



POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
PELÍCULAS NANOESTRUCTURADAS DE
SELENIURO DE CADMIO**

Que para obtener el título de:

Maestro en nanotecnología

Presenta:

Ing. José Ángel González Olmos

Director:

Dr. Armando Gregorio Rojas Hernández

Codirector:

Dra. Ana Lilia Leal Cruz

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

VOTOS APROBATORIOS

Hermosillo Sonora, Noviembre del 2015

DR. MARIO ENRIQUE ÁLVAREZ RAMOS

Por medio de la presente, nos permitimos informarle que los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría "**Síntesis y caracterización de películas nanoestructuradas de CdSe**" presentada por:

JOSÉ ÁNGEL GONZÁLEZ OLMOS

La han revisado y cada uno de los integrantes da su **VOTO APROBATORIO** ya que cumple con los requisitos parciales para la obtención del título de maestro en nanotecnología.

Fecha

Dr. Jesús Santos Castillo

Fecha

Dr. Jorge Indalecio Contreras Rascón

Fecha

Dr. Dainet Berman Mendoza

Fecha

Dr. Raúl Sánchez Zeferino

Fecha

Dr. Armando Gregorio Rojas Hernández

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer todo el apoyo a mi madre porque gracias a su apoyo y consejos, he llegado a culminar una de mis grandes metas lo cual constituye la herencia más valiosa que pudiera recibir. Este presente simboliza mi gratitud por toda la responsabilidad e invaluable ayuda que siempre me ha proporcionado. Gracias por el apoyo moral, tu cariño y comprensión que desde niño me has brindado, por guiar mi camino y estar junto a mi en los momentos más difíciles.

Ese trabajo no se habría podido realizar sin la colaboración de muchas personas que han brindado su ayuda, sus conocimientos y su apoyo, quiero agradecerles a todos ellos cuanto han hecho y lo que significa para mi, que este trabajo saliera adelante de la mejor manera posible. A mi asesor que con su gran calidad profesional me aceptó en su grupo de trabajo hace mas de 5 años y me introdujo a este mundo apasionante, le agradezco su confianza, su infinita paciencia y todo el apoyo y consejos.

A la Dra. Ana Lilia Leal Cruz, que me ha ayudado y apoyado en todo momento, me ha corregido y me ha dado la posibilidad de mejorar, agradezco sus comentarios, direcciones, sugerencias y correcciones con las que he podido elaborar una adecuada memoria de todo el trabajo realizado durante estos dos años.

Mi mas sincero agradecimiento a mi amigo Q.B.C. Jesús Alán Pérez Aguirre por compartir su conocimiento conmigo, sus comentarios científicos(y no científicos también), por contestar mis dudas y cuestiones y por estar siempre dispuesto a colaborar. Las conversaciones que he mantenido con él han sido de gran ayuda en todo mi trabajo.

A mi novia Pamela Ibarra por su paciencia sin límites, por su amor y apoyo, por esas horas en que nos desvelamos trabajando, ha sido una persona muy especial para mi con la que he podido hablar y compartir este trabajo, siempre ha estado dispuesta a ayudar de toda forma posible, te amo.

Agradezco a la planta académica del posgrado en nanotecnología que contribuyó en gran medida a mi formación académica.

Agradezo además el apoyo económico proporcionado por CONACyT.

He dejado de nombrar a muchas personas que me han ayudado de una forma u otra, en gran parte para no extenderme, ellos saben quien son y tienen mi mas sincera gratitud por todo.

RESUMEN

En los últimos años se ha despertado un interés en el grupo de semiconductores II-VI debido a la aplicación en dispositivos optoelectrónicos. CdSe es un semiconductor de banda directa que ha sido utilizado en la fabricación de celdas solares, sensores, fotodetectores y transistores por su alta razón de recombinación, fotosensibilidad, alto coeficiente de absorción y un ancho de banda prohibido correspondiente a un amplio espectro de longitudes de onda [1]. Películas de Seleniuro de Cadmio (CdSe) fueron preparadas, se utilizó glicina como agente acomplejante y buffer de borato como agente controlador de pH. Se estudió el depósito de las películas a diferentes condiciones de reacción utilizando un diseño experimental ortogonal taguchi L9 variando la temperatura, el tiempo de depósito, la concentración de acomplejante y agente controlador de pH. Reportes previos [2] han mostrado la dependencia que tiene el ancho de banda prohibida con el tamaño de partícula, y este a su vez de la temperatura de depósito. Las propiedades ópticas de las películas depositadas a diferentes condiciones fueron estudiadas espectroscopía de absorción, parámetros como el ancho de banda prohibida fueron calculados a partir del espectro óptico de absorción, este fue mas alto que el valor reportado para la fase en bulto. Se determinó la composición elemental de las películas depositadas por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Además se hicieron caracterizaciones de XRD y de fotoluminiscencia.

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción	1
1.1. Hipótesis	2
1.2. Objetivos	3
1.3. Justificación	3
2. Marco teórico	4
2.1. Películas nanoestructuradas semiconductoras	4
2.1.1. Clasificación de los materiales	4
2.1.2. Bandas de energía	8
2.1.3. Síntesis de películas semiconductoras	10
2.2. Síntesis por depósito Químico	12
2.2.1. Fundamentos	13
2.2.2. Nucleación y crecimiento	19
2.2.3. Formación de aniones calcogenuros	22
2.2.4. Mecanismos del depósito químico	22
2.3. Nanocrystalinidad y cuantización de tamaño en películas semiconductoras depositadas químicamente	25
2.3.1. El efecto de cuantización del tamaño	26
2.4. Diseño experimental y Análisis de varianza	29
2.4.1. Diseño ortogonal taguchi	29

2.4.2. ANOVA	30
3. Materiales y métodos	37
3.1. Diseño experimental	37
3.2. Preparación de soluciones	38
3.3. Caracterización	39
3.3.1. Difracción de rayos X	39
3.3.2. Microscopía electrónica de barrido	41
3.3.3. Análisis de energía dispersada de rayos X.	41
3.3.4. Espectroscopía de Absorción	42
4. Resultados y Discusión	44
4.1. Caracterización óptica	45
4.2. Caracterización estructural y morfológica	47
4.3. Análisis de varianza	55
5. Conclusiones y perspectivas	57
5.1. Trabajo futuro	57
A. Cálculo de parámetros óptimos de procesamiento	59

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Representación de portadores	9
4.1. Imagen de las películas obtenidas	44
4.2. Espectro de emisión de fotoluminiscencia para las muestras de L1 a L9 en escala logarítmica, la longitud de onda de excitación es 325nm.	45
4.3. Espectro de absorción de las películas nanoestructuradas de CdSe obtenidas bajo las condiciones experimentales.	46
4.4. Valores de ancho de banda prohibida obtenidos para cada muestra bajo condiciones experimentales	48
4.5. Micrografía SEM representativa de las películas nanoestructuradas de CdSe	48
4.6. Espectro EDS representativo de las películas delgadas de CdSe	49
4.7. Espectro XPS de los picos mas importantes de las muestras de las películas de CdSe depositadas bajo condiciones experimentales	50
4.8. Micrografía electrónica de barrido para CdSe con partículas esféricas producidas bajo las condiciones L6	51
4.9. Micrografía electrónica de barrido para CdSe con partículas esféricas producidas bajo las condiciones L7	51
4.10. Micrografía electrónica de barrido para CdSe con partículas esféricas producidas bajo las condiciones L9	52

4.11. Procesamiento de imagen de micrografía SEM de la muestra L6	52
4.12. Patrón de difracción de las películas nanoestructuradas de CdSe depo- sitas bajo las condiciones experimentales)	53

ÍNDICE DE CUADROS

2.1. Efecto de la temperatura en la concentracion de iones	17
3.1. Arreglo ortogonal L_9	38
4.1. Caracterización por difracción de rayos X de las muestras	54
4.2. Arreglo ortogonal L_9 con los resultados obtenidos de ancho de banda prohibida	55

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En los años recientes, se han propuesto materiales compuestos por elementos de los grupos II-VI para aplicaciones fotovoltaicas, debido a la posibilidad de doparlos para obtener una amplia gama de propiedades ópticas y eléctricas [3]. El depósito por baño químico pese a no ser un método nuevo, si es uno de los métodos más económicos para obtener películas delgadas con características adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas, también ha probado ser un método efectivo para obtener materiales dopados, tal es el caso del seleniuro de cadmio (CdSe). CdSe ha sido reportado como un material absorbente en el infrarrojo para aplicaciones fotovoltaicas. Las variantes en las propiedades del CdSe dependen fuertemente de las fases e impurezas (dopante) presentes y la concentración de impurezas. Seleniuro de Cadmio es uno de los semiconductores prometedores debido a sus propiedades dependientes del tamaño que permiten modificar la estructura de bandas de energía y por lo tanto sus propiedades ópticas [4, 5, 6, 7].

Uno de los parámetros de interés para aplicaciones fotovoltaicas es el ancho de banda prohibida, variando el tamaño de cristal se pueden obtener diversos materiales con distintos valores de ancho de banda prohibida [8]. Las propiedades de los nanomateriales difieren de aquellas de un material en escala macrométrica, los nanomateriales tienen una mayor área de superficie cuando es comparado con la masa de un mate-

rial producido en su forma en bulto [9]. Los resultados de los trabajos experimentales preliminares indican que es posible obtener materiales nanoestructurados mediante la técnica de baño químico bajo las condiciones de procesamiento apropiadas, las cuales se deberán adecuar y optimizar para que operen apropiadamente para formación de películas nanoestructuradas aplicables en la fabricación de celdas solares [9]. Para ello, es preciso realizar un estudio sistemático que permita establecer condiciones de procesamiento para el desarrollo de películas nanoestructuradas de CdSe que operen satisfactoriamente como materiales absorbentes en el infrarrojo para dispositivos fotovoltaicos. Como resultado de este estudio, será posible identificar la influencia del procesamiento y de las características de las películas nanoestructuradas sobre los parámetros ópticos y eléctricos, tales como absorción, transmitancia, emisión, ancho de banda prohibida.

El depósito por baño químico es un método atractivo que ha atraído considerable atención debido a que no requiere instrumentación complicada, conveniente para una gran área de depósito y capaz de obtener una gran calidad en las películas delgadas. Las características del Seleniuro de las películas delgadas de seleniuro de cadmio depositadas químicamente por baño químico, dependen fuertemente de las condiciones de depósito por lo tanto cambiando los parámetros clave uno puede modificar el espesor, tamaño de partículas y el ancho de banda prohibida de las películas obtenidas [10].

1.1. Hipótesis

Es posible sintetizar películas delgadas nanoestructuradas de seleniuro de cadmio mediante la técnica de depósito por baño químico variando los parámetros de procesamiento que afectan la reacción y optimizar sus propiedades ópticas y eléctricas para el adecuado desempeño en dispositivos electrónicos.

1.2. Objetivos

Procesar y caracterizar películas delgadas nanoestructuradas de seleniuro de cadmio bajo condiciones óptimas mediante la técnica de depósito por baño químico para su potencial aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos.

Objetivos Específicos.

- Aumentar el ancho de banda prohibida de las películas nanoestructuradas de CdSe para estudiar la influencia de los parámetros de procesamiento en la variabilidad de este.
- Establecer la relación entre las variables de procesamiento y las características microestructurales de las películas resultantes.
- Determinar la influencia de las variables de reacción para optimizar las propiedades eléctricas y ópticas de las películas de CdSe.

1.3. Justificación

La realización del proyecto propuesto permitirá la generación de conocimiento sobre el control de las propiedades ópticas, específicamente el ancho de banda prohibida de los parámetros de procesamiento como son, la concentración de agente acomplejante, concentración de buffer, el tiempo de depósito y la temperatura del baño. Este material podrá ser utilizado en sistemas captadores de luz solar en las diferentes longitudes de onda aplicables en dispositivos fotovoltaicos, así como sensores UV-VIS-IR, sensores de gas, nuevas arquitecturas usadas en conjunto con nanotubos de carbón, heteroestructuras, luminiscencia sintonizable y de potencia.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. Películas nanoestructuradas semiconductoras

2.1.1. Clasificación de los materiales

Se describen como materiales cristalinos aquellos materiales sólidos cuyos elementos constitutivos se repiten de manera ordenada y paralela y cuya distribución en el espacio muestra ciertas relaciones de simetría. Así, la propiedad característica y definidora del medio cristalino es ser periódico es decir, que a lo largo de cualquier dirección, y dependiendo de la dirección elegida, la materia que lo forma se halla a distancias específicas y paralelamente orientada. Además de ésta, otras propiedades características son la homogeneidad y la anisotropía.

Por tanto, el cristal está formado por la repetición monótona de agrupaciones atómicas paralelas entre sí y a distancias repetitivas específicas (traslación). La red cristalina es una abstracción del contenido material de este medio cristalino, y el tratarlo únicamente en función de las traslaciones presentes constituye la esencia de la teoría de las redes cristalinas.

En la red cristalina todos los puntos, nodos, tienen exactamente los mismos alrededores y son idénticos en posición con relación al patrón o motivo que se repite. Este

motivo es una constante del cristal ya que constituye el contenido material, es decir, su naturaleza atómica, de manera que $\text{red} \times \text{motivo} = \text{cristal}$.

En esta red espacial existe una porción del espacio cristalino, denominado celda unidad, el cual repetido por traslación y adosado desde un punto reticular a otro engendra todo el retículo. De esta manera, conociendo la disposición exacta de los átomos dentro de la celda unidad, conocemos la disposición atómica de todo el cristal.

El medio cristalino es un medio periódico ya que a lo largo de cualquier dirección la materia que lo forma se halla a distancias específicas y paralelamente orientada, de forma que la orientación y distancias a que se encuentran dependen de la dirección elegida. La distancia según la cual las unidades estructurales se repiten paralela e idénticamente a lo largo de una dirección dada se denomina traslación. Éstas definen la denominada red cristalina, constituida por una serie de puntos (nodos) separados entre sí por las citadas traslaciones.

La red se define por 3 vectores fundamentales o primitivos:

$$a_1, a_2, a_3 \quad (2.1)$$

$$T = u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3 \quad (2.2)$$

Hay muchas maneras de elegir los ejes primitivos. Estos ejes primitivos definen una celda primitiva o celda primaria. Una celda primitiva es la celda con volumen mínimo que al repetirse llena completamente el espacio. Para una estructura cristalina el número de átomos en la celda primitiva siempre es el mismo

Las diferentes propiedades químicas de los materiales se deben a que están formados por átomos distintos, mientras que las distintas fases (sólida, líquida o gaseosa) de una misma sustancia se deben a lo más o menos fuertemente unidos que se encuentren sus átomos, siendo en la fase sólida la distancia interatómica menor. Es decir, en un sólido la disposición espacial de sus átomos juega un papel muy importante en la determinación de sus propiedades específicas. Atendiendo a esta disposición atómica, un sólido puede ser: amorfo, policristalino o cristalino.

En un sólido amorfo no se reconoce ningún orden a largo alcance, esto es, la disposi-

ción atómica en cualquier porción de un material amorfo es totalmente distinta a la de cualquier otra porción. Los sólidos cristalinos se encuentran en el extremo opuesto, es decir, en un material cristalino los átomos están distribuidos en un conjunto tridimensional ordenado. Dada cualquier porción de dicho material, se puede reproducir con facilidad la disposición atómica en otra porción del mismo. Finalmente, se encuentran los sólidos policristalinos o multicristalinos, que constituyen un caso intermedio, en el cual el sólido está formado por subsecciones cristalinas no homogéneas entre sí.

