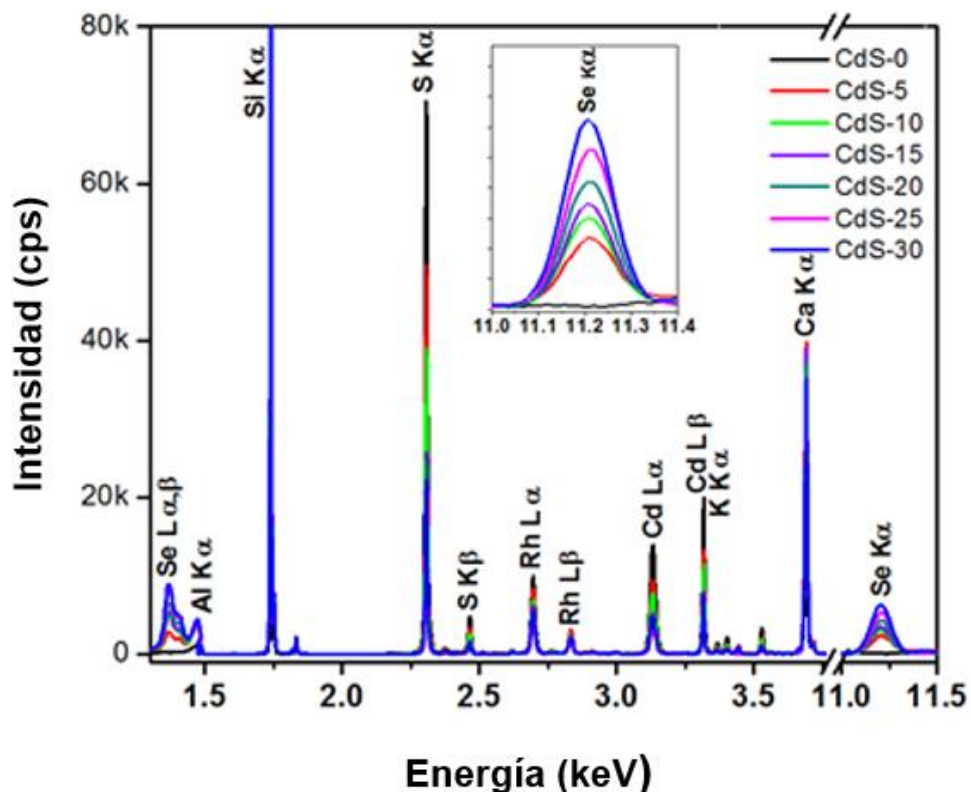
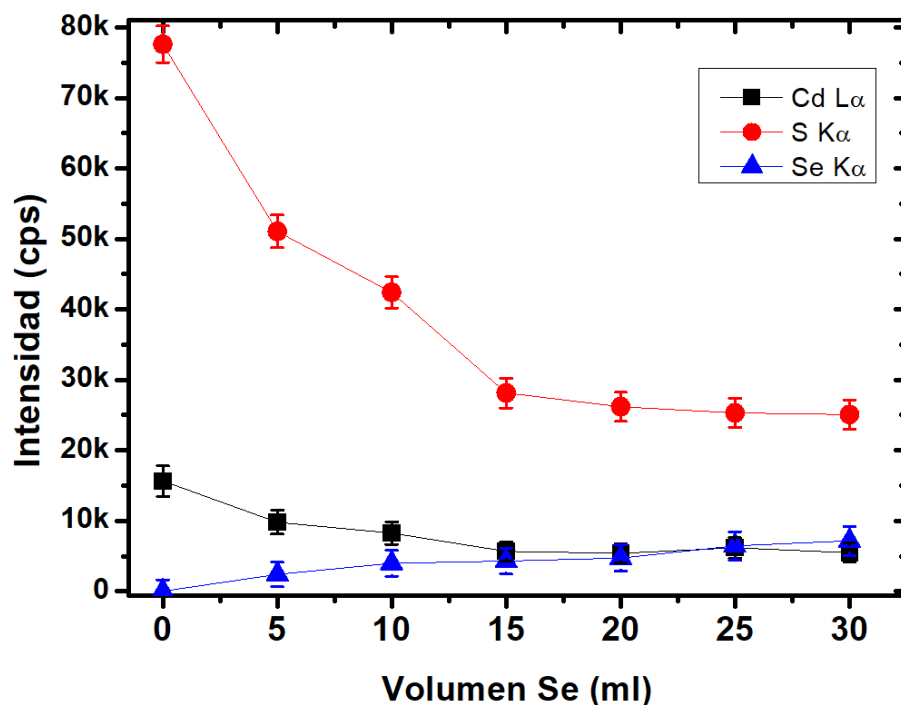


Figura 4.1 Espectros de fluorescencia de rayos X de películas de CdS con diferente contenido de Se.

En la Figura 4.2 se presenta la variación de intensidad de las líneas características de Cd, S y Se, donde se puede observar una disminución en la intensidad de las líneas de cadmio (Cd  $L\alpha$ ,  $L\beta$ ) y azufre (S  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ) conforme el volumen de selenio en la solución aumenta, mientras tanto, aumenta la intensidad de la línea de selenio (Se  $K\alpha$ ).



**Figura 4.2 Variaciones de intensidad de las líneas Cd, S y Se para diferentes volúmenes de Se.**

La reducción de intensidad de las líneas de Cd y S está en concordancia con la tendencia del espesor estimado por transmitancia óptica, (que indica una proporcionalidad inversa respecto al contenido de selenio) ya que la intensidad de una línea característica producida por un elemento en una película delgada es directamente proporcional a su masa [50].

Así, la disminución del espesor de la película con el aumento del volumen de selenio reduce la cantidad de masa que puede producir fluorescencia de rayos X, provocando una menor intensidad de las líneas de Cd y S, que son los elementos principales de las películas.

A pesar de la reducción de intensidad de las líneas de Cd y S, se incrementan las intensidades de las líneas características de Se, lo que indica una mayor incorporación efectiva a la película de este elemento.

De igual modo, la reducción del espesor de la película también se ve afectada por la introducción de átomos de selenio que forman el compuesto CdSe, como lo indica la difracción de rayos X, debido a que éste tiene una densidad mayor que el CdS, lo que provoca una disminución en su volumen y, en consecuencia, su espesor.

Los resultados cuantitativos en composición obtenidos por FRX se presentan en la Figura 4.3, donde solo se consideran los elementos constituyentes de las películas Cd, S y Se, ahí mismo se muestra la disminución en el contenido de cadmio, de 77.8 a 74.6%, y de manera similar el contenido de azufre, del 22.1 al 18.2%, mientras que el contenido de selenio aumenta del 0 al 5.6% al aumentar el volumen de selenio.

