

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Posgrado en Nanotecnología

Tesis

“Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Carbonato de Cadmio Depositadas por Baño Químico para Aplicaciones en Nanotecnología”

Que para obtener el grado de:
Maestro en Nanotecnología

Presenta

L.F. & Q.A. Kassim José Mendoza Peña

Teniendo como Director a:

Dr. Ramón Ochoa Landín

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

AGRADECIMIENTOS

A mis padres: José Luis Mendoza Ponce y Brígida Armida Peña López

Que nunca han dejado de creer en mí y me han amado y apoyado incondicionalmente desde que tengo memoria. De no ser por ellos no podría haber logrado mis objetivos, incluyendo la culminación de este proyecto.

A CONACYT:

Por haberme apoyado durante este proyecto a través de su programa de becas y haberme dado la oportunidad de ir a una estancia de investigación a Japón, donde pude incrementar mi conocimiento así como ampliar mi criterio para poder contribuir en el desarrollo del país.

A mi director de tesis: Dr Ramón Ochoa Landín

Le agradezco su apoyo durante todo este proyecto, por haber contribuido con mi formación académica en ámbito teórico y experimental la cual me ha llevado a ser competitivo a nivel internacional. Por creer en mí en todo momento y también contribuir a mi crecimiento personal. Espero podamos seguir trabajando en de la misma manera en el futuro.

Al Dr. Santos Jesús Castillo

Su ayuda en mi formación ha sido fundamental, siempre apoyando e incentivando la actividad científica de los jóvenes y aportando sus experiencias para hacerlos crecer cada vez más.

Al Dr. Seigo Ito

Por haber apostado por un joven mexicano para integrarse a su grupo de investigación, nunca dejar de creer en mí y continuar atendiéndome a pesar de todas las dificultades para poder realizar la estancia de investigación. Por mostrarme el panorama de la investigación de celdas solares a nivel internacional así como contribuir a mi crecimiento académico y como ser humano. Espero que continuemos colaborando en labores de investigación y siga contribuyendo a mi formación profesional.

A Dr. Ajay Kumar Baranwal, Dr Nirmal Peiris y M.C. Hiroyuki Kanda

Por todas sus enseñanzas, apoyo y dirección durante mi estancia de investigación, por brindarme su amistad y hacerme crecer de manera académica y personal. Espero sigamos trabajando juntos en el futuro. Una mención especial de agradecimiento en este apartado para el Dr. Ajay Kumar Baranwal por participar en la evaluación de mi trabajo de tesis como asesor externo, sus contribuciones han hecho que este trabajo culmine de una mejor manera.

Al coordinador del posgrado: Dr Mario Enrique Álvarez Ramos

Por creer en mi e impulsar mi labor de investigación en todo momento. Por su constante apoyo para alcanzar los objetivos trazados y nunca darse por vencido. Su apoyo fue fundamental para lograr la realización de mi estancia de investigación en Japón y la culminación de este trabajo.

A mis compañeros, profesores y trabajadores de la Universidad de Sonora

Por brindarme su amistad y apoyo en todo momento, por hacerme crecer por medio de discusiones, proyectos en equipo, actividades interdisciplinarias, etc. Espero que continúen contribuyendo a que el mundo sea un lugar mejor.

A mis compañeros, profesores y trabajadores de University of Hyogo

Por haberme recibido y hacerme sentir como en casa, brindarme su amistad y apoyo incondicionales, ayudarme a aprender todo tipo de cosas académicas y culturales.

A Christian Valenzuela, Lizbeth Facundo y Ana Bencomo

Por su gran contribución auxiliándome en la traducción y revisión de la versión en inglés de este trabajo para finalizarlo en un breve periodo de tiempo.

A Adolfo Bautista Herrera

Su legado ha permeado mis ideas y por lo tanto ha contribuido con mi desarrollo para la realización de este proyecto.

A Esperanza del Rocío Mendoza Sánchez

Por todo su apoyo a lo largo de la mayoría de este proyecto.