Atendiendo a sus propiedades eléctricas -a sus propiedades conductoras- estos sólidos pueden clasificarse en tres grandes grupos: metales, semiconductores y aislantes. En los buenos conductores metálicos, tales como el Cu, Ag y Al, su estructura cristalina (disposición atómica) es tal que los electrones exteriores (electrones de valencia) están compartidos por todos los átomos y pueden moverse libremente por todo el material

Esta situación se mantiene en un amplio rango de temperaturas. En la mayoría de los metales, cada átomo contribuye con un electrón, por lo que el número de electrones libres suele ser $\geq 10^{23}e^-/cm^3$. La conducción eléctrica tiene lugar a consecuencia del movimiento neto de dichos electrones libres al someterlos a la acción de un campo eléctrico aplicado. La resistividad del material, ρ se encuentra en el rango de 10^{-5} a $10^{-6} \Omega cm$ a temperatura ambiente. En el extremo opuesto se encuentran los aislantes. En ellos, en un amplio rango de temperaturas, prácticamente todos los electrones permanecen ligados a los átomos constituyentes. De ahí que al aplicar un campo eléctrico, aunque éste sea relativamente alto, no se obtenga prácticamente corriente eléctrica al no disponer de cargas libres que puedan moverse por el material. En ellos $\rho \approx 10^{18} \Omega cm$ a temperatura ambiente, finalmente, existen otros materiales que a temperatura ambiente son a la vez malos conductores y malos aislantes. Son los denominados semiconductores y en ellos $10^{-3} \Omega cm \leq \rho \leq 10^5 \Omega cm$ a temperatura ambiente. A bajas temperaturas pueden ser muy buenos aislantes y a muy altas temperaturas pueden llegar a ser buenos conductores. Para poder comprender esta peculiaridad en su comportamiento eléctrico, vamos a fijarnos en su estructura cristalina, esto es, en su disposición atómica.

Semiconductores extrínsecos

Puesto que los semiconductores intrínsecos presentan el mismo número de electrones de conducción que de huecos, no son lo suficientemente flexibles para la mayor parte de las aplicaciones prácticas de los semiconductores. Para aumentar el número de portadores, el procedimiento más común consiste en introducir, de manera controlada, una cierta cantidad de átomos de impureza obteniéndose lo que se denomina semiconductor extrínseco o dopado. En ellos, la conducción de corriente eléctrica tiene lugar, preferentemente, por uno de los dos tipos de portadores.

Si se considera la estructura de un cristal de silicio que resulta cuando se ha sustituido uno de sus átomos por otro que posee cinco electrones de valencia. Dicho átomo encajará sin mayores dificultades en la red cristalina del Silicio. Cuatro de sus cinco electrones de valencia completarán la estructura de enlaces, quedando el quinto electrón débilmente ligado al átomo. A temperatura ambiente e incluso inferiores, este electrón se libera con facilidad y puede entonces moverse por la red cristalina, por lo que constituye un portador. Es importante señalar que, cuando se libera este electrón, en la estructura de enlaces no queda ninguna vacante en la que pueda caer otro electrón ligado. A estos elementos que tienen la propiedad de ceder electrones libres sin crear huecos al mismo tiempo se les denomina donantes o impurezas donadoras y se dice que hacen al semiconductor de tipo n porque a dicha temperatura tenemos muchos más electrones (portadores negativos) que huecos. Indudablemente, siempre tendremos algunos huecos debido a los enlaces covalentes rotos a dicha temperatura. Es decir, en un semiconductor tipo n, los electrones de conducción son los portadores mayoritarios (aunque no exclusivos).

Un razonamiento similar se puede hacer cuando sustituimos un átomo de Silicio por otro que tenga tres electrones de valencia. Dicho átomo no completa la estructura de enlaces: de ahí que a temperatura ambiente e incluso inferiores un electrón ligado de un átomo vecino pase fácilmente a ocupar dicha vacante completando, de esta forma, la estructura de enlaces y creando al mismo tiempo un hueco. A estos elementos que tienen predisposición para aceptar electrones ligados se les conoce con el nombre de aceptadores o impurezas aceptadoras y se dice que hacen al material de tipo p ya que

éste conduce fundamentalmente, aunque no de forma exclusiva, mediante los huecos cargados positivamente. Por lo tanto, en un semiconductor de tipo p, los huecos son los portadores mayoritarios y los electrones los minoritarios, es decir, siempre existen unos pocos electrones que proceden de la rotura estadística de enlaces covalentes a dicha temperatura.

Entre los donantes más corrientes para el Si se encuentran el fósforo, el arsénico o el antimonio, siendo el fósforo el más común. Entre los aceptadores habituales para el Si se encuentran el boro, el galio, el indio o el aluminio, siendo el boro el más común.

Finalmente, cabe señalar, que cuando el átomo donador (o aceptador) cede (o admite) electrones queda cargado positivamente (o negativamente). Sin embargo, el ión correspondiente tiene su estructura de enlaces completa. Es una carga fija que no puede contribuir a la conducción de corriente eléctrica.

2.1.2. Bandas de energía

Para analizar las bandas de energía de los semiconductores es necesario analizar las energías de los electrones, pero no en el caso de un átomo aislado, sino cuando estos átomos forman un sólido. La mecánica cuántica se utiliza para el cálculo de estas energías, así como el desglose de los niveles energéticos de los átomos aislados en bandas de energía cuando estos átomos forman un sólido. En el caso de un semiconductor intrínseco, es decir, de un semiconductor puro, a temperaturas muy bajas, cuando no hay prácticamente agitación térmica en el cristal, o lo que es lo mismo, cuando todos los electrones de valencia se encuentran ligados a sus enlaces covalente correspondientes, desde el punto de vista energético, estos electrones se encuentran en una banda conocida como banda de valencia, que se encuentra totalmente ocupada. La banda superior de estados permitidos se conoce con el nombre de banda de conducción que en este caso estará totalmente vacía ya que, de momento, no disponemos de portadores libres que puedan moverse por el cristal. Entre ambas, existe una banda de estados no permitidos denominada banda prohibida o gap de energías.

Si existe un salto de energía (una banda prohibida) entre las dos bandas discutidas anteriormente, este salto disminuye conforme la distancia interatómica disminuye. Para

distancias muy pequeñas estas bandas se traslaparán. En estas circunstancias, los $6N$ estados superiores se mezclan con los $2N$ inferiores, dando un total de $8N$ niveles, la mitad de ellos ocupados por los $2N + 2N = 4N$ electrones disponibles. A esta distancia cada átomo ha dado cuatro electrones a la banda; ya no se puede decir que estos electrones orbitan en las subcapas s o p de un átomo aislado, sino que pertenecen al cristal en conjunto. Si el espaciamiento entre los átomos disminuye por debajo de la distancia a la cual las bandas se solapan, la interacción entre ellos es tremendamente grande. La estructura de bandas de energía depende entonces de la orientación relativa de los átomos entre sí en el espacio (la estructura del cristal) y del número atómico, que determina la constitución eléctrica de cada átomo.

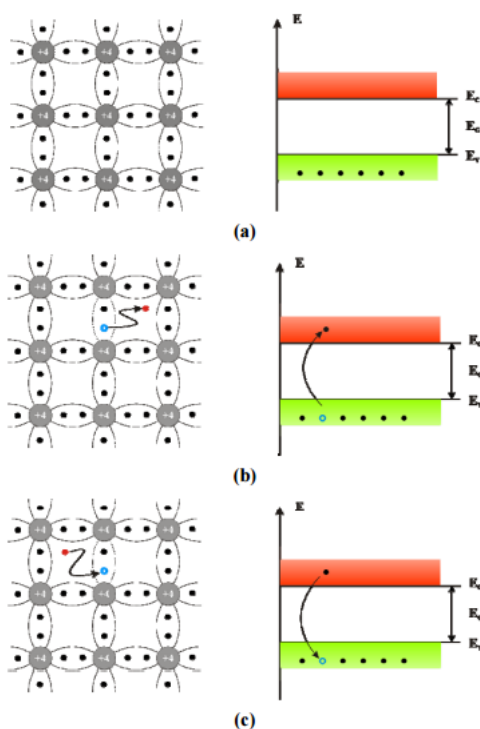


Figura 2.1: Representación gráfica de los portadores utilizando el modelo de enlace (izquierda) y el modelo de las bandas de energía (derecha); (a) caso sin portadores; (b) Rotura de un enlace; (c) Formación de un enlace.

Lo primero que observamos en la Figura 2.1-a es que si no hay enlaces covalentes rotos o, lo que es equivalente, si la banda de valencia está totalmente ocupada, no hay portadores. Es decir, en este caso, sólo disponemos del movimiento de electrones ligados entre enlaces covalentes, sin embargo se moverán tantos electrones en un sentido como en sentido contrario y, por lo tanto, el movimiento neto es nulo. Es decir, en una

banda totalmente ocupada es imposible obtener un movimiento resultante. La situación reflejada en (a) es la que se da en los semiconductores a muy bajas temperaturas. De ahí que a dichas temperaturas se comporten como aislantes.

2.1.3. Síntesis de películas semiconductoras

Las películas nanoestructuradas están compuestas de capas delgadas de objetos nanoestructurados tales como nanopartículas, nanovarillas, nanotubos y redes nanoporosas. La fabricación y síntesis de aquellas películas nanoestructuradas son esenciales para explorar sus propiedades y crear aplicaciones avanzadas.

En general, las películas delgadas nanoestructuradas se definen como el ensamblado de una capa delgada de objetos nanoestructurados, difiere de objetos en escala nanométrica individuales o agrupados. Hay dos tipos de películas delgadas nanoestructuradas en la literatura que han sido utilizados sin diferenciarse, uno se refiere a películas ultrafinas con grosor nanométrico ($\leq 100nm$), ya sea que tenga una morfología continua o una morfología discontinua tipo isla, este tipo de películas usualmente es preparado por técnicas convencionales tal como depósito físico de vapor (PVD), depósito químico de vapor (CVD), o depósito electro química (ECD). El segundo tipo se refiere a las películas constituidas de objetos nanoestructurados, comparados con el primer tipo la morfología es mas complicada y su fabricación y síntesis es mas diversa. Las técnicas de depósito convencionales mencionadas aún juegan un rol importante aunque en los últimos 20 años, ha habido un gran número de técnicas que han sido desarrolladas que se están volviendo más significativas, de hecho la fabricación de películas nanoestructuradas es compatible con las técnicas de nanofabricación en general, se pueden catalogar las técnicas fabricación de acuerdo a enfoques arriba-abajo y abajo-arriba. El enfoque arriba-abajo se refiere a una máquina que reduce estructuras macrométricas a materiales en escala nanométrica, mientras que el enfoque abajo-arriba se refiere al autoensamblado controlado o directo de átomos o moléculas en nanoestructuras. La fabricación arriba-abajo usualmente consiste en al menos un paso de litografía u otro paso de definición de tamaño y un paso de grabado. Este trabajo se centra en como utilizar el enfoque abajo-arriba para fabricar películas delgadas nanoestructuradas de

CdSe.

Al aumentar la temperatura aumenta el movimiento aleatorio de agitación térmica, pudiéndose romper algunos enlaces covalentes y creándose, de esta forma, pares electrón-hueco. Desde el punto de vista energético, esta situación aparece reflejada en la Figura 2.1. La rotura de un enlace covalente equivale al paso de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, quedando de esta forma las dos bandas parcialmente llenas, lo que implica que al aplicar un campo eléctrico exterior es posible obtener un movimiento resultante en ambas. Los electrones de la banda de conducción son los electrones liberados del enlace covalente a los que a partir de ahora designaremos simplemente “electrones”. El estado vacío que ha quedado en la banda de valencia puede ser ocupado por otros electrones ligados, por otros electrones de valencia, o lo que es lo mismo, podemos imaginarnos a dicho estado vacío moviéndose por la estructura. Lo que acabamos de describir, es el segundo tipo de portador que se encuentra en los semiconductores, el “hueco”. El modelo de bandas de energía que se acaba de presentar no es exclusivo de los semiconductores, sino que puede aplicarse a todos los materiales. Desde el punto de vista energético, la diferencia entre un metal, aislante y semiconductor radica en su gap de energía, E_G , o lo que es lo mismo, en el número de portadores libres de los que se puede disponer a una misma temperatura T .

Las películas delgadas pueden ser preparadas usando varias técnicas físicas y químicas [11], pero el depósito químico es una técnica económica que produce películas de buena calidad con mejor estequiometría, óptimo para aplicación a dispositivos [4].

Técnicas de fabricación en fase gaseosa

Los métodos de fabricación en fase gaseosa representan un ambiente limpio de fabricación o síntesis debido a que la mayoría de éstos métodos se realizan bajo vacío de acuerdo con las condiciones generales de síntesis existen cuatro métodos de síntesis generales, el método de transporte térmico de vapor, el método de fabricación asistido por catálisis, depósito físico de vapor y el método de depósito químico de vapor.

Técnicas de fabricación en fase líquida

Las técnicas de fabricación en fase líquida están relacionadas con las síntesis de películas delgadas nanoestructuradas en un ambiente húmedo. Esos procesos usualmente ocurren a temperaturas relativamente bajas aunque involucran reacciones químicas, algunos ejemplos son, los métodos Sol-Gel, recubrimiento por centrifugación, métodos de inmersión en copolímero, depósito electroquímico etc.

Técnicas de síntesis basadas en plantilla

Las técnicas de síntesis basadas en plantilla son un método sencillo y simple para fabricar películas nanoestructuradas, La idea básica detrás de este método es tratar de crecer nanoestructuras como moldes y aplicar otra técnica de fabricación o síntesis para replicar total o parcialmente sus estructuras. La plantilla puede ser cualquier nanoestructura incluyendo nanopartículas, nanovarillas, nanocables, material nanoporoso, coloides e incluso DNA o proteínas. Este método involucra al menos dos pasos mayores, obtener una plantilla y replicarla. La fabricación de la plantilla puede ser realizado por una de las técnicas de síntesis en fase líquida o gaseosa mientras que la replicación debe ser realizada por otro método, así la técnica de síntesis basada en plantilla será compuesta por la combinación de al menos dos diferentes técnicas de síntesis.

2.2. Síntesis por depósito Químico

El depósito químico se refiere a depósito de películas en un sustrato sólido desde debido a una reacción en una solución. En una solución, la sal Cd puede ser convertida a CdSe adicionando iones seleniuro, la solución CdSe inmediatamente precipitará. Esta técnica es muy frecuentemente utilizada para depositar compuestos calcogenuros. Los calcogenuros son una serie de compuestos químicos que contienen un anión formado por un elemento anfígeno (Grupo 16) y un elemento metal de carácter electropositivo.

El depósito químico ha sido utilizado para crecer películas de CdSe con una estructura nanocrystalina y exhibir efectos de cuantización de tamaño debido al tamaño

pequeño de cristal. Una de las ventajas mas obvias es el control de las propiedades ópticas con los parámetros de procesamiento, se ha mostrado que se puede obtener películas que exhiban un barrido hacia el rojo en el espectro óptico a partir de una razón entre agente complejante y precursor de cadmio [5].

En general el depósito químico puede ser usado para depositar cualquier compuesto que satisfaga los siguientes requerimientos.

1. El compuesto puede realizarse por simple precipitación, es decir, se puede formar un compuesto estequiométrico compuesto por la reacción iónica.
2. El compuesto deberá ser preferiblemente altamente insoluble en la solución usada.
3. El compuesto deberá ser estable químicamente en la solución.
4. Si la reacción ocurre por medio de aniones libres, estos deberán ser generados lentamente para prevenir una precipitación repentina, si esta reacción es del tipo descomposición de complejo, como en el caso del presente trabajo, entonces la descomposición del complejo metálico también deberá ocurrir lentamente.