Esto indica claramente una sustitución de átomos de azufre (S) por átomos de selenio (Se) en la red de CdS, lo que está de acuerdo con la aparición de cristales de CdSe como se muestra por difracción de rayos X.

La disminución del contenido de cadmio se debe a que ocurre una sustitución de átomos de azufre por átomos de selenio en la subred de azufre, ya que este último tiene un peso atómico mayor, lo que aumenta su fracción y reduce la del cadmio.

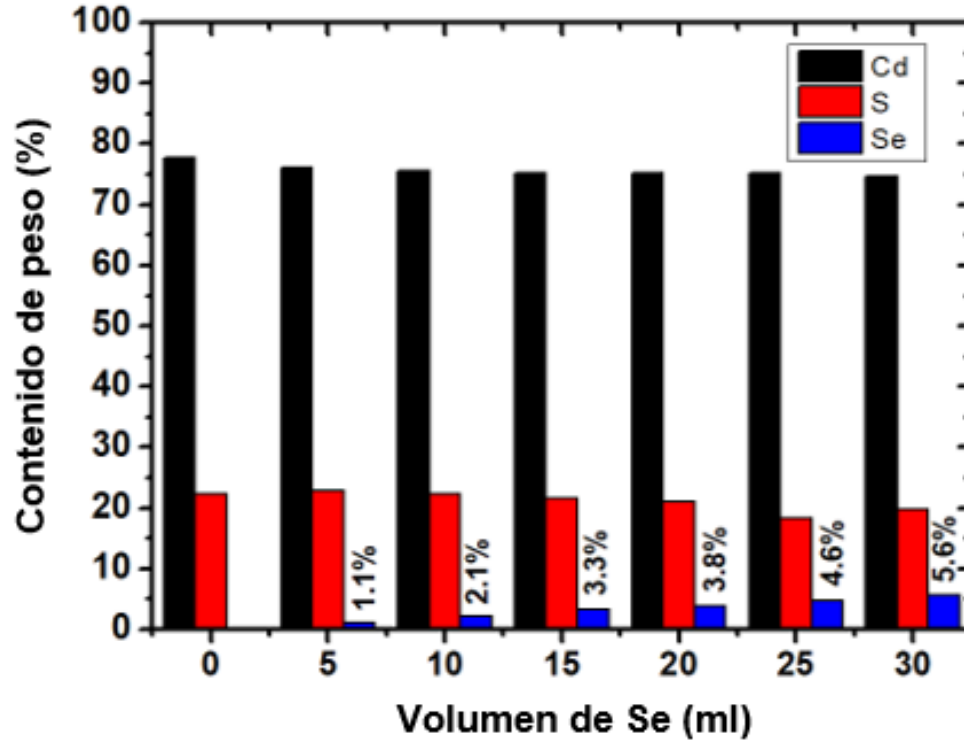


Figura 4.3 Cuantificación de los elementos contenidos en las películas con diferente volumen de Se.

## 4.2 Difracción de rayos X (DRX)

Las fases cristalinas, el parámetro de red y el tamaño de cristal de las muestras sintetizadas fueron obtenidas por medición de los patrones de difracción de rayos X en incidencia normal.

La Figura 4.4 ilustra los difractogramas de rayos X de las diferentes muestras sintetizadas. En los que se observa un pico dominante en  $26.79^\circ$ , el cual es asociado a los planos cristalográficos (111) de la fase cúbica zincblenda del CdS, con su réplica en

54.98° debido a los planos cristalográficos (222) [PDF 00-010-0454]. La intensidad de este pico se va disminuyendo conforme se aumenta el contenido de selenio incorporado en la red cristalina del CdS.

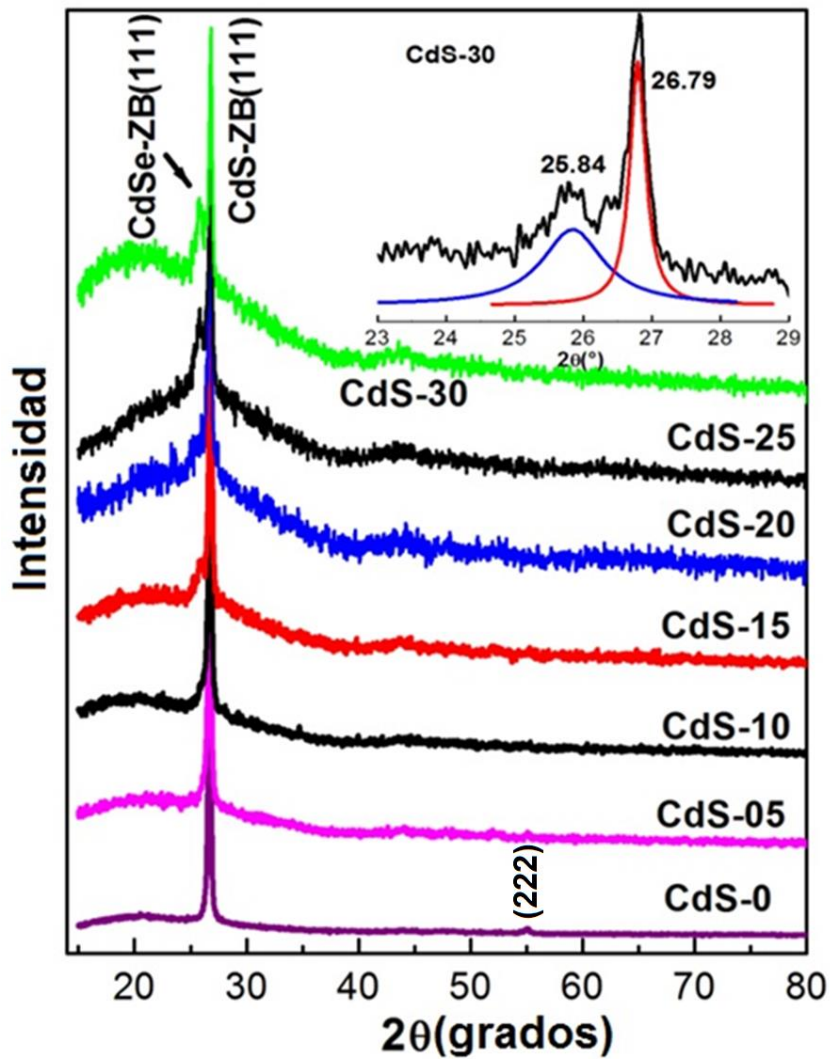


Figura 4.4 Difractogramas de rayos X de las muestras con incidencia normal.

En los difractogramas de rayos X de películas delgadas de CdS con mayor contenido de selenio se observa la aparición de un pico de difracción en  $25.84^\circ$ , el cual es asociado a los planos cristalinos (111) de la fase cristalina zincblenda del CdSe [PDF 00-010-0454], lo que indica la formación y cristalización de nanopartículas de CdSe fase cúbica, atribuible a la disminución de cristales de CdS por la incorporación de selenio.