A mis amigos y a hermana: Marisol Mendoza Peña

Muchas gracias por siempre estar ahí para mí en los momentos buenos y malos, siempre deseándome lo mejor y ayudándome en todo lo posible. Han sido fundamentales en mi desarrollo en todos los aspectos, espero que podamos seguir conviviendo de la misma manera a pesar de la distancia o situaciones que puedan llegar a alejarnos, sé que los verdaderos amigos siempre están en mi corazón y yo en el de ellos.

LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 Espectro de radiación solar con y sin absorción atmosférica.....	2
Figura I.2 Carbonato de Cadmio en su forma de mineral natural: Otavita.....	3
Figura 1.1 Esquema experimental de un típico equipo de CBD	6
Figura 1.2 Energías de interacción y fuerzas de atracción entre 2 cuerpos con diferentes geometrías.....	12
Figura 1.3 Interacción resultante entre las fuerzas atractivas de Van del Waals y las fuerzas repulsivas resultantes de la superposición de orbitales atómicos	13
Figura 1.4 Diagrama de la doble capa eléctrica en la interface sólido-líquido.....	13
Figura 1.5 Esquema probable del crecimiento ion por ion.	15
Figura 1.6 Esquema del crecimiento por hidróxidos.	16
Figura 1.7 Esquema de la variación del grosor de la película en función del tiempo durante su crecimiento por el método de CBD.....	17
Figura 2.1 Ilustración de sólidos de acuerdo a su ordenamiento.....	19
Figura 2.2 Estructuras cristalinas.	21
Figura 2.3 Esquema de combinación de orbitales atómicos de átomos individuales después de que la distancia entre ellos se hace muy pequeña y generan un enlace.	22
Figura 2.4 Diagrama de clasificación de materiales de acuerdo al ancho de su banda de energía prohibida.....	23
Figura 2.5 Se ilustra el proceso cuando un electrón pasa de la banda del mínimo de la banda conducción al máximo de la banda de valencia para semiconductores	24
Figura 2.6 Estructura de bandas realista: Bandas de valencia y conducción del Si y GaAs en las direcciones [111] y [100]	25
Figura 2.7 Relación del gap con la longitud de onda para los semiconductores más comunes.....	27
Figura 3.1 Ilustración de la Ley de Bragg.....	29
Figura 3.2 Absorción de un fotón por un electrón y su excitación a un nivel de mayor energía desocupado.....	30
Figura 3.3 Esquema de absorción de luz por una muestra y su relación con la transmitancia.....	31

Figura 3.4 Diferentes tipos de vibración en la molécula.....	32
Figura 3.5 Energía potencial de la molécula diatómica en función de la separación de los átomos que la componen.....	33
Figura 3.6 Diagrama de niveles de energía para absorción infrarroja, dispersiones Rayleigh, Stokes y AntiStokes.....	34
Figura 3.7 Espectro de dispersiones Rayleigh, Stokes y anti-Stokes.....	35
Figura 3.8 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.....	36
Figura 4.1 Diagrama del procedimiento general para producción de películas delgadas de CdCO ₃	39
Figura 4.2 Procedimeinto detallado de síntesis de películas delgadas de CdCO ₃ utilizando la Formulación con Amonio.	41
Figura 4.3 Procedimeinto detallado de síntesis de películas delgadas de CdCO ₃ utilizando la Formulación sin Amonio.	42
Figura 5.1 se muestran las películas delgadas nanoestructuradas de Carbonato de Cadmio en este trabajo.....	44
Figura 5.2 Difractogramas de las películas delgadas de carbonato de cadmio nanoestructuradas preparadas con amonio, preparadas sin amonio y la carta cristalográfica de referencia PDF#42-1342.....	45
Figura 5.3 Espectros de transmisión de radiación en el espectro infrarrojo.	46
Figura 5.4 Espectro de dispersión Raman.....	46
Figura 5.5 Espectro de absorción ultravioleta visible de las películas delgadas nanoestructuradas de Carbonato de Cadmio.....	47
Figura 5.6 Diagrama para calcular el band gap de las películas delgadas nanoestructuradas de Carbonato de Cadmio usando el método de Touc para el caso de transiciones directas.....	48
Figura 5.7 Diagrama para calcular el band gap de las películas delgadas nanoestructuradas de Carbonato de Cadmio usando el método de Touc para el caso de transiciones indirectas.	48