2.2.1. Fundamentos

La técnica de depósito por baño químico (CBD) también conocido como depósito de solución química (CSD) o simplemente depósito químico fue descrito en 1869 y ha sido usado desde entonces para depositar películas de muchos semiconductores diferentes. Es el método mas simple disponible para este propósito, todo lo que se necesita es un contenedor para contener a la solución acuosa compuesta por varios químicos y un sustrato en el cual se realizará el depósito. Se pueden agregar mas variables a la técnica tales como un mecanismo para la agitación y un termostato para mantener la temperatura del baño a una temperatura constante especifica, aditamentos que pueden ser muy útiles. A pesar de esta simplicidad extrema, el entendimiento de los mecanismos envueltos en el depósito y la habilidad para ampliar el rango de depósitos obtenidos así como el control de muchas otras propiedades es usualmente no tan simple. Sin embargo el depósito químico ha experimentado un renacimiento recientemente debido

en gran medida a su uso abrumadoramente exitoso en el depósito de capas en celdas fotovoltaicas basadas en película delgada [12].

Solubilidad

El concepto central necesario para el entendimiento de los mecanismos del depósito químico es el producto de solubilidad (K_{sp}). El producto de solubilidad proporciona la solubilidad de una sal iónica soluble. Considerando a la sal CdSe en equilibrio con su solución acuosa saturada:



El subíndice S representa la fase sólida. CdSe se disuelve en agua que da a lugar a una pequeña concentración de iones Cd y Se . Esta concentración está definida por el producto de solubilidad, k_{sp} , el producto de las concentraciones de los iones disueltos:

$$K_{sp} = [\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] \quad (2.4)$$

o más generalmente, para la disolución:



$$K_{sp} = [\text{M}^{n+}]^a [\text{X}^{m-}]^b \quad (2.6)$$

Entre mas soluble es la sal, mayor es el producto iónico y mayor es K_{sp} , sin embargo, K_{sp} también depende del número de iones envueltos. Para el CdSe un valor aproximado es $K_{sp} = 4 \times 10^{-35}$.

En soluciones altamente alcalinas, la mayoría de los iones seleniuro estarán en la forma de HSe^- mas que Se^{2-} . Esto debido al equilibrio entre dos especies:



Así un pH de 11 (un valor común en depósito químico), el cual da un valor de $[\text{OH}^-]$

a temperatura ambiente de $10^{-3}M$, la concentración de iones Se^{2-} será :

$$[Se^{2-}] = 10^{-3,3} [HSe^{-}] [H^{-}] = 10^{-6,3} [HSe^{-}] \quad (2.8)$$

Por lo tanto el ión seleniuro con mayor presencia en la solución será HSe^{-} dado que K_{sp} está dado en términos de $[Se^{2-}]$ se puede escribir $[Se^{2-}]$ en términos de $[H^{+}]$ usando la ecuación (2.7):

$$[Se^{2-}] = \frac{10^{-17,3} [HSe^{-}]}{[H^{+}]} \quad (2.9)$$

Y así derivar el producto de solubilidad de un Seleniuro, M_xSe_y , en términos de la concentración dominante HSe^{-} :

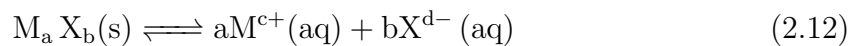
$$K_{sp} = [M^{2y/x+}]^x [Se^{2-}]^y = [M^{2y/x+}]^x 10^{-17,3} \frac{[HSe^{-}]^y}{[H^{+}]^y} \quad (2.10)$$

Para aplicar el concepto de producto de solubilidad al depósito químico, es útil considerarlo en términos de que concentración de iones es requerida en solución antes de que la precipitación ocurra, así para el CdSe con un valor de K_{sp} aproximado de 4×10^{-35}

$$[Cd^{2+}][Se^{2-}] = 4 \times 10^{-35} M \quad (2.11)$$

Mientras que en la concentración de cada ión será igual cuando la disolución del sólido sea considerado, para la formación del sólido a partir de iones, puede ser totalmente diferente, es el producto de las concentraciones el que es importante. Así una solución 0,2M en iones seleniuro y $4 \times 10^{-34}M$ en iones de Cd^{2+} en un principio precipitará en CdSe debido a que el producto de iones será mas grande que K_{sp} , mientras que 0,1M de selenio y la misma cantidad de iones Cd^{2+} (4×10^{-34}) no lo hará.

K_{sp} puede ser derivado teóricamente de las energías libres de formación de especies involucradas en el equilibrio de disolución.



La energía libre de disolución está dada por:

$$\Delta G^0 = a\Delta G^0(aM^{c+}(aq)) + b\Delta G^0(X^{d-}(aq)) - \Delta G^0(M_aX_b(s)) \quad (2.13)$$

y dado que:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2.14)$$

$$\ln K_{sp} = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (2.15)$$

así:

$$\ln K_{sp} = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (2.16)$$

Dado que K_{sp} es una cantidad termodinámica, el producto iónico que debe resultar en precipitación puede no necesariamente hacerlo debido a razones cinéticas. Este podría ser el caso de supersaturación. En la práctica sin embargo, el producto de solubilidad nos da una buena idea de cuando la precipitación ocurrirá en la mayoría de los casos. Algunas reacciones de depósito químico se llevan a cabo por medio de un intermediario metal hidróxido, la concentración de iones OH^- en la solución es particularmente importante en tales casos y dado que en la mayoría de los casos el depósito químico es llevado a cabo en solución acuosa, el pH de la solución proporciona esta concentración. La dependencia de la constante de ionización del agua de la temperatura debe ser tomada en cuenta al momento de traducir pH en la concentración de iones OH^- . Se puede calcular la constante de ionización del agua K_w de la relación siguiente:

$$-\log K_w = -\log[H^+][OH^-] = -\log[H^+] - \log[OH^-] \quad (2.17)$$

$$= pH - \log[OH^-] \quad (2.18)$$

La concentración de iones OH^- se incrementa por casi dos ordenes de magnitud entre 0 y 60° C.

Por ello la formación de un hidróxido metálico en una solución acuosa será fuertemente dependiente de la temperatura cuando el producto de los iones metálicos libres

Cuadro 2.1: Efecto de la temperatura en la concentración de iones OH^-

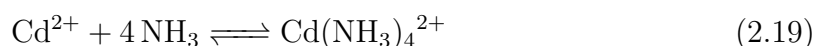
Temp. ° C	$-\log_{10}K_w$	Concentración OH^- a pH=10
0	14.9444	1.138×10^{-5}
10	14.535	2.917×10^{-5}
20	14.167	6.808×10^{-5}
30	13.833	1.469×10^{-5}
40	13.535	2.917×10^{-5}
50	13.262	5.470×10^{-5}
60	13.017	9.616×10^{-5}

y iones OH^- sea cercano al producto de solubilidad del hidróxido, aunque en algunos casos el incremento de K_{sp} con la temperatura puede alterar parcialmente este efecto.

Acomplejamiento

La mayoría de las reacciones de depósito químico son llevadas a cabo en solución alcalina, para prevenir la precipitación de hidróxidos metálicos, se utiliza un agente acomplejante, a menudo llamado ligante. El acomplejante también reduce la concentración de iones metálicos libres lo cual previene la precipitación en bulto del producto deseado.

Si una solución de KOH es agregada a una solución de sal de cadmio $Cd(OH)_2$ precipitará inmediatamente. K_{sp} de $Cd(OH)_2$ es 2×10^{-14} a temperatura ambiente, por la ecuación 2.6 se puede calcular que la concentración de Cd por arriba de 2×10^{-8} es suficiente para para iniciar la formación de $Cd(OH)_2$. Si hidróxido de amonio el cual es un acomplejante común en el depósito químico es agregado a una suspensión de $Cd(OH)_2$, el $Cd(OH)_2$ se redisolverá, asumiendo que suficientemente amonio es agregado, puede ser calculado de la constante de estabilidad del complejo entre el amonio y el cadmio. El equilibrio de esta reacción está dado por:



y la constante de estabilidad para la reacción descrita es:

$$K_s = \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}{[Cd^{2+}][NH_3]^4} = 1,3 \times 10^7 \quad (2.20)$$

Según lo anterior, $Cd(OH_2)$ precipitará cuando los iones libres de Cd^{2+} sean mas grande que $2 \times 10^{-8} M$ a temperatura ambiente y un $pH = 11$. De la ecuación 2.20 para una concentración de $0,01 M$ se puede calcular que una concentración de NH_3 de $0,79 M$ resultará en una concentración libre de iones Cd^{2+} de $2 \times 10^{-8} M$. Agregando NH_3 debido al acomplejamiento ($0.1 \times 4 M$), la concentración mínima requerida para prevenir la precipitación de $Cd(OH)_2$ es por lo tanto $1,19 M$, a una concentración de $0.01 M$ típica en depósitos de Cd, la concentración correspondiente de NH_3 es $0.5 M$ [13]. A una temperatura de depósito típica para depósitos de CdSe y CdS de $60^\circ C$ el producto iónico es 13, debido a esto la concentración de iones H^- a un $pH = 11$ será $10^{-2} M$, si se calcula la concentración de NH_3 mínima para prevenir la precipitación de $Cd(OH)_2$ a $60^\circ C$ y $0.01 M$ de Cd resulta en $1.44 M$, $pH=11$ es un valor típico escogido para este tipo de depósitos, para valores mas altos de pH y a temperaturas más altas con un valor fijo de pH, los cuales implican un aumento de iones OH^- , más amonía será requerido con el objeto de prevenir la precipitación de $CD(OH)_2$. Debido a esto, entre mayor sea la temperatura de depósito mayor será la precipitación Además a medida que la temperatura aumenta, la constante de estabilidad del complejo disminuye. La constante de estabilidad de un complejo es dependiente de la temperatura, incrementar la temperatura aumenta la disociación del complejo, esto puede ser explicado por medio del principio de Le Chatelier el cual propone que si hay un cambio en alguno de los parámetros, la reacción se inclinará en la dirección que se opone a tal cambio. De acuerdo a lo anterior, un aumento en la temperatura causará que la reacción vaya en la dirección en la cual es calor es absorbido, es decir, la disociación del complejo, la dependencia de la constante de estabilidad de la temperatura se explica mediante la ecuación 2.21.

$$\ln K = \frac{-\Delta H_0}{RT} \quad (2.21)$$

Donde ΔH_0 es el cambio de entalpía en el proceso y R es la constante de los gases. Esta ecuación representa una aproximación debido a que ignora el cambio de entropía que actúa en la dirección opuesta a la formación del complejo. De acuerdo con la ecuación 2.20 la constante de estabilidad no depende de la concentración de las especies

involucradas en el complejo. Sin embargo, el complejo se vuelve menos estable para soluciones muy diluidas. Esto es porque la ecuación 2.19 no es estrictamente correcta, una representación mas precisa sería:



Dado que la amonia es un ligante mas fuerte que el agua, se intercambiará toda el agua mientras la concentración de agua no sea muy baja.

2.2.2. Nucleación y crecimiento

El depósito por baño químico puede ocurrir por medio de ya sea nucleación homogénea inicial o por nucleación heterogénea en un substrato, dependiendo del mecanismo de depósito.

Nucleación Homogénea

Un precipitado será formado cuando el producto de concentraciones de iones y cationes excede el límite de saturación, la transformación de fase ocurre cuando la energía libre de la nueva fase es mas baja que la fase metaestable. La solubilidad del producto no provee información acerca de como las partículas de la solución formarán nucleación.

La nucleación homogénea puede ocurrir debido a fluctuaciones locales en la solución ya sea concentración, temperatura u otras variables. El primer paso de la nucleación en la colisión de iones individuales que formaran embriones, que son inestables contra la redisolución. Los embriones pueden crecer sumando o colectando diversas especies que colisionan con ellos, para el depósito químico, la adsorción de iones en los embriones parece ser el mecanismo de crecimiento mas probable, también pueden crecer por colisiones entre los mismos embriones. Los embriones pueden redisolverse en la solución antes de que tengan la oportunidad de crecer en partículas estables. Debido a la gran área superficial y gran energía superficial de tales partículas son termodinámicamente inestables contra la redisolución. Estas pueden ser estabilizadas cinéticamente a bajas

temperaturas, lo cual incrementa su tiempo de vida y así se incrementa la probabilidad de que crezcan y tengan un tamaño termodinámicamente estable, esto es la razón por la cual partículas pequeñas pueden ser formadas a bajas temperaturas en una reacción de precipitación, los embriones inestables duran lo suficiente para crecer en partículas estables, mientras que a altas temperaturas se redisolven, reduciendo la densidad del núcleo. El radio crítico R_c es el radio del embrión que tiene 50 % de probabilidad de redisolverse o crecer a un núcleo estable, está determinado por un balance entre la energía superficial requerida para formar el embrión.

$$E_s = 5\pi R^2 \sigma \quad (2.23)$$

y la energía liberada cuando una partícula esférica es formada:

$$E_v = \pi R^3 \rho L / 3 \quad (2.24)$$

Donde ρ es la densidad del sólido y L es el calor de la solución.

Nucleación heterogénea

En la nucleación heterogénea, embriones subcríticos pueden ser absorbidos en el sustrato. La energía requerida para formar una interface entre el embrión y el sustrato será típicamente menor que la requerida en nucleación homogénea, usualmente la nucleación heterogénea que preferida sobre la nucleación homogénea debido a que puede ocurrir en condiciones cerca de saturación en equilibrio, una ventaja considerando el alto grado de supersaturación requerido para nucleación homogénea. En este caso, el núcleo puede crecer ya sea por difusión superficial o por adición de material a la solución. Es importante resaltar que el núcleo se encuentra en un estado subcrítico en la solución, pero cuando se encuentra en el sustrato este debe ser supercrítico, esto es debido a la reducción del contacto entre el núcleo y la solución así como la estabilización del núcleo absorbido.

Dependiendo de la química superficial del sustrato, se pueden adsorber más átomos en la superficie, iones individuales o especies moleculares pueden ser absorbidas,

creando núcleos para un posterior crecimiento.

a nucleación puramente homogénea es probablemente menos común de lo que parece, debido a la facilidad de nucleación en sobre una fase sólida, cualquier materia sólida en la solución actuará como centro de nucleación.

Crecimiento de cristales

Una vez que el núcleo ha sido formado, existen varias maneras en las cuales se puede incrementar el tamaño, como la continuación del proceso de crecimiento de embriones, el cuál puede ser considerado como un proceso de autoensamblaje. Para el CdSe ya sea Cd^{2+} o Se^{2-} se absorberán.

El siguiente paso será la adsorción de un ión opuestamente cargado para dar a lugar a una molécula adicional de CdSe. Este proceso continuará hasta que todos los iones sean adsorbidos o que el proceso sea bloqueado por una especie diferente, además el crecimiento puede continuar en una orientación dando lugar a policristalinidad. Otro mecanismo de crecimiento da lugar cuando embriones o partículas pequeñas que se encuentran cerca de cristales mas grandes son redisueltas debido a que iones que formados por la disolución de las partículas mas pequeñas, se incorporan a la partícula grande, favoreciendo la disolución de la partícula pequeña, de esta manera, los cristales mas grandes crecen a expensas de los pequeños.

Si la concentración de partículas es lo suficientemente grande, la probabilidad de colisiones entre esas partículas se vuelve alta, esto puede dar dos resultados diferentes, agregación o coalescencia.

Cuando dos partículas se acercan la una a la otra, a menudo estas se pegarán la una a la otra debido a las fuerza de van der Waals, esto continuará hasta que una partícula grande sea formada. Este proceso se llama agregación y la partícula resultante se le llama agregado. En un agregado hay límites de grano entre las cristalitas individuales, sin embargo en algunos casos si la temperatura es lo suficientemente alta para permitir la difusión de cristales, puede ocurrir la difusión superficial donde dos a mas partículas sean agregadas.

Distribución de partículas

Si la nucleación ocurre en un tiempo corto, mientras que el crecimiento, proceso que se da a lugar separadamente ocurre a un tiempo más largo pero sin nucleación adicional, es probable que la distribución de tamaño sea estrecha, dado que todos los núcleos deberían de tener tamaño similar y crecer al mismo tiempo, en el caso opuesto, si a nucleación y crecimiento ocurren al mismo tiempo, esto da a lugar a una distribución de tamaño mas amplia.