El tamaño promedio de los cristales de las películas de CdS sintetizadas fue estimado aplicando la ecuación de Scherrer-Debye al pico dominante de los patrones de difracción de rayos X y tomando el valor promedio, la ecuación está dada por [51, 52]:

$$\tau = \frac{k\lambda}{B \cos(\theta_B)} \quad \text{Ecuación (4.2)}$$

Donde  $k$  es el factor de forma,  $\lambda$  es la longitud de onda del Cu,  $B$  es el ancho medio del pico considerado para el cálculo y  $\theta_B$  es el ángulo correspondiente con el máximo del pico ( $2\theta_B$ ).

Los resultados se muestran en la Figura 4.5 para el pico dominante en  $26.79^\circ$  de la fase cristalina zincblenda del CdS, donde se puede observar que el tamaño de cristal depende en gran medida de la fracción molar de selenio incorporada en la red cristalina. El tamaño de cristal disminuye a medida que aumenta la concentración de selenio, debido a la incorporación de átomos de selenio en la subred de azufre, el cual tiene un radio iónico mayor.

Al hacer el refinamiento de los datos de DRX experimentales, se encuentra el parámetro de red de la celda unitaria del CdS, el cual fue calculado tomando en cuenta

que la fase cristalina es zincblenda. Los resultados son mostrados en la imagen insertada de la Figura 4.5, los cuales son ligeramente menores a aquellos de CdS en bulto (5.832 Å), lo que indica que las celdas cristalinas están comprimidas. Para las muestras impurificadas, la compresión aumenta, ya que la constante de red disminuye a 5.73 Å.

Cabe mencionar que las barras de error en las gráficas indican la desviación estándar [53], es decir, los valores mínimo y máximo en un conjunto de datos, por lo que dichas barras de error están basadas en estadística de medición. Para los cálculos se utilizaron tres mediciones realizadas en la misma muestra.

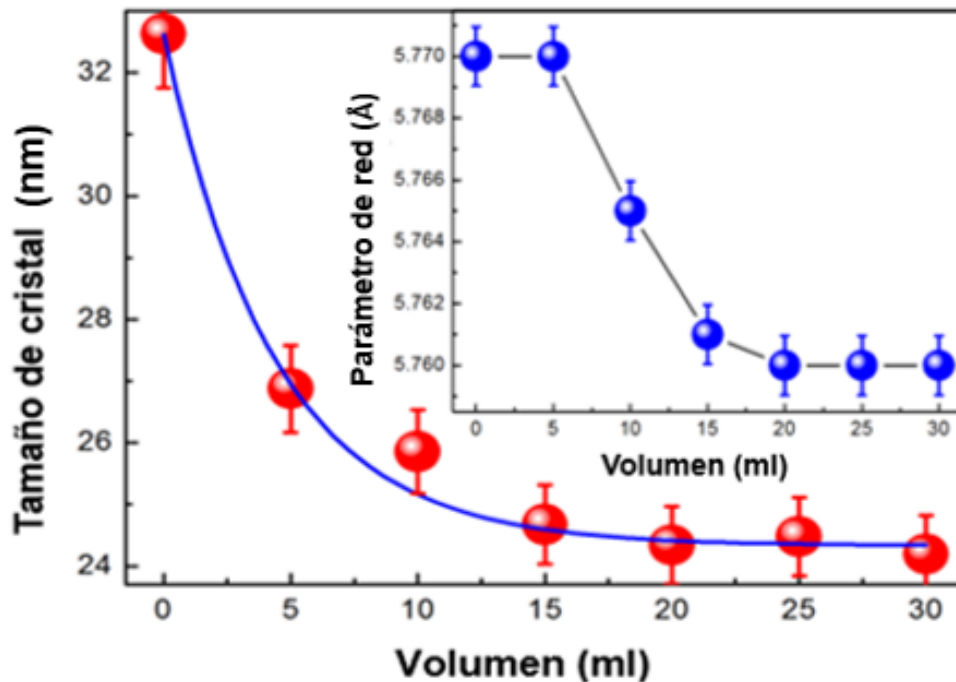


Figura 4.5 *Tamaño de cristal de las películas de CdS.*

### 4.3 Transmitancia

Las propiedades ópticas de las películas delgadas fueron obtenidas por mediciones de transmitancia a temperatura ambiente.

La Figura. 4.6 muestra los espectros de transmitancia de las películas sintetizadas en el rango de longitudes de onda de 400 a 1000 nm, las cuales presentan oscilaciones, cuya frecuencia van disminuyendo conforme aumenta el contenido de selenio incorporado en la subred del azufre, variación asociada al espesor de la película debido al selenio incorporado.

Estas oscilaciones permitieron estimar el espesor de las muestras, como se tiene en la imagen insertada de la Figura 4.6, a través de la siguiente ecuación [54]:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad \text{Ecuación (4.2)}$$

Donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , son las longitudes de onda correspondientes a dos puntos máximos de dos oscilaciones adyacentes en cada uno de los espectros de las muestras, en un rango aproximado de 500 a 970 nm y  $n_1$  y  $n_2$  son los índices de refracción del CdS, cuyos valores fueron tomados en función de las longitudes de onda  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ .

De acuerdo a la ecuación 4.2, entre más oscilaciones tenga una muestra y más cercanas estén, el espesor es más grande. Caso contrario, si las oscilaciones que presenta una muestra están más amplias y se encuentran separadas, significa que su espesor disminuye. Teniendo esto en cuenta, las películas con menor contenido de

selenio presentan un espesor más grueso y conforme tienen más contenido de selenio, estas se van adelgazando.