Figura 5.8 Micrografía de la película delgada de Carbonato de Cadmio sintetizado con la formulación sin Hidróxido de Amonio.....	49
Figura 5.9 Micrografía de la película delgada de Carbonato de Cadmio sintetizado con la formulación con Hidróxido de Amonio.....	50
Figura 5.10 Unión p-n de CdS/CdSe donde el CdSe se produjo modificando la película de CdCO ₃	51
Figura 5.11 Gráfica de Corriente contra Voltaje (I vs V) de la heterounión CdS/CdSe donde el CdSe fue producido a partir de CdCO ₃	51

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1 Materiales, reactivos, equipo de laboratorio y equipo de seguridad utilizados en la síntesis de películas delgadas nanoestructuradas de CdCO ₃	38
Tabla 4.2 Cantidades de reactivos a utilizar en la Formulación con Hidróxido de Amonio y en la Formulación sin Hidróxido de Amonio.....	39

ÍNDICE

AGRADECIMEINTOS	I
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABLAS	VI
ÍNDICE	VII
OBJETIVOS	IX
INTRODUCCIÓN	1
1. TEORÍA DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS	6
1.1. Método de Deposición por Baño Químico (CBD): Un Panorama General	6
1.2. Teoría en la Cual se Sustenta el Método CBD	6
1.2.1. Potencial Hidrógeno (pH)	6
1.2.2. Constante de producto de solubilidad.....	7
1.2.3. Constante de estabilidad y agentes acomplejantes.....	8
1.2.4. Embriones y nucleación.....	11
1.2.5. Mecanismos de deposición por baño químico.....	14
1.2.5.1. Mecanismo ion por ion.....	14
1.2.5.2. Mecanismo hidróxidos.....	15
1.2.6. Cinética de crecimiento de películas delgadas por CBD.....	16
2. FÍSICA DE ESTADO SÓLIDO	19
2.1. Cristalografía	19
2.1.1. Planos o direcciones de orientación en un cristal.....	19
2.1.2. Estructuras cristalinas	20
2.2. Bandas de Energía	21
2.2.1. Origen de las bandas de energía	21
2.2.2. Clasificación de la materia según su ancho de banda prohibida.....	22
2.2.3. Band gap directo e indirecto.....	23
2.3. Portadores de Carga.....	24
2.4. Absorción Óptica y Luminiscencia.....	26
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS	28
3.1. Difracción de Rayos-X (DRX).....	28
3.2. Espectroscopia de Absorción Ultravioleta Visible (UV-Vis).....	30
3.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	31
3.4. Espectroscopia Raman.....	34
3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	36

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
4.1. Materiales, Reactivos y Equipo.....	38
4.2. Formulaciones.....	38
4.3. Métodos de Síntesis.....	39
4.3.1. Procedimiento general.....	39
4.3.2. Procedimiento detallado para la Formulación con Amonio.....	40
4.3.3. Procedimiento detallado para la Formulación sin Amonio.....	41
4.4. Aplicación de la película de Carbonato de Cadmio a una celda solar.....	43
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.1. Difractogramas de Rayos X.....	44
5.2. Espectros de Transmisión en el Infrarrojo.....	45
5.3. Espectros de Dispersión Raman.....	46
5.4. Espectros de Absorción UV-Vis.....	47
5.5. Micrografías Electrónicas por Microscopio Electrónico de Barrido.....	49
5.6. Aplicación a una Celda Solar.....	50
CONCLUSIONES	X
PERSPECTIVAS	XI
REFERENCIAS	XII