En depósito químico donde la reacción es lenta, se puede esperar que la nucleación y crecimiento siempre ocurra al mismo tiempo, resultando en una distribución de tamaño amplio, esto se espera en nucleación heterogénea sobre un substrato, sin embargo, para mecanismos donde la nucleación homogénea de una fase intermedia ocurre rápido pero el proceso para el compuesto final es lento, la nucleación y crecimiento pueden ser separados.

2.2.3. Formación de aniones calcogenuros

Como se mencionó a principios de esta sección, unos de los requerimientos para que el depósito tenga lugar es la lenta liberación de aniones, en este caso, un anión calcogenuro.

Seleniuro

El precursor de aniones seleniuro utilizado fue la selenourea, el cual se hidroliza para dar lugar a iones selenio, fue la fuente más común de iones de Se. es un compuesto inestable que usualmente requiere la presencia de un agente reductor. Dimetilselenourea es mas estable que la selenourea pero es difícil trabajar con el. La fuente mas común utilizado actualmente es el selenosulfato (Na_2SeSO_3)

2.2.4. Mecanismos del depósito químico

Hay dos diferentes procesos en los cuales se puede dividir los mecanismos de depósito químico: Reacciones iónicas involucrando aniones libres y la descomposición de com-

plejos metálicos, a su vez estos dos procesos pueden ser divididos en dos: formación de moléculas individuales que se agruparán y eventualmente formarán un cristal o partícula y la mediación de una fase sólida, usualmente un hidróxido metálico. Tomando a CdSe para formar una película visible de CdSe, las condiciones deben ser elegidas de tal manera que la precipitación en bulto sea prevenida o disminuida drásticamente, este es el propósito de precursores calcogenuros, permitir la lenta formación del metal calcogenuro (CdSe).

Mecanismo ión por ión

Es el mecanismo mas simple, se le llama así dado que ocurre en reacciones iónicas secuenciales. La base de este mecanismo está dado por:



Si el producto iónico $[\text{Cd}^{2+}][\text{Se}^{2-}]$ excede el producto de solubilidad K_{sp} del CdSe (4×10^{-35}) entonces, CdSe formará una fase sólida, si la reacción es llevada a cabo en una solución alcalina, entonces se necesita un agente acomplejante que mantenga el ión metálico en la solución y prevenir que precipité el hidróxido. La descomposición del precursor calcogenuro puede ser controlado sobre un gran rango de parámetros, como la temperatura, el pH, la concentración de precursores, la razón de formación puede ser controlada.

Para que la nucleación ocurra de manera homogénea en una solución libre de partículas por medio del proceso ión por ión, típicamente es requerido un alto nivel de supersaturación, la presencia de una superficie sólida como centro de nucleación agrega un alto nivel heterogéneo que facilita la nucleación, por eso los depósitos que se llevan a cabo por este mecanismo tienden a ocurrir en el substrato u otras superficies, mas que involucrar gran cantidad de precipitados, típico del mecanismo de hidróxido, es decir, la superficie puede ser considerado como un catalizador.

Hablando de adhesión, la fuerza mas importante involucrada es la fuerza de atracción de van der Waals, en una etapa inicial hay interacciones químicas entre el depósito

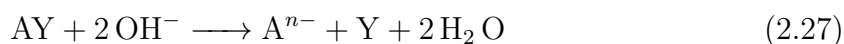
y el substrato, Si es químicamente favorable algunos compuestos interactuarán con el substrato para formar enlaces, esto promoverá una buena adhesión entre el depósito y el substrato. También podrá haber interacciones químicas y electrostáticas entre las superficies y los cristales individuales. Las caras de cristales polares de Se se pueden enlazar a caras metálicas negativas de un cristal adyacente si las orientaciones son adecuadas. Sin embargo las interacciones de van der Waals entre los cristales en la solución fuertemente iónica es suficiente para asegurar la adhesión entre cristales.

Una vez que la nucleación ha iniciado en el substrato, generalmente es mas fácil para la película crecer, dado que el depósito usualmente ocurre mayormente en la superficie con núcleos que en una superficie libre. Los cristales continuarán creciendo hasta que el proceso sea bloqueado de alguna manera, como impedimento histórico o adsorción de sustancias activas superficialmente en la solución.

El mecanismo de ión por ión simple para un compuesto calcogenuro es el siguiente:



Disociación del complejo para liberar iones metálicos.



Formación del anión

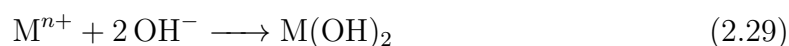


Formación del compuesto calcogenuro por medio de ración iónica.

Donde M representa el metal, A ión del grupo Anfígeno, Y y X los compuestos precursores de los iones calcogenuro, n y m números enteros positivos y MA el compuesto calcogenuro que se desea formar.

Mecanismo de conglomerado de hidróxido

A menudo los hidróxidos metálicos son intermediarios en el proceso de depósito químico, si la concentración del complejo no es lo suficientemente alta para prevenir la formación de estos, entonces una pequeña cantidad se formará no como un precipitado visible, si no como un coloide, dado que usualmente los coloides no dispersan luz, estos típicamente no son visibles a la luz. La formación de un compuesto calcogenuro se lleva a cabo formando una reacción que libere lentamente iones del grupo anfígeno junto con los iones metálicos:



seguido de :



La reacción 2.30 ocurre por que la energía de formación del compuesto calcogenuro es mas negativa que aquella de la formación del hidróxido metálico.

2.3. Nanocrystalinidad y cuantización de tamaño en películas semiconductoras depositadas químicamente

Depósito químico es una técnica de baja temperatura en comparación con la mayoría de los métodos de depósito de películas semiconductoras. Esto tiene ventajas y desventajas, una ventaja obvia es la simplicidad del procesamiento inherente de una baja temperatura. Lo que puede ser una ventaja más importante es que un depósito a baja temperatura por lo general (aunque no siempre) resultar en un tamaño de cristal pequeño. Hace tan sólo una década, esto hubiera sido considerado una desventaja grande en ese entonces casi siempre se deseaba un tamaño de cristal grande, por ejemplo, para celdas fotovoltaicas con el fin de minimizar límite de grano de recombinación. Sin embargo, con el creciente énfasis en materiales nanoestructurados en la última década, esta característica de las películas depositadas químicamente se considera una ventaja.

Esta sección consta principalmente de los efectos del tamaño cuánticos en películas nanocrystalinas depositadas químicamente. Otra propiedad importante está relacionada con el gran porcentaje de átomos situados en la superficie de los nanocristales de estas películas, por ejemplo $\approx 50\%$ para un tamaño de cristal de unos pocos nm, este es el efecto de adsorción molecular y especies iónicas en las superficies de nanocristales. Este aspecto ha sido tratado mucho menos en la bibliografía que la cuantización de tamaño.

Las propiedades físicas de un semiconductor nanocrystalino son denominadas por el confinamiento espacial de las excitaciones. el confinamiento cuántico, el ensanchamiento del ancho de banda prohibida con la disminución del tamaño de cristal y sus implicaciones para la estructura electrónica y fotofísica ha despertado un considerable interés. [14, 15, 16]

2.3.1. El efecto de cuantización del tamaño

Los términos nanocrystalinidad y puntos cuánticos son a menudo usados indistintamente, puntos cuánticos son nanocristales invariables que exhiben efectos de cuantización de tamaño que son manifestados por un corrimiento en el azul en el espectro óptico, mientras que los nanocristales pueden o no pueden ser lo suficientemente pequeños para exhibir tales efecto.

La cuantización en tres dimensiones se debe a la localización de los electrones y huecos confinados en un volumen, como por ejemplo en un nanocrystal semiconductor, resultando en el cambio de la energía de estructura de bandas, a medida que el tamaño de cristal disminuye debajo de cierto límite de tamaño asociado con el diámetro de excitón de bohr, el espacio entre niveles en las bandas se vuelve mas grande a medida que la estructura de bandas de energía cambia de quasi-continuas a discretas y cuantizadas, y el ancho de banda prohibida aumenta. Este cambio es manifestado como un barrido azul en el espectro óptico de un punto cuántico.

Hay muchos modelos teóricos que correlacionan el incremento del ancho de banda prohibida con el tamaño de cristal. Sin embargo para nuestros propósitos, el modelo mas conveniente es el modelo de masa efectiva, dado que es el mas sencillo de entender. EL modelo de masa efectiva está basado en la energía de la configuración de la partícula

con menor energía en una caja, tomando en cuenta que el término relevante de masa es dado por una masa efectiva reducida μ , donde mu es dado por:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (2.31)$$

La masa efectiva de los huecos m_h y electrones m_e representan las masas que esas cargas aparecen tener cuando se mueven en un sólido mas que en el espacio libre, y eso varía de material en material. Con el efecto de cuantización de tamaño, estos también varían con el tamaño de cristal, particularmente para puntos cuánticos pequeños, esta es la limitación del modelo de masa efectiva.

El incremento de ancho de banda prohibida, ΔE de un semiconductor debido a la cuantización de tamaño es dado por:

$$\Delta E = \frac{h^2\pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1,79e2}{\epsilon R} \quad (2.32)$$

Donde el primer término en el lado derecho es la localización de energía. y el segundo término representa la reducción en el incremento de energía debido a las interacciones entre los electrones y huecos y es una función de la constante dieléctrica del semiconductor ϵ . El incremento del ancho de banda prohibida es inversamente dependiente tanto de la masa efectiva reducida y el cuadrado del radio. Por lo tanto el ancho de banda prohibida se incrementará como una función parabólica a medida que el radio disminuye, experimentalmente se observa que la razón de incremento es menor a esto y un exponente menor a 2 da un mejor ajuste en el incremento del ancho de banda prohibida con la disminución del radio. La importancia de lo anterior es que un semiconductor posee un gran rango de ancho de banda prohibida, el cual puede ser ajustado si el tamaño de cristal es controlado. Este ajuste del ancho de banda prohibida permite controlar idealmente todas las propiedades dependientes del ancho de banda prohibida, la más obvia es el espectro de transmisión óptica y esta es la propiedad que es mas comunmente medida para cuantizar el efecto de cuantización de tamaño, dado que el ancho de banda prohibida puede ser estimado de este espectro.

Los factores que determinan el tamaño del cristal son dos, que por lo general afec-

tan el tamaño del cristal de cualquier material en particular: el mecanismo de depósito mismo y la temperatura de depósito. Se espera que el mecanismo de aglomeración de hidróxido resulte un tamaño de cristal similar a la aglomeración original del hidróxido con un cierto grado de crecimiento posible, mientras el depósito continúa. Ese tamaño depende principalmente de la temperatura, tanto para altas temperaturas ya que permiten un mayor crecimiento de grano como para temperaturas más bajas debido a que cinéticamente estabilizan núcleos muy pequeños en solución que son termodinámicamente inestables. Por ejemplo, en el mecanismo por conglomerado de hidróxido, donde se cree que el tamaño del cristal puede ser controlado principalmente por el tamaño de los coloides de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, el equilibrio relevante es:



Un número n de esas moléculas pueden formar un conglomerado, $[\text{Cd}(\text{OH})]_n$. Este conglomerado puede continuar creciendo colectando una variedad de especies en solución.

Una puede ser:



Esto continuará hasta que eventualmente el conglomerado será lo suficientemente grande para ser termodinámicamente estable y por lo tanto no se redisolverá, sin embargo si el conglomerado es más pequeño que el radio crítico, habrá una posibilidad de que redissuelva. El tiempo de vida del núcleo dependerá de su tamaño y también de la temperatura, ya que temperaturas pequeñas disminuirá la fase de redisolución. Así temperaturas más pequeñas incrementan la posibilidad de que los radios subcríticos eventualmente crecerán a un tamaño estable. Esta estabilización cinética de pequeños núcleos resulta en una mayor densidad total de núcleos y por lo tanto tamaño de cristal más pequeño dado que las cantidades totales de los reactantes son ajustadas. Para el mecanismo de ión por ión, la nucleación es generalmente más lenta y la densidad de núcleos pequeña, adicionalmente, el crecimiento ocurre idealmente solo en la superficie del sólido, por lo

tanto la nucleación está confinada a dos dimensiones, en contraste de las tres dimensiones para el mecanismo por conglomerado. El crecimiento de cristal puede terminar cuando cristales adyacentes se tocan los unos a los otros o por otro mecanismo de terminación como por ejemplo la adsorción de especies activas en superficie.

2.4. Diseño experimental y Análisis de varianza

2.4.1. Diseño ortogonal taguchi

La parte fundamental de la metodología ideada por el matemático japonés G Taguchi es la optimización de productos y proceso, a fin de asegurar productos robustos, de alta calidad con un menor uso de recursos.

La metodología taguchi consta de tres etapas:

1. Diseño del sistema
2. Diseño de parámetros
3. Diseño de tolerancias

De estas tres, la etapa mas crucial es el diseño de parámetros cuyos objetivos son

1. Identificar que factores afectan la característica calidad en cuanto a su magnitud y en cuanto a su variabilidad.
2. Definir los niveles óptimos en que debe establecerse los factores o variables, a fin de optimizar la operación del producto y hacerlo lo mas estable ante variables externas posible.
3. Identificar que factores afectan en una cantidad considerable cierta característica de calidad a fin de liberar control de los factores y ahorrar costos de pruebas.

La parte importante en la fase del diseño del sistema es determinar los niveles adecuados del diseño de factores. Mientras que el diseño del sistema ayuda a identificar lo niveles del diseño de factores, el diseño de parámetros busca determinar el nivel de factores

que producen el mejor desempeño del proceso bajo estudio. La condición óptima es seleccionada de tal manera que la influencia de los factores de los cuales no se tiene control causan una variación mínima del desempeño del sistema.

El diseño de tolerancias es el paso utilizado para ajustar los resultados del diseño de parámetros disminuyendo la tolerancia de los factores con una influencia significativa en el producto final.

El método Taguchi se basa en la construcción de un conjunto de arreglos ortogonales para llevar a cabo los experimentos de manera mas eficiente, con la menor cantidad de desperdicio.

2.4.2. ANOVA

En el análisis de varianza muchas cantidades tales como los grados de libertad, sumas de cuadrados, cuadrados promedios, etc. son computados y organizados en un formato estándar tabular. Esas cantidades y sus relaciones serán definidas a continuación:

- CF =factor de corrección
 - e = Error experimental
 - F =razón de varianza
 - f =grados de libertad
 - f_e = Grados de libertad del error
 - f_T = Grados de libertad totales
 - n = numero de experimentos
 - r = número de repeticiones
 - P = porcentaje de contribución
 - T = Total de resultados
-

- S = Suma de cuadrados
- S' = suma de cuadrados pura
- V = Varianza (promedio de cuadrados

En un experimento diseñado para determinar el efecto A en la respuesta Y, el factor debe ser probado a niveles, asumiendo n_1 repeticiones de cada experimento que incluye a A_1 y n_2 repeticiones para el nivel A_2 , el número total de experimentos es la suma de experimentos en cada nivel.

Los grados de libertad es un concepto importante y útil, es una medida de la cantidad de información que puede ser determinada por un conjunto de datos.

Los grados de libertad para un conjunto de datos que involucra a un factor equivale al número de niveles menos uno. Para un factor A con cuatro niveles, A_1 puede ser comparado con los datos A_2 , A_3 y A_4 pero no consigo mismo, Así un factor de 4 niveles tiene 3 grados de libertad.