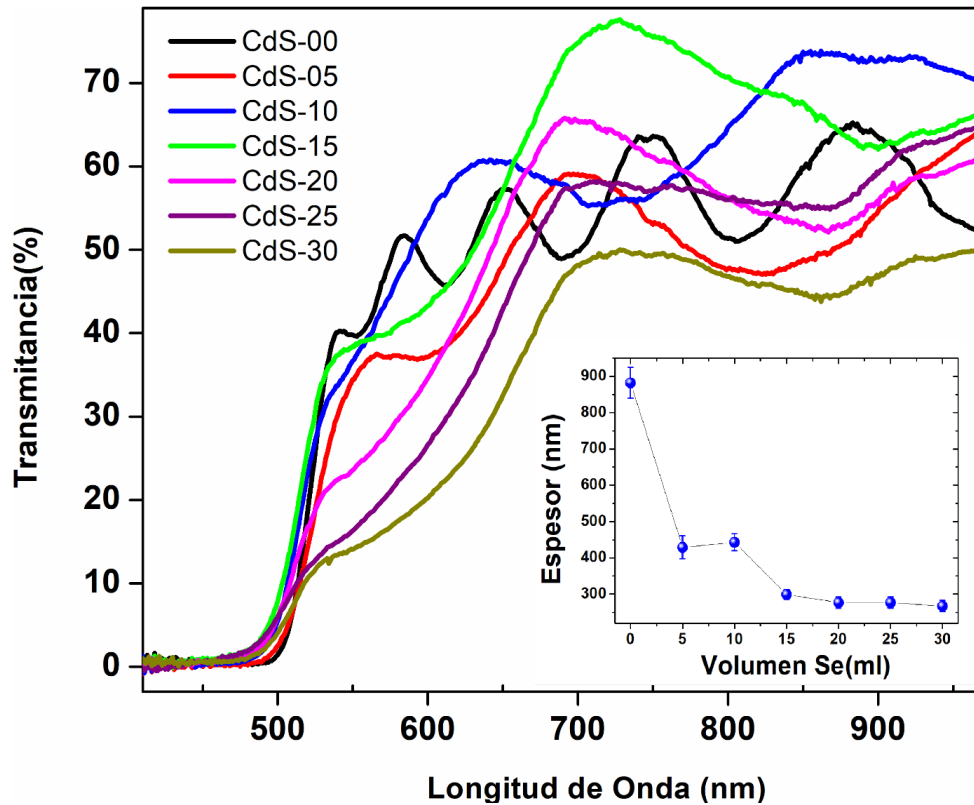


Figura 4.6 *Espectros de transmitancia de las muestras.*

También se observa en los espectros de transmitancia una variación en el nivel de transmitancia que podría atribuirse a la formación de nanopartículas de CdSe. La energía de la banda prohibida directa ( $E_g$ ) de las películas delgadas fue determinada usando el modelo de Tauc para transiciones directas con el coeficiente de absorción óptico ( $\alpha$ ) obtenido desde espectros de transmitancia óptica, el cual está dado por [55]:

$$\alpha = [\log(100/T_0)] / [\tau \log e] \quad \text{Ecuación (4.3)}$$

La Figura 4.7 ilustra la aplicación de este método para dos muestras típicas de películas delgadas de CdS. Se muestran los valores de  $E_g$  versus el volumen de selenio. Se puede observar que el valor de  $E_g$  de la muestra sin impurificar es casi el valor de  $E_g$  del CdS en bulto.

Cuando la impurificación aumenta ligeramente, el  $E_g$  también aumenta alcanzando un valor máximo de  $E_g$  en 10 ml de volumen añadido de selenio; para volúmenes más altos, el  $E_g$  disminuye monótonamente. Esto puede estar asociado con la formación del compuesto ternario que tiende al  $E_g$  del CdSe, como se corroboró con las mediciones de difracción de rayos X.

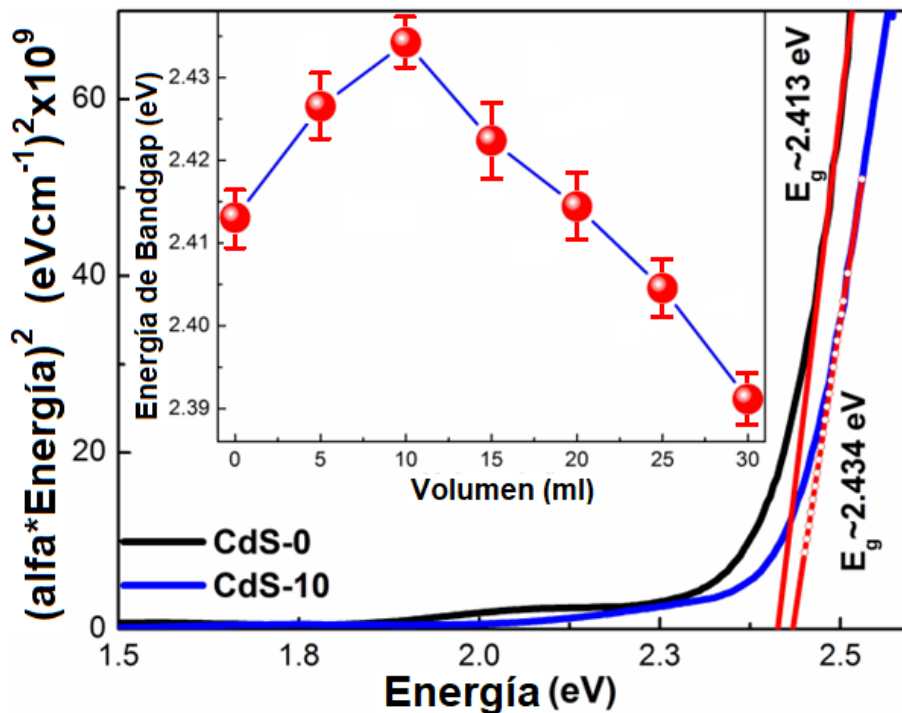


Figura 4.7 Energía de la banda prohibida directa de las muestras.

#### 4.4 Fotoluminiscencia (FL)

La Figura 4.8 muestra los espectros de fotoluminiscencia de las películas de CdS para las diferentes concentraciones de selenio. La energía de las transiciones radiativas de cada banda se ha determinado mediante un ajuste cuantitativo a los espectros de fotoluminiscencia experimentales utilizando una suma de distribuciones de líneas gaussianas, los picos dominantes se ajustaron primero y los picos adicionales se añadieron según fuera necesario.

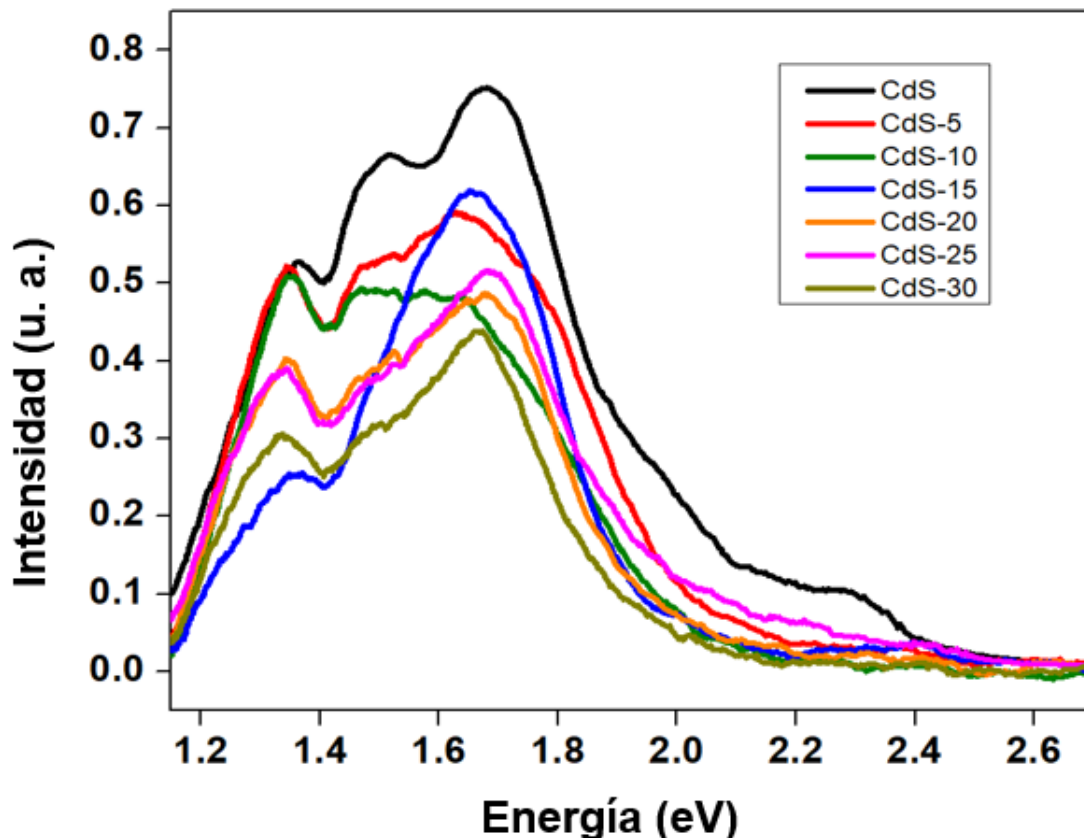


Figura 4.8 Espectros de fotoluminiscencia de las muestras.

La Figura 4.9 ilustra la deconvolución de algunos espectros de fotoluminiscencia típicos, en los que se muestra el espectro fotoluminiscencia de la muestra CdS-0, película no impurificada, la cual presenta bandas radiativas que se observan a 2.19 eV, 1.96 eV, 1.68 eV, 1.48 eV, 1.35 eV y 1.30 eV.

Se ha reportado que en las muestras sintetizadas mediante la técnica de sublimación de espacio reducido (por sus siglas en inglés CSS), el efecto del oxígeno es diferente ya que el uso del oxígeno durante el crecimiento conduce a la aparición de una banda a 2.2 eV [56, 57].

Por lo tanto, la banda en 2.19 eV podría atribuirse a los complejos de CdO que se formarían durante el crecimiento debido a la presencia de oxígeno durante la nucleación de la película delgada, ya que la banda prohibida del CdO es de aproximadamente 2.16 eV [58].

Así mismo, se observa otra banda ancha alrededor de 1.96 eV, esta banda es conocida como "banda naranja" y se ha observado entre 2.03-2.08 eV [59, 60], posiblemente esta transición esté asociada a una transición radiativa del par donador-aceptor (por sus siglas en inglés DAP, donor-acceptor pair) entre un nivel donador relacionado con el cadmio intersticial  $I_{Cd}^{2+}$  y el nivel del aceptor situado a energías superiores con respecto a la banda de valencia [61, 62].

La energía de ionización de este donador se ha estimado entre 120 y 206 meV, lo que corresponde a  $I_{Cd}^{2+}$  [63]. Estas dos emisiones desaparecen con el incremento de la fracción molar de selenio que se incorpora a la subred del azufre, indicando que la concentración de intersticios de cadmio disminuye.

El espectro de fotoluminiscencia de la muestra sin selenio presenta las emisiones de las trampas creadas por defectos relacionados con la estequiometría como la trampa de electrones profunda de las vacancias de azufre  $V_S^{2-}$  a 1.68 eV [64].

Finalmente, los picos anchos observados en 1.48 eV, 1.35 eV y 1.30 eV, que están en la región infrarroja, son asociadas con impurezas profundas no identificadas [57].

En general se observa una disminución de la intensidad de los espectros de luminiscencia conforme se aumenta el contenido de selenio que se incorpora a la red cristalina.

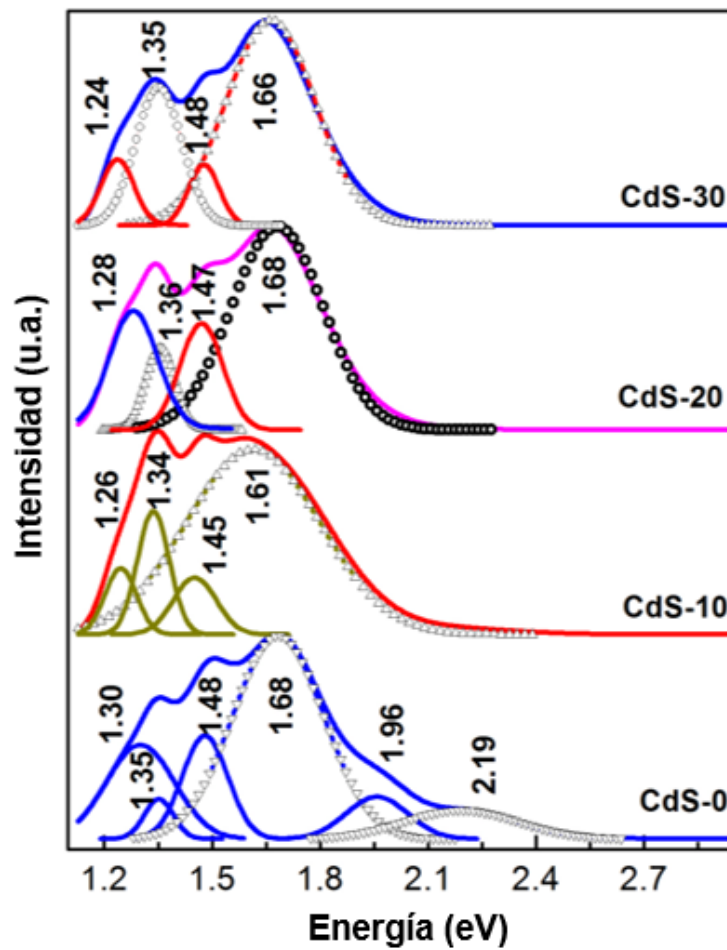


Figura 4.9 Valores del ancho de banda de las muestras.

# CONCLUSIONES

A partir del análisis composicional, se encontró que la incorporación de selenio ocurre reemplazando al azufre en la subred del grupo VI de la estructura zincblenda, con comportamiento de anión lo cual está acorde con el hecho de las electronegatividades de los elementos químicos mientras que el cadmio se comporta como catión, lo que reduce la cantidad proporcional de masa de los demás constituyentes en las películas de CdS, y está acorde con la disminución del espesor de las películas encontradas por transmitancia, que permite concluir que la introducción del volumen de selenio en la solución del baño químico inhibe el crecimiento de las películas usando este método.