El concepto de grados de libertad puede ser extendido al experimento, un experimento con n ensayos y r repeticiones por cada ensayo tiene $n \times r$ corridas. Los grados de libertad totales se convierte en:

$$f_T = n \times r - 1 \quad (2.36)$$

Los grados de libertad para el término de una suma de cuadrados es igual al número de términos usados para computar la suma de cuadrados y los grados de libertad del término del error f_e el cual es dado por:

$$f_e = f_T - f_A - f_B - f_C \quad (2.37)$$

a suma de cuadrados es una medida de la desviación de los datos experimentales del valor medio de los datos, sumando cada desviación al cuadrado se enfatiza la desviación total.

$$S_T = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (2.38)$$

La suma de cuadrados de la desviación S_T de un valor Y_0 es dado por:

$$S_T = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 + n(\bar{Y} - Y_0)^2 \quad (2.39)$$

La varianza mide la distribución de los datos respecto a la media de estos, dado que los datos son representativos solo de una parte de todos los datos posibles, los grados de libertad son utilizado en los cálculos:

$$\text{Varianza} = \frac{\text{Suma de cuadrados}}{\text{Grados de libertad}} \quad (2.40)$$

ó

$$V = S_T / f \quad (2.41)$$

Cuando la suma promedio de cuadrados es calculada con respecto a la media, es llamada varianza general σ^2 y es definido por:

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (2.42)$$

Si m representa la desviación de la media \bar{Y} de un valor Y_0 :

$$m = (\bar{Y} - Y_0) \quad (2.43)$$

por lo tanto:

$$S_T = n\sigma^2 + nm^2 = n(\sigma^2 + m^2) \quad (2.44)$$

La suma total de cuadrados de la ecuación 2.44 da un estimado de la suma de variaciones de la observaciones individuales con respecto a la media \bar{Y} de datos experimentales y de la variación de la media en referencia a un valor escogido Y_0 . Esta información es valiosa para reducir las variaciones con respecto a la media \bar{Y} y por lo tanto reducir σ^2 .

Suma promedio cuadrada

Si $T = \sum_{i=1}^n (Y_i - Y_0)$ es la suma de todas las desviaciones respecto a un valor específico, entonces la suma promedio de cuadrados de la desviación es:

$$S_m = T^2/n = \frac{[\sum_{i=1}^n (Y_i - Y_0)]^2}{n} = nm^* \quad (2.45)$$

El valor estimado característico o valor esperado incluye una parte de la varianza general, por lo tanto representando el valor esperado característico con $E(S_m)$:

$$E(S_m) = S_m = \sigma^2 + nm^2 \quad (2.46)$$

El término $(S_T - S_m)$ es usualmente referido como el error de la suma de cuadrados.

$$S_e = S_T - S_m = (n - 1)\sigma^2 \quad (2.47)$$

Por lo tanto $S_T = S_e + S_m$ y así el efecto de la varianza total S_T puede ser descompuesto en la desviación media S_m y la desviación S_e con respecto a la media.

Sumas de grados de libertad

Los grados de libertad f_e , f_T y f_m de la suma de cuadrados S_e , S_T y S_m se escribe como sigue:

$$f_T = n = \text{numero de puntos de datos} \quad (2.48)$$

$$f_m = 1 \quad (2.49)$$

$$f_e = f_T - f_m = (n - 1) \quad (2.50)$$

Los grados de libertad f_T es igual a n porque hay n valores independientes de $(Y_i - Y_0)^2$. Para el efecto de factores a diferentes niveles, los grados de libertad son inicialmente el número de observaciones menos 1. En resumen:

$$S_T = n\sigma^2 + nm^2 \quad (2.51)$$

$$s_m = \sigma^2 + nm^2 \quad (2.52)$$

$$S_e = S_T - S_m = (n - 1)\sigma^2 \quad (2.53)$$

Por lo tanto:

$$V_T = \frac{S_T}{F_T} = \sigma^2 + m^2 \quad (2.54)$$

$$V_m = \frac{S_m}{f_m} = \sigma^2 + nm^2 \quad (2.55)$$

$$V_e = \frac{(S_T - S_m)}{f_e} = \sigma^2 \quad (2.56)$$

Se define a F como la razón entre varianza total y el error de varianza. F es acoplado con los grados de libertad para V_T y V_e provee una medida de la confiabilidad de los resultados. Para completar el análisis la varianza de error V_e es removido de S_m y agregado a S_e , los nuevos valores son renombrados como:

$$St = \text{Suma pura de cuadrads} \quad (2.57)$$

$$St = \text{error puro} \quad (2.58)$$

Esta reformulación permite el cálculo del porcentaje de contribución, P para la media P_m o para cualquier factor individual (P_A , P_B , etc)

Razón de varianza

La razón de varianza, comúnmente llamado F , es la razón de varianza debida al efecto de un factor y varianza debido al término del error. Esta razón es utilizado para medir la importancia del factor bajo estudio con respecto a la varianza de todos los factores incluidos en el término de error. El valor F obtenido en el análisis es comparado con el valor de las tablas F estándar para otorgar un nivel de importancia estadístico. Para usar las tablas, se ingresa el valor de grados de libertad en el numerador para determinar la columna y los grados de libertad del denominador de la fila, la intersección es el valor F .

Los valores F son calculados por:

$$F_m = V_m/V_e \quad (2.59)$$

$$F_e = V_e/V_e = 1 \quad (2.60)$$

y para el factor A está dado por:

$$F_A = V_A/V_e \quad (2.61)$$

Suma pura de cuadrados

En las ecuaciones 2.51, 2.52 y 2.53, por cada suma de cuadrados hay un término de varianza general σ^2 expresado como *grados de libertad* $\times \sigma^2$. Cuando este término es substraído de la expresión de suma de cuadrados, lo que queda es llamado suma pura de cuadrados, dado que S_m tiene solo un grado de libertad solo contiene un σ^2 y por lo tanto V_e , así la pura suma de cuadrados para S_m es:

$$S'_m = S_m - V_e = \sigma^2 + nm^2 - \sigma^2 = nm^2 \quad (2.62)$$

La porción de la varianza del error restado de la suma de cuadrados para S_m es sumado al término de error, por lo tanto:

$$S'_e = S_e + V_e \quad (2.63)$$

Si los factores A, B, C teniendo los grados de libertad f_A , f_B y f_C son incluidos en un experimento, sus sumas puras de cuadrados son determinados por:

$$S'_A = S_A - f_A \times V_e \quad (2.64)$$

$$S'_B = S_B - f_B \times V_e \quad (2.65)$$

$$S'_C = S_C - f_C \times V_e \quad (2.66)$$

$$S'_e = S_e + (f_A + f_B + f_C) \times V_e \quad (2.67)$$

Porcentaje de contribución

El porcentaje de contribución para cualquier factor es obtenido dividiendo la suma pura de cuadrados para ese factor por S_T y multiplicando el resultado por 100. El porcentaje de contribución es denotado por P y puede ser calculado usando las siguientes ecuaciones:

$$P_m = S'I_m \times 100/S_T \quad (2.68)$$

$$P_A = S'I_A \times 100/S_T \quad (2.69)$$

$$P_B = S'I_B \times 100/S_T \quad (2.70)$$

$$P_C = S'I_C \times 100/S_T \quad (2.71)$$

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Diseño experimental

El procesamiento de las películas nanoestructuradas de CdSe fue basado en un diseño experimental taguchi L9 mostrado en la tabla 3.1 y el análisis de varianza (ANOVA) descrito en el capítulo 1 fue utilizado para estudiar el comportamiento óptico de los materiales depositados. Para este caso en particular, el diseño experimental taguchi L9 nos permite estudiar el efecto de 4 parámetros en 3 niveles con un mínimo número de ensayos, así como optimizar los parámetros de procesamiento para mejorar las propiedades ópticas. ANOVA provee una visión dentro de los parámetros óptimos de procesamiento y un medio para estimar el porcentaje de contribución de cada uno de los parámetros probados con la variabilidad en las cantidades medidas (ancho de banda prohibida). Para este estudio los parámetros fueron variados en 3 niveles como sigue: concentración de agente acomplejante de glicina (1ml, 3ml y 6ml), concentración de buffer de borato 1ml, 2ml y 4ml. tiempo de depósito (30min, 60min y 90min) y por último temperatura del baño (45°C, 60°C y 75°C), los precursores de cadmio y selenio fueron considerados como parámetros constantes.

Cuadro 3.1: Arreglo ortogonal L_9

Muestra	Agente acomplejante (ml)	Buffer (ml)	Tiempo (minutos)	Temperatura °C
L1	1	1	30	45
L2	1	2	60	60
L3	1	4	90	75
L4	3	1	30	75
L5	3	2	60	45
L6	3	4	90	60
L7	6	1	30	60
L8	6	2	60	75
L9	6	4	90	45

3.2. Preparación de soluciones

Las películas obtenidas fueron sintetizadas por la técnica de depósito de baño químico utilizando un equipo que se muestra en la figura y consistió en un baño de agua marca polyscience el cual es capaz de mantener y controlar la temperatura, un vaso de precipitados el cual contiene la solución de reacción y los sustratos sumergidos de manera vertical para prevenir el sedimento que puede inhibir el crecimiento sobre el cristal.

Las películas de CdSe fueron depositadas sobre portaobjetos de vidrio de 1 mm de espesor, se utiliza este substrato debido a que este material es inerte y amorfo, por lo que durante el proceso de síntesis no se genera contaminación por reacción, tampoco se ve afectado la caracterización óptica y estructural de las películas nanoestructuradas. Como precursor de iones Cd^{2+} se usó nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (0.1M), como fuente de iones Se_2^- se utilizó una solución de selenourea ($\text{NH}_2\text{CSeNH}_2$) (0.1M) y agente acomplejante $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$. Las películas de CdSe han sido obtenidas a partir de una solución con buffer de Borato $\text{pH} = 10$, que es el valor mínimo requerido para convertir iones Cd^{2+} en CdSe. A valores más altos de pH, la conversión de CdSe disminuye, aunque hay una precipitación homogénea que da como resultado que las películas sean más delgadas [17]. Para tener un control adecuado del pH en la reacción, se utilizó una solución de borato. El esquema utilizado es el antes mencionado en la tabla 3.1, la temperatura es variada debido a que la cinética de la reacción aumenta en función de esta.

La razón limitante en el depósito químico es siempre la formación de un ión calcogenuro, en este caso CdSe, la reacción debe ser lenta, si es rápida, ocurrirá precipitación homogénea del metal con poca formación de película, incluso en este caso habrá formación de película, pero en la mayoría de los casos será con un espesor muy delgado y en muchos casos no visible.

En un vaso de precipitados de 80ml de agregaron secuencialmente el precursor de iones de Cd^{+2} , el agente complejante $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, la fuente de iones de Se^{-2} y la fuente de iones de OH necesaria para la hidrólisis de la selenourea y para mantener un pH aproximado a 10, finalmente agua destilada para completar un volumen de 80ml, inmediatamente el vaso que contiene la solución de reacción y los sustratos se introdujo en el baño químico que ya se encontraba a la temperatura de depósito deseada.

Completando el tiempo de depósito, el vaso de reacción se retiró del baño, los sustratos con las películas depositadas fueron removidos y se enjuagaron con agua destilada. se les pasó un algodón húmedo para remover la superficie con el fin de remover partículas que no estén adheridas, finalmente las películas volvieron a ser enjuagadas con agua destilada y se dejaron secar al aire.

3.3. Caracterización

3.3.1. Difracción de rayos X

En un experimento de difracción de rayos X (XRD) los rayos X que inciden sobre una muestra interactúan con los electrones de ésta área dando lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal ocurren interferencias constructivas y destructivas entre los haces dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Solo en ciertas direcciones los haces adyacentes están en fase uno con el otro y ocurre interferencia constructiva para dar un haz difractado resultante en esa dirección. Las condiciones necesarias para que se produzcan difracción están determinadas por la ley de Bragg.

Si sobre una familia de planos con índices de miller (hkl) y espaciado d_{hkl} incide

un haz de rayos X monocromático con longitud de onda k , en una dirección que forma un ángulo θ con la superficie de los planos, sólo se producirá interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumplan la relación

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo 2θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan. Los haces difractados son detectados de tal manera que se miden sus posiciones en el espacio y sus intensidades.

Como en un crystal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. El conjunto de espaciados de un cristal es particular de cada especie cristalina por lo que cada especie cristalina tiene un diagrama de difracción característico. Se dice que el diagrama de difracción es la huella dactilar de las sustancias cristalinas.

La caracterización XRD se realizó en un difractómetro PANalytical Empyrean operado a 45 kV y 40 mA, utilizando radiación CuK (longitud de onda: $1,5406\text{\AA}$). El análisis se logra usando un ángulo de incidencia de $0,5^\circ$. Los patrones de difracción de rayos X se escanean en el intervalo de 30° a 75° de 2θ . La difracción de rayos X se realizó con un paso de escaneo de $0,02^\circ$ y 1s por paso en modo continuo. El análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante el uso de X'Pert High Score Plus software, la versión 4.1 a través de la comparación de los resultados con los patrones de difracción estándar proporcionados por el PDF-2, más la base de datos (ICDD-Centro Internacional de ICDD de Difracción de datos, Newtown Square, PA).

3.3.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) se basa en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen que representa las características topográficas de su superficie.

Cuando un haz de electrones (con un diámetro $< 1nm$) impacta la muestra, se generan varios tipos de señales.

Los electrones absorbidos nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones transmitidos y difractados usan la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Los electrones Auger y rayos X dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella.

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella, estos son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido. Las imágenes con mayor resolución se obtienen utilizando electrones secundarios, esto se debe a que la profundidad de penetración de estos electrones en la muestra es menor que para el caso de los retrodispersados, estos últimos nos dan el contraste de la muestra.

Las muestras fueron caracterizadas en un equipo SEM Hitachi TM3000 Tabletop que cuenta con un dispositivo EDS Bruker XFlash MINSVE en condiciones ambiente y un voltaje de aceleración de 15 keV.

3.3.3. Análisis de energía dispersada de rayos X.

La espectroscopia de energía dispersada de rayos X (EDX) ó microanálisis químico es una técnica de la microscopía electrónica que nos da información referente a la composición de la muestra en escala microscópica. Como se mencionó en la sección anterior, el análisis químico se obtiene de la emisión de rayos X que se genera cuando la muestra es bombardeada con electrones. El haz de electrones experimenta varias colisiones dentro del material, las cuales, en algunos casos, dan como resultado la

ionización de las capas internas de los átomos de la muestra. Los átomos ionizados emiten rayos X. cuando electrones de las capas superiores ocupan los huecos en las capas internas, o emiten electrones de capas superiores.

Los rayos X característicos, que son específicos de los átomos que los emiten, se usan en el microanálisis. Sus longitudes de onda identifican a los elementos que emiten (análisis cualitativo) y las intensidades de las líneas emitidas permiten la determinación de la concentración de los átomos emisores (análisis cuantitativo). Las señales producidas son altamente específicas de modo que pueden usarse para mediciones cuantitativas de alta precisión. La sensibilidad del método abarca hasta partes por millón para la mayoría de los elementos. Los rayos X específicos del elemento son emitidos de una pequeña región alrededor del punto de impacto del haz de electrones, y son por lo tanto, independientes de la composición del resto de la muestra.

3.3.4. Espectroscopía de Absorción

Cuando un haz de luz monocromática incide perpendicularmente sobre una sección lisa de un semiconductor, una cierta fracción de la potencia incidente (I_0) será reflejada (R) y regresará, y el resto será transmitida (T) por el semiconductor. La luz transmitida puede ser absorbida en el semiconductor, siempre que su energía sea mayor que la banda prohibida. E_g , del semiconductor. Cada fotón de luz tiene una energía $h\nu$. donde h es la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} Js$), y ν es la frecuencia de la onda de luz.