El estudio cristalográfico por difracción de rayos X muestra la presencia de una estructura policristalina para todas las muestras con y sin selenio y un plano de crecimiento preferencial cúbico (111). De la estimación del tamaño de cristal se obtuvo una clara tendencia en la reducción del tamaño medio de cristal de 32.6 a 24.2 nm en las muestras con selenio y una reducción de la constante de red de la celda unitaria ligeramente menores a aquellos de CdS en bulto (5.832 Å), de lo cual se puede inferir que las celdas cristalinas están comprimidas.

Por transmitancia a temperatura ambiente, se encontró que el ancho de banda prohibida del CdS disminuyó de 2.434 a 2.391 eV variando el contenido de selenio incorporado en las películas delgadas, también se observó una disminución del nivel de

transmitancia lo que indica un incremento de la absorción del material en un rango más amplio del espectro.

El estudio de fotoluminiscencia muestra emisiones reducidas en el rango del naranja y rojo del espectro visible. Esto podría deberse a las trampas de electrones poco profundas formadas por defectos cristalinos en la red, que son inducidos por el ion metálico selenio.

En cuanto a la aplicación del material obtenido en celdas solares, podemos concluir que debido a los resultados positivos de la incorporación de selenio en la red cristalina del CdS, la reducción de la magnitud del ancho de banda prohibida y el aumento del nivel de absorción, es factible que el material pueda incorporarse en la estructura de una celda solar, mejorando su absorción en el rango del espectro solar y así mejorar la eficiencia del dispositivo.

Finalmente, dado que se pretende que el material pueda usarse en la estructura de una celda solar y esta se encuentra trabajando fuera de la temperatura ambiente, las propiedades del material pueden verse afectadas por la temperatura. Los aumentos de temperatura reducen la banda prohibida de un semiconductor, lo que afecta otras propiedades y parámetros del material, por ejemplo, la concentración intrínseca de los portadores,  $n_i$ . La concentración de portadores intrínseca depende de la energía de la banda prohibida (con bandas prohibidas más bajas que dan una mayor concentración de portadores intrínsecos) y de la energía que tienen los portadores (con temperaturas más altas que dan concentraciones de portadores intrínsecos más altas). Por ello, es importante tomar en cuenta la temperatura de operación de una celda solar en el diseño del material.

## TRABAJO A FUTURO

- Realizar la caracterización morfológica y eléctrica de las películas de CdS con Se.
- Recocer las muestras para mejorar las propiedades de las películas.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] Castro, J. F. R. (2012). Efecto de la temperatura de recocido sobre la resistividad eléctrica de películas delgadas de CdS sintetizadas por baño químico. Universidad Nacional de Trujillo.
- [2] Avilés, A. I. O. (2008). Depósito y caracterización de películas delgadas de CdS crecidas por baño químico bajo el efecto de rotación del sustrato. Universidad Autónoma de Yucatán.
- [3] Kamble, S. S., Sikora, A., Deshmukh, S. L., Chavan, G. T., Karande, V. S., Pawar, S. T., Tarwal, N. L., & Deshmukh, L. P. (2016). Quaternary  $\text{Co}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{S}$  thin films: A facile synthesis approach and its aptness for the applications in micro-devices. *Materials Letters*, 167, 61-64. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.001>.
- [4] Durán, R. E. D. (2012). Elaboración y Caracterización de Películas Delgadas Semiconductoras de Sulfuros De Cadmio, Cobre y Plomo por la Técnica de Baño Químico, de utilidad en Optoelectronica. Universidad de Sonora.
- [5] Aramis Azuri, S. J. (2013). Fabricación y caracterización de películas delgadas orgánicas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos Resumen. INAOE.
- [6] Jef Poortmans and Vladimir Arkhipov, *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, John Wiley & Sons Ltd preface, pag ixi.
- [7] Isidro Elvis Pereda Soto, *Celdas fotovoltaicas en generación distribuida*, Tesis de grado, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago de Chile, 2005.
- [8] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, *Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects*, *Solar Energy* 85 (2011) 1580–1608.
- [9] Robert W. Miles, Guillaume Zoppi, and Ian Forbes, *Inorganic photovoltaic cells, materials today*, 10 (2007) number 11.

- [10] Oliva A. I., Solís-Canto O., Castro-Rodríguez R., Quintana P., Formation of the band gap on CdS thin films growth by two different techniques, *Thin Solid Films* 391 (2001) 28.
- [11] Alejandro López Moreno. (2015). Síntesis, caracterización y cinética de densificación de películas delgadas de CdS para dispositivos optoelectrónicos. Universidad de Sonora. <http://www.repositorioinstitucional.uson.mx/bitstream/handle/unison/181/lopezmorenoal ejandrom.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [12] Kwok k. Ng, *Complete Guide to Semiconductor Devices*, McGraw Hill.
- [13] M.A. Popescu *Non Crystalline Chalcogenides (Solid State Science and Technology Library, Volume 8) (Solid State Science and Technology Library)* (2000).
- [14] Mirtat Bouroushian *Electrochemistry of Metal Chalcogenides (Monographs in Electrochemistry)* (2010).
- [15] Keiji Tanaka, Koichi Shimakawa *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials* Springer (2011).
- [16] R. Madhusoodanan Nair, M. Abdul Khadar, S. Saravana Kumar, M. Rajalakshmi, A.K. Arora, K.G.M. Nair, *Effect of N<sup>+</sup> ion implantation on the optical properties of nanostructured CdS thin film prepared by CBD technique*, Elsevier, 2006.
- [17] Mendoza-Pérez R, Sastre-Hernández J, Contreras-Puente G, Vigil-Galán O. *Sol Energy Mater Sol Cells*; 93, 79 (2009).
- [18] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc, New York, 1971.
- [19] M. Chávez Portillo, M. Hernández Lazcano, H. Lima Lima, M. Zamora Tototzintle, M. Hernández Hernández, A. Sosa Sánchez, L. Chaltel Lima, O. Portillo, M. (2015). Síntesis y caracterización estructural de películas CdS impurificadas con iones Pb 2 + por la técnica de Baño Químico. 2(7), 13–23.
- [20] Pawar, S. M., Moholkar, A. V., Shinde, P. S., Rajpure, K. Y., & Bhosale, C. H. (2008). Room temperature electrocrystallization of CdSe thin films from ethylene glycol bath. *Journal of Alloys and Compounds*, 459(1-2), 515-520. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.015>.

- [21] Chavhan, S. D., Mane, R. S., Ganesh, T., Lee, W., Han, S.-H., Senthilarasu, S., & Lee, S.-H. (2009). Structural and optical properties of electrodeposited Cd<sub>0.7</sub>Zn<sub>0.3</sub>Se thin films: Effect of annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 474(1-2), 210-213. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.046>.
- [22] Chaudhari, J. B., Deshpande, N. G., Gudage, Y. G., Ghosh, A., Huse, V. B., & Sharma, R. (2008). Studies on growth and characterization of ternary CdS<sub>1-x</sub>Sex alloy thin films deposited by chemical bath deposition technique. *Applied Surface Science*, 254(21), 6810- 6816. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.081>.
- [23] Pathinettam Padiyan, D., Marikani, A., & Murali, K. R. (2004). Structural, optical and photoelectrical properties of vacuum evaporated Cd<sub>0.3</sub>Sn<sub>0.7</sub>Se thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 365(1-2), 8-14. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(03\)00648-0](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(03)00648-0).
- [24] Prabakar, K., Narayandass, S. K., & Mangalaraj, D. (2004). Effect of annealing on the optical constants of Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>Te thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 364(1-2), 23-28. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(03\)00542-5](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(03)00542-5).
- [25] Ilican, S., Caglar, Y., Caglar, M., & Yakuphanoglu, F. (2009). The effects of substrate temperature on refractive index dispersion and optical constants of CdZn(S<sub>0.8</sub>Se<sub>0.2</sub>)<sub>2</sub> alloy thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 480(2), 234-237. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.117>.
- [26] Yadav, A. A., Barote, M. A., Dongre, P. M., & Masumdar, E. U. (2010). Studies on growth and characterization of CdS<sub>1-x</sub>Sex (0.0≤x≤1.0) alloy thin films by spray pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1-2), 179-185. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.044>.
- [27] Ndukwe, I. C. (1996). Solution growth, characterization and applications of zinc sulphide thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 40(2), 123-131. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00074-7](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00074-7).
- [28] Kale, R. B., & Lokhande, C. D. (2004). Band gap shift, structural characterization and phase transformation of CdSe thin films from nanocrystalline cubic to nanorod hexagonal on air annealing. *Semiconductor Science and Technology*, 20(1), 1-9. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/1/001>.
- [29] Pawar, S. T., Kamble, S. S., Pawar, S. M., Chavan, G. T., Prakshale, V. M., Chaure, N. B., Deshmukh, S. L., Maldar, N. N., & Deshmukh, L. P. (2016). Constraints for ZnSe

thin film growth and stoichiometry regulation. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(10), 10582-10591. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5153-6>.

[30] Ezema, F. I., & Osuji, R. U. (2007). Band gap shift and optical characterization of chemical bath deposited cdsse thin films on annealing. *Chalcogenide Letters*, 4(6), 69–75.

[31] Cabrera, L. P. (2015). Desarrollo y caracterización de películas delgadas semiconductoras para potenciales aplicaciones en celdas solares fotovoltaicas. Centro de investigación en materiales avanzados.

[32] Corona, R. M. (2013). CdS dopado con Cu por medio de la técnica Depósito por Láser Pulsado (PLD). Universidad de Sonora.

[33] Kamble, S. S., Sikora, A., Deshmukh, S. L., Chavan, G. T., Karande, V. S., Pawar, S. T., Tarwal, N. L., & Deshmukh, L. P. (2016). Quaternary  $\text{Co}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Cd}_y\text{S}$  thin films: A facile synthesis approach and its aptness for the applications in micro-devices. *Materials Letters*, 167, 61-64. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.001>.

[34] Kwon, S. J., Jeong, H.-M., Jung, K., Ko, D.-H., Ko, H., Han, I.-K., Kim, G. T., & Park, J.-G. (2015). Structural Origin of the Band Gap Anomaly of Quaternary Alloy  $\text{CdxZn}_{1-x}\text{SySe}_{1-y}$  Nanowires, Nanobelts, and Nanosheets in the Visible Spectrum. *ACS Nano*, 9(5), 5486-5499. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b01472>.

[35] Mane, R. S., & Lokhande, C. D. (1997). Studies on chemically deposited cadmium sulphoselenide ( $\text{CdSSe}$ ) films. *Thin Solid Films*, 304(1-2), 56-60. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(97\)00154-5](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(97)00154-5).

[36] Sanchez-Ramirez, E. A., De Los Angeles Hernandez-Perez, M., Aguilar-Hernandez, J. R., Palacios-Beas, E. G., & Villanueva-Ibañez, M. (2017). Temperature and deposition time effect on properties and kinetics of CdSe and  $\text{CdS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$  films deposited by CBD. *Materials Research*, 20(4), 1121–1128. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0728>.

[37] Peres, A. S. I. (2008). La Ingeniería Electrónica en los equipos de rayos X Hospitalarios. Universidad Ricardo Palma.

[38] Schroder, D. K. (2006). MATERIAL AND DEVICE SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE Third Edition.

- [39] B.D. Cullity and S.R. Stock. (1978). Elements of X-RAY DIFFRACTION Second Edition. In Plant Management & Physiology.
- [40] Shi Yul Kim, Dong Seop Kim, Byung Tae Ahn, Ho Bin Im. Structural, electrical and optical properties of In-doped CdS thin films prepared by vacuum coevaporation. *Thin Solid Films* 1993; 229: 227-231.
- [41] Bewer, B. (2012). Soller slit design and characteristics. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19(2), 185–190. <https://doi.org/10.1107/S0909049511052319>.
- [42] Casarrubias, L. P. (2017). Manual para realizar mediciones de difracción de rayos X en el difractor Bruker D8 Discover. BUAP.
- [43] Sciencetech. (2015). “High resolution series monochromators”. Manual de usuario.
- [44] Orozco, B. E., & Sebastian, J. (n.d.), Caracterización de parámetros óptimos para el uso del monocromador. 1, 1–7.
- [45] S. M. Sze. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. John Wiley & Sons, 2nd edition, 2001.
- [46] Scofield, J. H. (1994). Frequency-domain description of a lock-in amplifier. *American Journal of Physics*, 62(2), 129–133. <https://doi.org/10.1119/1.17629>
- [47] Gabriel Juárez Díaz. (2004). Desarrollo y caracterización de un sistema de fotoluminiscencia (Tesis de maestría). CIDS-BUAP, México.
- [48] <http://www.sciencetech-inc.com/uvs-pbs-025-020-h-detector-two-color-uv-silicon-pbs.html>. Consultado en febrero 2021.
- [49] Bruker. (2011). Introducción al FRX. Manual de Usuario, 74.
- [50] Klenk, M., Schenker, O., Probst, U., & Bucher, E. (1999). X-ray fluorescence measurements of thin film chalcopyrite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 58(3), 299-319. [https://doi.org/10.1016/s0927-0248\(99\)00014-8](https://doi.org/10.1016/s0927-0248(99)00014-8).
- [51] Singh, M. K., Agarwal, A., Gopal, R., Swarnkar, R. K., & Kotnala, R. K. (2011). Dumbbell shaped nickel nanocrystals synthesized by a laser induced fragmentation method. *Journal of Materials Chemistry*, 21(30), 11074. <https://doi.org/10.1039/c1jm12320c>.