La fracción del haz incidente que es absorbida está relacionada con el espesor del material y a la manera en que los fotones interactúan con la estructura del material. La intensidad del haz después de atravesar el material (I) está dada por:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3.2)$$

Donde x es el camino que atraviesa la luz (generalmente el espesor del material) y α es el coeficiente de absorción que depende de la longitud de onda. La ecuación 3.2 se conoce como la Ley de Beer y es el fundamento de la espectroscopia de absorción UV/Vis. El espectrofotómetro mide la relación I/I_0 que es la fracción de radiación transmitida por

la muestra y es igual a T , la transmitancia de la muestra. Muchos espectrofotómetros son diseñados para leer $\%T$ directamente. Sin embargo, la T leída por el espectro, no considera la reflexión de la muestra. Puede aplicarse cuando la reflectividad de la muestra es baja.

El espectro de absorción es simplemente un diagrama de la longitud de onda de la luz absorbida contra la intensidad de absorción (absorbancia o transmitancia). La región espectral de interés abarca desde los 200 a 800 nm. Sin embargo, no siempre la reflectividad (R) es baja y debe considerarse. La transmitancia debe corregirse para el valor de R medido con el espectro de reflexión. Si R y T son conocidos, α puede calcularse.

$$T = (1 - R^2 e^{-\alpha x}) \quad (3.3)$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente al agregar todos los reactivos al vaso de precipitados muestran un aspecto transparente, posteriormente se presentan algunas modificaciones respecto a su coloración en los primeros minutos después de ser introducidos al baño, este comportamiento fue similar para todas las muestras sin importar la temperatura o las concentraciones de buffer o agente acomplejante.

En el momento en que las películas se retiraron de la solución de reacción se observaron diferencias en la coloración, ph y precipitación de las partículas, en la figura 4.1 se muestran las películas obtenidas bajo las condiciones descritas.



Figura 4.1: Imagen de las películas obtenidas

4.1. Caracterización óptica

Se usó espectroscopía de absorción óptica y de fotoluminiscencia para caracterizar las propiedades ópticas de las películas procesadas

Los estudios de fotoluminiscencia fueron llevados a cabo a temperatura ambiente, estos son mostrados en la figura 4.2.

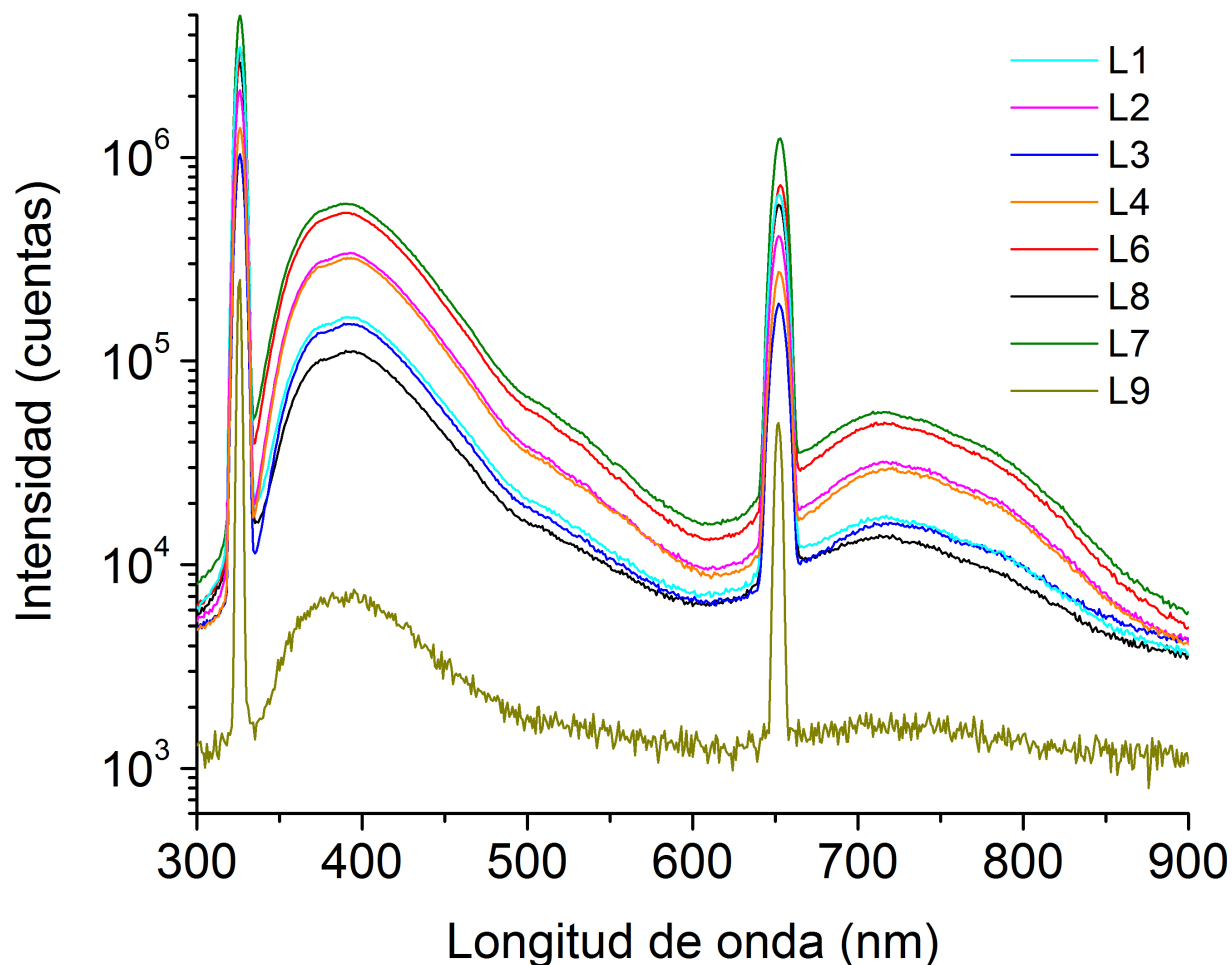


Figura 4.2: Espectro de emisión de fotoluminiscencia para las muestras de L1 a L9 en escala logarítmica, la longitud de onda de excitación es 325nm.

Los picos estrechos en 325nm y 650nm son causados por reflexiones de dispersión de primero y segundo orden de la excitación de luz. El espectro de emisión de fotoluminiscencia muestra dos picos de emisión para todas las muestras, el primero está localizado al rededor de los 390nm y el segundo en los 710nm, asociado con el ancho de banda prohibida del material del material. La mayor intensidad en el pico centrado en 710nm corresponde a la muestra L6 y la menor intensidad a la muestra L9.

Se observa en el espectro de fotoluminiscencia que la longitud de onda de excitación es de 325nm. El espectro de absorción es mostrado en la figura 4.3 , las películas de CdSe depositadas tienen características transparentes y este comportamiento es confirmado por los bajos niveles de absorbancia.

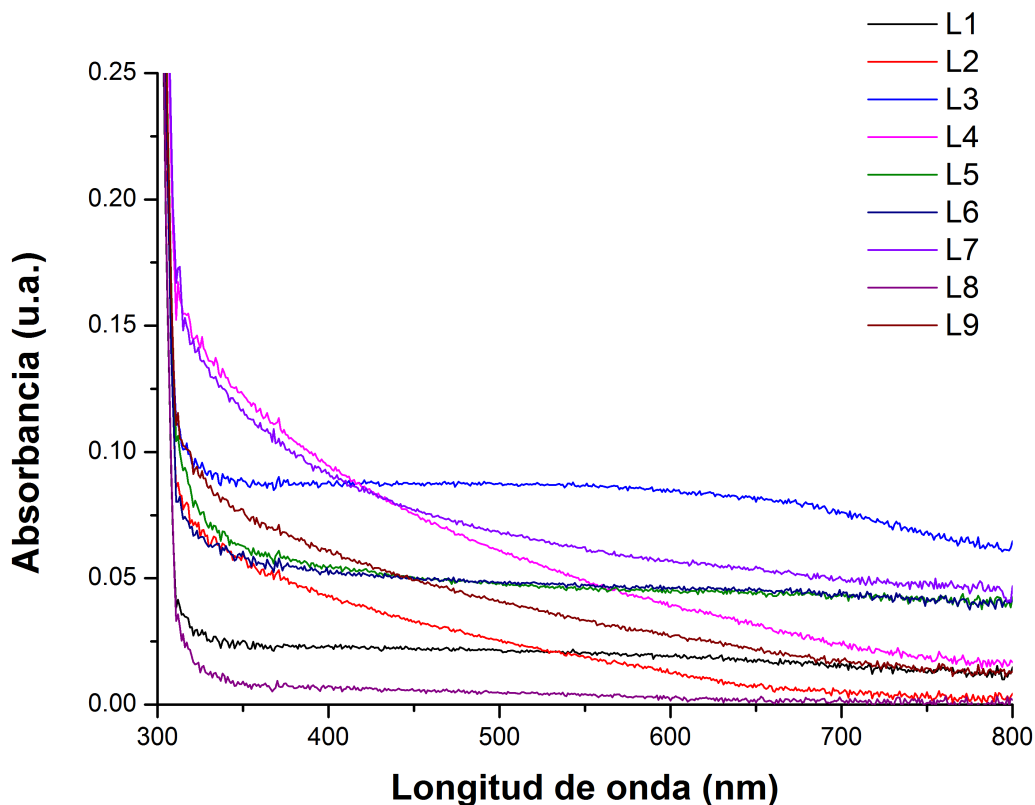


Figura 4.3: Espectro de absorción de las películas nanoestructuradas de CdSe obtenidas bajo las condiciones experimentales.

El espectro de absorción muestra una considerable disminución para las longitudes de onda de 300nm a 325nm. El coeficiente de absorción puede ser calculado usando la ley de Beer-Lambert.

$$\ln I_0/I = 2,303A = \alpha d \quad (4.1)$$

Donde I_0 e I son las intensidades de luz incidentes y transmitidas respectivamente α es el coeficiente de absorción, A es la absorción óptica y d es el grosor de la película. La relación entre el coeficiente de absorción y la energía de fotón incidente ($h\nu$) para varios tipos de transición en el umbral de absorción está gobernado por la siguiente relación:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^x \quad (4.2)$$

En la ecuación 4.3 B es el parámetro de umbral, x es el factor que determina la naturaleza de las transiciones involucradas, en este caso, el CdSe tiene un esquema de ancho de banda prohibida directo el cual corresponde a $x = 1/2$. Para calcular el ancho de banda prohibida, se reescribe la ecuación 4.3 en función de longitud de onda:

$$\alpha(\lambda) = B(hc)^{x-1} \lambda \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)^x \quad (4.3)$$

Donde λ_g es la longitud de onda correspondiente al ancho de banda prohibida, usando la ley de Beer-Lambert es posible reescribir la ecuación anterior como:

$$Abs(\lambda) = B_1 \lambda \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)^x + B_2 \quad (4.4)$$

Donde $B_1 = B(hc)^{x-1} \times d/2,303$ y B_2 es una constante en la cual se toma en cuenta la reflexión. Usando la ecuación 4.4, se puede calcular el ancho de banda prohibida haciendo un ajuste lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ [18]. La parte lineal es extrapolada al eje x para obtener el valor de ancho de banda prohibida. Si se desea encontrar el tipo de transición, la ecuación 4.3 puede ser reescrita en la forma $y = mx + c$, los datos medidos son comparados para diferentes ajustes de x para obtener un ajuste lineal, en este caso se obtuvo el mejor ajuste lineal para $x = 1/2$, confirmando un ancho de banda prohibida directo correspondiente a CdSe. En la figura 4.4 se muestran los valores calculados de ancho de banda prohibida con el método descrito para las películas nanoestructuradas de CdSe obtenidas bajo condiciones experimentales.

4.2. Caracterización estructural y morfológica

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestran la micrografía SEM y espectro EDS respectivamente, de acuerdo con los resultados de SEM y EDS, las películas delgadas de CdSe depositadas tienen una superficie uniforme formadas por Cd y Se, la presencia de Cd

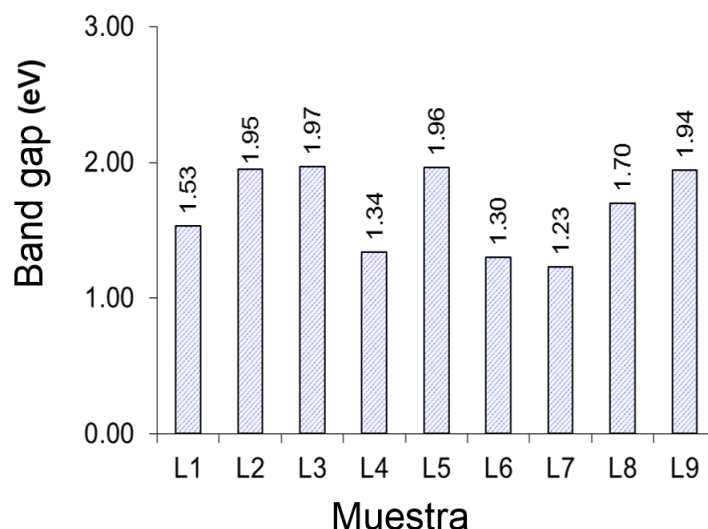


Figura 4.4: Valores de ancho de banda prohibida obtenidos para cada muestra bajo condiciones experimentales

y se permite inferir que las películas obtenidas corresponden a CdSe. La presencia de Na, Mg y Ca es atribuida al sustrato de vidrio. Las micrografía SEM mostradas en la figura indican que las películas además de tener un aspecto compacto y homogéneo tienen cristales esféricos con similar tamaño. El espectro EDS revela la presencia de los elementos correspondientes a los sustratos de vidrio, además de Cd y Se. La intensidad de los picos de Cd y Se fueron medidos y utilizados para calcular la razón Cd : Se para las películas depositadas. Los análisis EDS indican que la razón de Cd : Se es muy cercana a una composición estequiométrica 1:1.

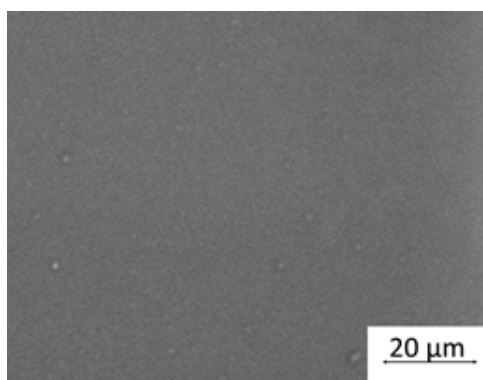


Figura 4.5: Micrografía SEM representativa de las películas nanoestructuradas de CdSe

Adicionalmente el análisis cualitativo indica que bajo condiciones experimentales es posible depositar películas de CdSe con composición química estequiométrica (L_1) y no estequiométrica ($L_2 - L_9$), bajo las condiciones descritas la cantidad de Cd puede

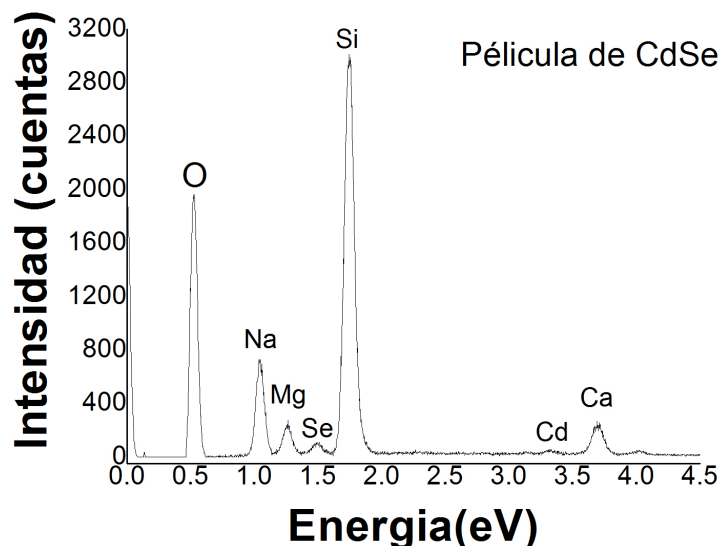


Figura 4.6: Espectro EDS representativo de las películas delgadas de CdSe

ser variado de 19 a 79 en porcentaje atómico mientras que la cantidad de selenio puede ser cambiado de 21 a 83 en porcentaje atómico.