- [52] Díaz-Reyes, J., Contreras-Rascón, J. I., Arias-Cerón, J. S., Sánchez-Ramírez, J. F., Galván-Arellano, M., Martínez-Juárez, J., & Balderas-López, J. A. (2015). Structural and optical characterisation of CdSe<sub>1-y</sub>Sy. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 37, 199-206. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.001>.
- [53] Wolf, S. (2021). *Guia Para Mediciones Electronicas Y Practicas De Laboratorio* (2.a ed.). PRENTICE HALL/PEARSON.
- [54] El-Denglawey, A. (2011). Characterization of As-Se-Tl films near infrared region. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(7), 1757–1763. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.026>.
- [55] Schroder, D. K. (2005). *Semiconductor Material 3e* (3rd ed.). John Wiley & Sons.
- [56] Gemain, F., Robin, I.-C., Renet, S., & Bernardi, S. (2012). Photoluminescence studies of CdS layers for solar cells. *physica status solidi (c)*, 9(8-9), 1740-1743. <https://doi.org/10.1002/pssc.201100539>.
- [57] Linares-Avilés, M. E., Contreras-Rascón, J. I., Díaz-Reyes, J., Martínez-Juárez, J., Castillo-Ojeda, R. S., Galván-Arellano, M., Balderas-Lopez, J. A., & Alvarez-Ramos, M. (2018). Characterization of CBD-CdS doped with some rare earths III (Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>) as function of synthesis time. *Materials Research*. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0626>.
- [58] Jefferson, P. H., Hatfield, S. A., Veal, T. D., King, P. D. C., McConville, C. F., Zúñiga-Pérez, J., & Muñoz-Sanjosé, V. (2008). Bandgap and effective mass of epitaxial cadmium oxide. *Applied Physics Letters*, 92(2), 022101. <https://doi.org/10.1063/1.2833269>.
- [59] Mochizuki, K., Satoh, M., & Igaki, K. (1983). Orange Luminescence in CdS. *Japanese Journal of Applied Physics*, 22(Part 1, No. 9), 1414-1417. <https://doi.org/10.1143/jjap.22.1414>.
- [60] Abken, A. E., Halliday, D. P., & Durose, K. (2009). Photoluminescence study of polycrystalline photovoltaic CdS thin film layers grown by close-spaced sublimation and chemical bath deposition. *Journal of Applied Physics*, 105(6), 064515. <https://doi.org/10.1063/1.3074504>.

- [61] Lozada-Morales, R., & Zelaya-Angel, O. (1996). Photoluminescence analysis of CdS thin films under phase transition. *Thin Solid Films*, 281-282, 386-389. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(96\)08621-x](https://doi.org/10.1016/0040-6090(96)08621-x).
- [62] Kumar, P., Saxena, N., Singh, F., & Agarwal, A. (2012). Nanotwinning in CdS quantum dots. *Physica B: Condensed Matter*, 407(17), 3347-3351. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.04.029>.
- [63] Gemain, F., Robin, I.-C., Renet, S., & Bernardi, S. (2012b). Photoluminescence studies of CdS layers for solar cells. *physica status solidi (c)*, 9(8-9), 1740-1743. <https://doi.org/10.1002/pssc.201100539>.
- [64] Mahapatra, N., Panja, S., Mandal, A., & Halder, M. (2014). A single source-precursor route for the one-pot synthesis of highly luminescent CdS quantum dots as ultra-sensitive and selective photoluminescence sensor for Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(35), 7373. <https://doi.org/10.1039/c4tc00887a>.

# ANEXOS

## ***Depósito por Baño Químico***

Hay un gran número de técnicas para poder realizar películas delgadas de CdS como ya se mencionó en el capítulo anterior, por ejemplo, electrodeposición, evaporación térmica, spray pirolisis, depósito por baño químico. Se ha estudiado que al prepararlas con el método de Depósito por Baño Químico trae grandes ventajas en aplicaciones fotovoltaicas, aumentando la eficiencia en la aplicación de celdas solares, además de que la infraestructura es más sencilla y simple a comparación de otras, implicando un costo bajo en la producción.

El método de Depósito por Baño Químico (DBQ), es una técnica fundamentada en la precipitación controlada del material a conseguir sobre un sustrato, que se lleva a cabo por una serie de reacciones químicas mediante disoluciones acuosas, obteniendo una película uniforme en el sustrato, logrando así obtener espesores muy delgados y con una adecuada adhesión.

Esta técnica tiene grandes ventajas al emplearla, ya que es un procedimiento sencillo de muy bajo costo, la infraestructura que requiere es muy simple y tiene la capacidad de reproducirse a gran escala. También tiene otros beneficios, por ejemplo, que la temperatura de crecimiento es baja a diferencia de otras técnicas donde requieren

una elevada temperatura, no excede los 100°C, previniendo que exista alguna corrosión en el caso de usar metales como sustrato.

El proceso para el crecimiento de películas delgadas depositadas por Baño Químico, se compone de una secuencia de reacciones, las cuales son:

- 1) Adsorción
- 2) Difusión Superficial
- 3) Nucleación
- 4) Formación de nuevas capas

***Propiedades físicas y químicas del CdS***

Propiedad	CdS
Estructura cristalina	Comúnmente hexagonal pero también cristaliza en la fase cúbica
Constante de red (Å)	Hexagonal: $a = 4.136, c = 6.713$ Cúbica: $a = 5.82$
Banda prohibida $E_g$ (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	23-2.7
Constante dieléctrica: $\epsilon(0)$	9.12
Conductividad térmica: $\kappa(WK^{-1}cm^{-1})$	0.16-0.2
Temperatura de Debye: $\Theta_D(K)$	210-219
Coeficiente de absorción: $\alpha_0(cm^{-1})$	0.045
Densidad: $d(g\ cm^{-3})$	4.82
Susceptibilidad magnética: $\chi(cm^3g^{-1})$	$-3.2 \times 10^{-6}$
Afinidad electrónica (eV)	4.5
Concentración intrínseca de portadores ( $cm^{-3}$ )	$8.6-16.7 \times 10^{15}$
Movilidad Hall de electrones: $\mu_{H,p}(cm^2V^{-1}s^{-1})$	Régimen de oscuridad: 0.056 Régimen de iluminación: 0.25
Altura de la barrera de Schottky (eV)	CdS-Au 0.8 CdS-Cu 0.35
Tiempo de vida media de portadores	$1 \times 10^{-8}s$
Concentración en la banda de conducción tipo n: $N_V(cm^{-3})$	$2.4 \times 10^{18}$
Concentración de donores: $N_D(cm^{-3})$	$1 \times 10^{17}$