La composición química de las películas depositadas de CdSe fueron determinadas por análisis adicionales de espectroscopía de fotoelectrones emitidas por rayos X (XPS) los cuales nos permiten corroborar la presencia de CdSe en las películas depositadas. La figura 4.7 muestra un espectro XPS de las muestras obtenidas bajo condiciones experimentales. El pico C1s localizado en 284.75 eV fue tomado como estándar interno para todas las muestras y todas las posiciones de los picos fueron normalizadas con respecto a estas. En el espectro de XPS todos los picos fueron identificados y atribuidos a Cd, Se, C y O, la presencia de Si_{2p} y O_{1s} es atribuida al substrato de vidrio. El pico de Cd 3d₅ se encuentra en 405 eV, valor muy cercano a la energía de enlace reportado para CdSe en bulto [19]. La energía de enlace del elemento Se de las películas de CdSe es de 3d₅ = 55,5eV, que de igual manera es un valor muy cercano al reportado. El pequeño cambio en la energía del selenio con respecto a su valor estándar a menudo es atribuido a la adsorción de oxígeno [20].

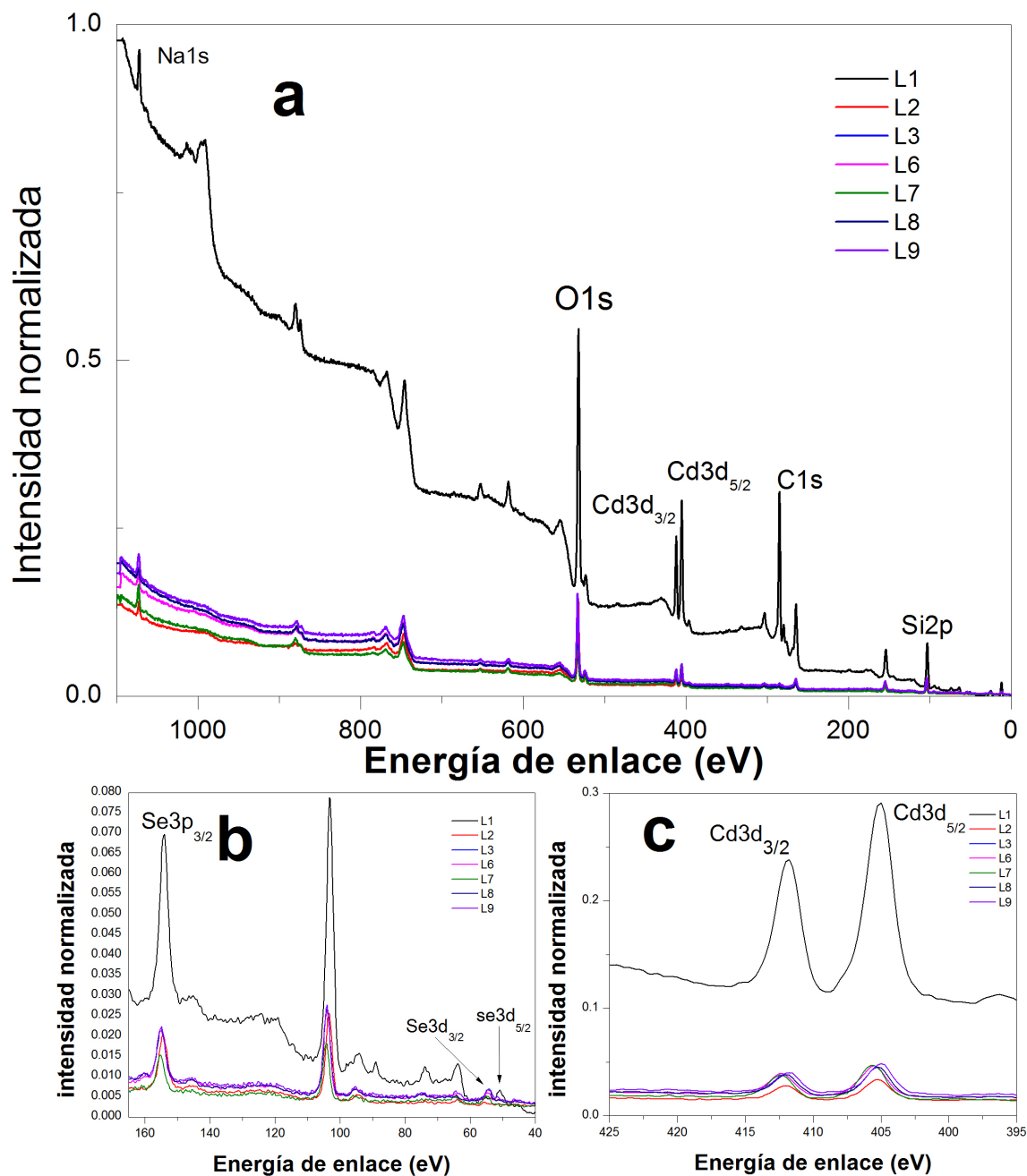


Figura 4.7: Espectro XPS de los picos más importantes de las muestras de las películas de CdSe depositadas bajo condiciones experimentales

La microscopía electrónica de barrido es una técnica útil para determinar la morfología de la superficie, las diferentes micrografías se muestran en las imágenes 4.8, 4.9 y 4.10: las micrografías muestran la presencia de granos de CdSe teniendo una morfología tipo esféricas, las partículas esféricas tienen un diámetro idéntico $\approx 100nm$ y están dispuestos aleatoriamente. Este tipo de morfología tiene una gran área de superficie el cual es útil para absorción de máxima radiación solar [21].

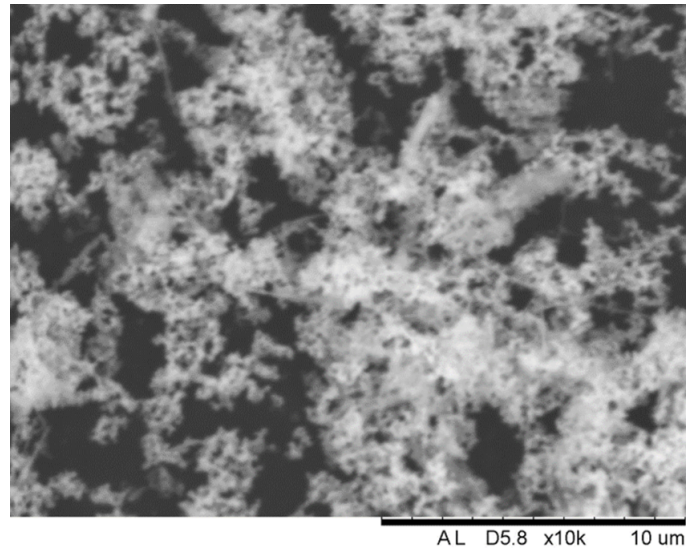


Figura 4.8: Micrografía electrónica de barrido para CdSe con partículas esféricas producidas bajo las condiciones L6

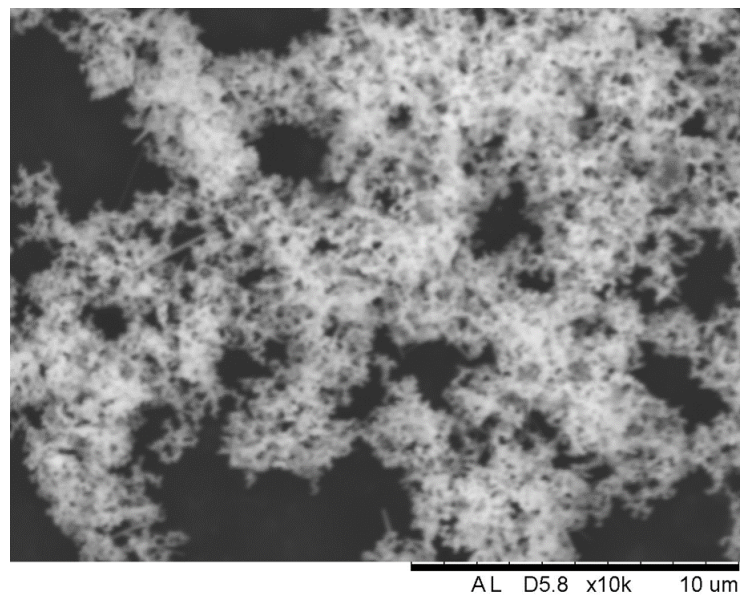


Figura 4.9: Micrografía electrónica de barrido para CdSe con partículas esféricas producidas bajo las condiciones L7

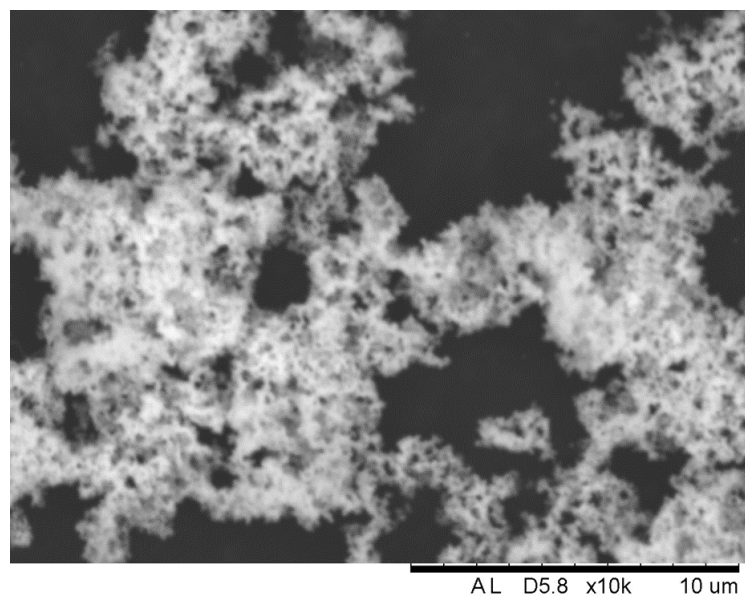


Figura 4.10: Micrografía electrónica de barrido para CdSe con partículas esféricas producidas bajo las condiciones L9

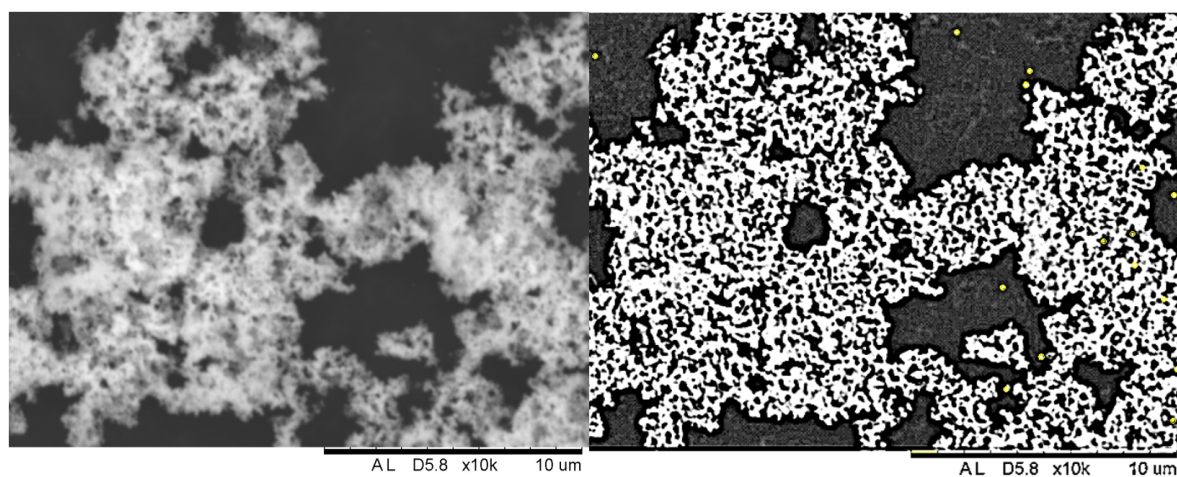


Figura 4.11: Procesamiento de imagen de micrografía SEM de la muestra L6

Se ha utilizado la técnica de difracción de rayos X para estudiar la estructura cristalina de las películas, el patrón de difracción es mostrado en la figura 4.12. El patrón de difracción muestra picos en los ángulos 2θ de $25,3^\circ$, $42,17^\circ$ y $49,71^\circ$, correspondientes a las orientaciones (111), (220) y (311) en las muestras L4, L5, L7, L8 Y L9 indicando la presencia de una estructura cristalina cúbica [22, 23]. El patrón de difracción de rayos X de las películas de CdSe tiene una base ancha atribuido a la disminución del tamaño de cristal [13], y al sustrato de vidrio amorfo, [4].

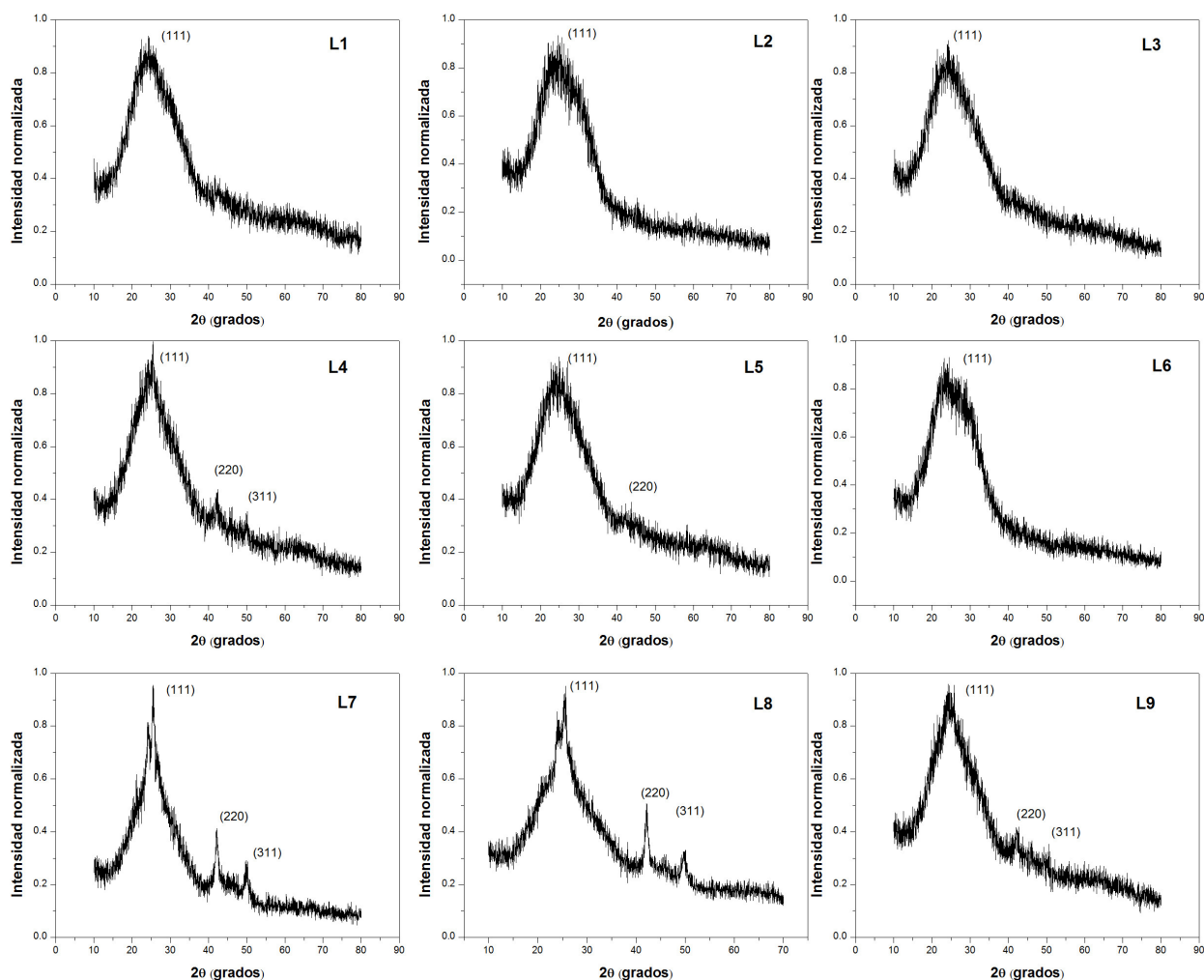


Figura 4.12: Patrón de difracción de las películas nanoestructuradas de CdSe depositadas bajo las condiciones experimentales)

Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristal empleando la fórmula de Scherrer:

Cuadro 4.1: Caracterización por difracción de rayos X de las muestras

Muestra	Picos	d(A)	HWFM	2θ	planos(hkl)	D(nm)
L1	1	3.53	0.354	25.51	111	23.9
L2	1	3.5156	0.796	25.31	111	10.3
L3	1	3.52	0.551	25.128	111	15.0
L4	3	3.51	0.817	25.348	111	10
		2.14	0.640	42.411	220	13.5
		1.82	0.655	49.922	311	13.5
L5	1	3.50	0.541	25.399	111	15.3
		2.13	0.335	42.257	220	26.7
L6	1	3.43	0.259	25.882	111	34.2
L7	3	3.48	0.495	25.547	111	16.8
		2.14	0.591	42.129	220	14.6
		1.82	0.696	49.904	311	12.7
L8	3	3.55	0.668	25.045	111	12
		2.13	0.748	42.252	220	11.5
		1.85	0.428	49.148	311	21
L9	3	3.48	0.385	25.546	111	21.9
		2.13	0.710	42.371	220	12.1
		1.81	0.358	49.772	311	25.5

$$\beta = \frac{K\lambda}{HWFM \times \cos(\theta)} \quad (4.5)$$

Donde β es el tamaño promedio de cristal, K es el factor de forma del cristal y su valor para una partícula con simetría esférica es de 0.9 λ es la Longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu} , $\lambda = 1,54\text{\AA}$), θ es la posición del pico de difracción y FWHM es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra. Para calcular el tamaño de cristal se debe escoger un pico de difracción resuelto y hay que asegurarse de que el valor de FWHM esté convertido a radianes para que el tamaño de cristal tome las unidades de la longitud de onda del ánodo utilizado.

El tamaño de un cristal esta definido como el tamaño del dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir, el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación en el sólido cristalino. Cada dominio tiene diferente orientación. El tamaño de cristal generalmente se determina empleando la ecuación de Debye-Scherrer, en el cual se debe de tener en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos-X.

Cuadro 4.2: Arreglo ortogonal L_9 con los resultados obtenidos de ancho de banda prohibida

Muestra	Acomplejante(ml)	Buffer(ml)	Tiempo(min)	Temperatura° C	Resultado(eV)
L1	1	1	30	45	1.53
L2	1	2	60	60	1.95
L3	1	4	90	75	1.97
L4	3	1	30	75	1.76
L5	3	2	60	45	1.96
L6	3	4	90	60	1.73
L7	6	1	30	60	1.83
L8	6	2	60	75	1.80
L9	6	4	90	45	1.94

En la tabla 4.1 se muestra el resumen de la caracterización de las muestras.

En el espectro de XPS se observa gran cantidad de oxígeno perteneciente al sustrato, en los espectros de difracción de rayos X no se detectaron las fases de óxido de selenio.

4.3. Análisis de varianza

EL análisis detallado fue descrito en el capítulo 2, Siguiendo el análisis las muestras fueron evaluadas y los resultados en términos de una característica de calidad (ancho de banda prohibida) fue medida como se muestra debajo:

El análisis de resultados busca responder primordialmente a las preguntas: ¿cuál es la condición óptima? ¿cuáles factores contribuyen a los resultados? y ¿qué tanto influyen?. Si escribimos los factores como A para concentración de agente acomplejante, B como concentración de buffer C como el tiempo y D como la temperatura y E_g como el resultado, el promedio del desempeño para un factor en el nivel 1, digamos A_1 es calculado sumando los resultados que incluyen este factor y dividiéndolo entre el número de estos resultados. Para A_1 (1ml de agente acomplejante) se observa que este ocurre en los experimentos L1, L2 y L3 por lo tanto:

$$\bar{A}_1 = \frac{(E_{g1} + E_{g2} + E_{g3})}{3} = 1,81eV \quad (4.6)$$

Los demás efectos se calculan en el apéndice A. En los objetivos de este trabajo

se propuso aumentar el ancho de banda prohibida de las películas nanoestructuradas de CdSe disminuyendo el tamaño de cristal, obteniendo así efectos de confinamiento cuántico [5, 24, 25]. Siendo así, para obtener las condiciones óptimas de procesamiento se sigue la proposición siguiente: Entre más grande el valor de ancho de banda prohibida mejor, de los valores obtenidos las variables A_1 , B_2 , C_2 y D_1 producirán el mejor resultado y por lo tanto representan la condición óptima, es decir, 1ml de glicina, 2ml de buffer de borato, 60 min de tiempo de depósito y 45° C.

Las contribuciones relativas de los factores son determinadas comparando sus varianzas, el análisis es descrito en el capítulo 2. ANOVA muestra que el buffer de pH tiene el mayor efecto con una contribución del 51 %, seguido de la temperatura (19 %), agente complejante (16 %) y el tiempo de depósito (3 %).

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se realizó la síntesis de películas de seleniuro de cadmio para una gran variedad de tamaños y estructuras por medio de diseños experimentales Taguchi variando la concentración de buffer y agente acomplejante, el tiempo y la temperatura de procesamiento. Los resultados de ANOVA muestran la influencia de los parámetros de procesamiento en la variabilidad del ancho de banda prohibida de las partículas 51 % buffer de borato, 19 % para el agente acomplejante, 16 % y 3 % para el tiempo, las condiciones óptimas de procesamiento para incrementar el valor de ancho de banda prohibida son 5ml de nitrato de cadmio (0.1M), 5ml de selenourea (0.1M) 1 ml de glicina, 2ml de buffer de borato, una temperatura de procesamiento de 45° y un tiempo de depósito de 60 mim. Las películas muestran valor de ancho de banda prohibida de 1.70 eV a 1.97eV y un pico de emisión de fotoluminiscencia en el rango de 600nm y 800nm. Los análisis de difracción de rayos X muestran una formación de fase cúbica de CdSe.

5.1. Trabajo futuro

Se ha mostrado en las películas depositadas de CdSe que para una temperatura de tratamiento térmico de 450°C ocurre el desarrollo de la fase hexagonal wurtzita, además que la temperatura crítica de la transformación de fase de cúbica a hexagonal

de las películas de CdSe ocurre a 355°C [26]. Se recomienda el estudio del efecto de los parámetros del tratamiento térmico en la estructura cristalina de las películas depositadas. La selenourea $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$ es un compuesto inestable que a menudo requiere la presencia de un agente reductor, usualmente Na_2SO_3 para minimizar la oxidación elemental del Se. Se recomienda estudiar el efecto de la concentración de Na_2SO_3 en el tamaño de cristal y el incremento del ancho de banda prohibida.

APÉNDICE A

CÁLCULO DE PARÁMETROS ÓPTIMOS DE PROCESAMIENTO

EL cálculo se basa en las contribuciones promedio que tiene un nivel determinado en cada uno de los ensayos en los que está involucrado, en este caso cada nivel está involucrado en 3 ensayos.

$$\bar{A}_1 = \frac{(E_{g1} + E_{g2} + E_{g3})}{3} = 1,81eV \quad (\text{A.1})$$

$$\bar{A}_2 = \frac{(E_{g4} + E_{g5} + E_{g6})}{3} = 1,53eV \quad (\text{A.2})$$

$$\bar{A}_3 = \frac{(E_{g7} + E_{g8} + E_{g9})}{3} = 1,62eV \quad (\text{A.3})$$

$$\bar{B}_1 = \frac{(E_{g1} + E_{g4} + E_{g7})}{3} = 1,36eV \quad (\text{A.4})$$

$$\bar{B}_2 = \frac{(E_{g2} + E_{g5} + E_{g8})}{3} = 1,87eV \quad (\text{A.5})$$

$$\bar{B}_3 = \frac{(E_{g3} + E_{g6} + E_{g9})}{3} = 1,73eV \quad (\text{A.6})$$

$$\bar{C}_1 = \frac{(E_{g1} + E_{g4} + E_{g7})}{3} = 1,36eV \quad (\text{A.7})$$

$$\bar{C}_2 = \frac{(E_{g2} + E_{g5} + E_{g8})}{3} = 1,87eV \quad (\text{A.8})$$

$$\bar{C}_3 = \frac{(E_{g3} + E_{g6} + E_{g9})}{3} = 1,73eV \quad (\text{A.9})$$

$$\bar{D}_1 = \frac{(E_{g1} + E_{g5} + E_{g9})}{3} = 1,81eV \quad (\text{A.10})$$

$$\bar{D}_2 = \frac{(E_{g2} + E_{g6} + E_{g7})}{3} = 1,49eV \quad (\text{A.11})$$

$$\bar{D}_3 = \frac{(E_{g3} + E_{g4} + E_{g8})}{3} = 1,67eV \quad (\text{A.12})$$

Así pues las variables A_1 , B_2 , C_2 y D_1 producirán el valor mas grande y por lo tanto representan la condición óptima, es decir, 1ml de glicina, 2ml de buffer de borato, 60 min de tiempo de depósito y 45° C.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Trojánek, R. Cingolani, D. Cannoletta, D. Mikeš, P. Němec, E. Uhlířová, J. Rohovec, and P. Malý. Tailoring of nanocrystal sizes in CdSe films prepared by chemical deposition. *Journal of Crystal Growth*, 209:695–700, 2000.
- [2] Aixiang Wei, Xianghui Zhao, Yu Zhao, and Jun Liu. Influence of deposition parameters on the morphology, structural, and optical properties of ZnSe nanocrystalline thin films. *Journal of Electronic Materials*, 42:684–691, 2013.
- [3] M. T S Nair, P. K. Nair, Ralph a. Zingaro, and Edward a. Meyers. Enhancement of photosensitivity in chemically deposited CdSe thin films by air annealing. *Journal of Applied Physics*, 74(1993):1879–1884, 1993.
- [4] M. L. Gaur, P. P. Hankare, K. M. Garadkar, S. D. Delekar, and V. M. Bhuse. CdSe thin films: morphological, optoelectronic and photoelectrochemical studies. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25:190–195, 2013.
- [5] Sasha Corer and Gary Hodes. Quantum Size Effects in the Study of Chemical Solution Deposition Mechanisms of Semiconductor Films. *Reactions*, pages 5338–5346, 1994.
- [6] R. M. Feenstra, R. R. Parsons, F. R. Shepherd, W. D. Westwood, and S. J. Ingrey. Modification of CdSe resistivity by laser annealing. *Journal of Applied Physics*, 50(1979):5624, 1979.

-
- [7] V. E. Vinogradov B. T. Boiko, L. S. Palatnik. Structure and electrical resistivity of CdSe films annealed in air. 3(3):125–126, 1975.
- [8] Youngwoo Choi, Minsu Seol, Wooseok Kim, and Kijung Yong. Chemical bath deposition of stoichiometric CdSe quantum dots for efficient quantum-dot-sensitized solar cell application. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014.
- [9] G. Bakiyaraj and R. Dhanasekaran. Effect of annealing on the properties of chemical bath deposited nanorods of CdSe thin films. *Crystal Research and Technology*, 47(9):960–966, 2012.
- [10] Nader Ghobadi. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *International Nano Letters*, 3(1):2, 2013.
- [11] Yuval Golan, Gary Hodes, and Israel Rubinstein. Electrodeposited Quantum Dots. 3. Interfacial Factors Controlling the Morphology, Size, and Epitaxy. *The Journal of Physical Chemistry*, 100:2220–2228, 1996.
- [12] Sang Hyun Choi, Hongju Song, Il Kyu Park, Jun Ho Yum, Seok Soon Kim, Seonghoon Lee, and Yung Eun Sung. Synthesis of size-controlled CdSe quantum dots and characterization of CdSe-conjugated polymer blends for hybrid solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 179:135–141, 2006.
- [13] R Moradian, N Ghobadi, M Roushani, and M Shamsipur. Synthesis , Characterization and Size Dependent Energy Band Gap of Binary CdSe Quantum Dot and Its Nanoparticle Film. *J. Iran. Chem. Soc.*, 8(February):22–25, 2011.
- [14] M. G. Bawendi C. B. Murray, D. J. Noms. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites. *Journal American Chemistry Society*, 115(4):8706–8715, 1993.
- [15] Xulin He, Jingquan Zhang, Lianghuan Feng, Lili Wu, Wei Li, Guanggen Zeng, Zhi Lei, Bing Li, and Jiagui Zheng. Admittance spectroscopy characterize graphite paste for back contact of CdTe thin film solar cells. *Science China Technological Sciences*, 53(9):2337–2341, 2010.
-

- [16] Subhojyoti Sinha, Sanat Kumar Chatterjee, Jiten Ghosh, and Ajit Kumar Meikap. Comparative study on the freezing temperature synthesised CdSe nanoparticles before and after annealing. *Micro & Nano Letters*, 8:35–38, 2013.
- [17] Encai Hao, Haiping Sun, Zheng Zhou, and Junqiu Liu. Synthesis and optical properties of CdSe and CdSe/CdS nanoparticles. *Chemistry of . . .*, (9):3096–3102, 1999.
- [18] P P Hankare, V M Bhuse, K M Garadkar, S D Delekar, and I S Mulla. Chemical deposition of cubic CdSe and HgSe thin films and their characterization. *Semiconductor Science and Technology*, 19:70–75, 2003.
- [19] C. Vargas-Hernández, V. C. Lara, J. E. Vallejo, J. F. Jurado, and O. Giraldo. XPS, SEM and XRD investigations of CdSe films prepared by chemical bath deposition. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 242(9):1897–1901, 2005.
- [20] S. H. Chaki M. P. Deshpande, Nitya Garg, Sandip V. Bhatt, Pallavi Sakariya and Department. Spectroscopy and structural study on CdSe thin films deposited by chemical bath deposition. *Advanced Materials Letters*, (April):1–10, 2013.
- [21] Michael Grätzel. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4:145–153, 2003.
- [22] Ajaya K. Singh, Soumya R. Deo, Lata Deshmukh, Garima Pravin Pandey, R. S. Singh, and Ashish Gupta. Growth and characterization of nanocrystalline CdSe thin solid films. *Research on Chemical Intermediates*, 41:535–548, 2013.
- [23] N. Gopakumar, P. S. Anjana, and P. K. Vidyadharan Pillai. Chemical bath deposition and characterization of CdSe thin films for optoelectronic applications. *Journal of Materials Science*, 45:6653–6656, 2010.
- [24] H. Xiong, Z. H. Chen, K. Hyomi, I. Souma, Y. N. Zhang, L. X. Sun, Q. J. Ren, L. H. Bai, S. H. Huang, F. Z. Wang, A. Murayama, Y. Oka, and S. C. Shen. Coupling of quantum states in a single CdSe/ZnSe quantum dot molecule. *Journal of Luminescence*, 119-120:193–197, 2006.
-

-
- [25] N Mcelroy, M Cadirci, R Page, and D J Binks. *Quantum Dot Solar Cells*, volume 15. 2014.
- [26] O. Calzadilla, M. Zapata Torres, L. Narvaez, S. Jiménez, and F. Rábago. Effect of annealing temperature on the crystalline quality of chemically deposited CdSe films. *Superficies y vacío*, 14(c):35–37, 2002.
-