OBJETIVOS

Objetivo General

- ♣ **Elaborar y caracterizar películas de Carbonato de Cadmio por la técnica de baño químico.**

Objetivos Específicos

- ♣ **Elaborar películas de Carbonato de Cadmio utilizando Hidróxido de Amonio como agente acomplejante.**
- ♣ **Elaborar películas de Carbonato de Cadmio libres de amonio utilizando Citrato de Sodio como agente quelante.**
- ♣ **Realizar las caracterizaciones: óptica, morfológica, estructural y química de las películas delgadas depositadas por baño químico para confirmar que se trata de Carbonato de Cadmio:**
 - Utilizar la técnica de Difracción de Rayos X para obtener la estructura cristalina y tamaño de grano de las películas de Carbonato de Cadmio.
 - Emplear la espectroscopia de absorción óptica para calcular el band gap de las películas de Carbonato de Cadmio.
 - Obtener imágenes de la morfología y EDS de las películas de Carbonato de Cadmio utilizando un microscopio electrónico de barrido.
 - Obtener espectros de Raman e IR para completar los estudios de estructura de las películas de carbonato de cadmio.

INTRODUCCIÓN

Actualmente una de las problemáticas más importantes en el mundo es el alto requerimiento de energía para satisfacer las necesidades de la población. Para satisfacer estas necesidades, se ha optado por utilizar fuentes de energía no renovables, las cuales se agotarán eventualmente y además conllevan una gran cantidad de problemas sociales, ambientales, económicos, etc.[1].

La comunidad científica ha enfocado sus esfuerzos en la investigación de fuentes de energía renovables, las cuales tienen como característica que se pueden seguir utilizando sin llegar a agotarse. Entre las principales fuentes de energía renovables en la actualidad se encuentran las celdas solares [1].

En este trabajo se desarrollará un material en forma de película delgada el cual podrá ser aplicado para la producción de celdas solares, por ello, se hará énfasis en las celdas solares como solución al problema de la necesidad energética mundial comenzando con una pequeña reseña histórica de la evolución de las celdas solares producidas con Cadmio.

El efecto fotovoltaico fue observado en 1839 por Alexandre Edmond Becquerel, sin embargo, fue hasta 1932 que se observó éste efecto para el material semiconductor Seleniuro de Cadmio (CdSe), el cual es uno de los materiales que se pueden obtener como resultado de esta investigación y que además sigue siendo utilizado actualmente[2].

La investigación en celdas solares tuvo un auge derivado de la crisis energética de 1979 en la cual el precio del petróleo se duplicó en un periodo de 1 año, uno de los resultados de este impulso fue que en 1980 en el Instituto de Conversión de Energía en la Universidad de Delaware desarrolló la primera celda solar compuesta de películas delgadas utilizando la tecnología $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ obteniendo un 10% de eficiencia. [2]. Este acontecimiento es de especial interés para este trabajo ya que las celdas solares derivadas de esta investigación estarán compuestas de películas delgadas con contenido de Cadmio.

Las celdas solares de CdS/CdTe están compuestas de películas delgadas de semiconductores que contienen Cadmio. Para que el efecto fotovoltaico se presente, ambas películas deben de ser estimuladas con radiación de una longitud de onda adecuada, las cuales son de 512 nm (2.54 eV) y 826 nm (1.5 eV) para el CdS y el CdTe respectivamente[3].

La importancia de las longitudes de onda reside en que el espectro de luz solar no es uniforme si no que es más intenso en unas regiones que en otras, como se muestra en la Figura I.1. Por todo lo

anterior se infiere que se necesitan materiales que sean estimulados con los fotones de esta región de mayor intensidad. Para el caso de este espectro, los semiconductores CdS y CdTe tienen una longitud de onda de estimulación adecuada para lograr una celda solar de alta eficiencia[3].

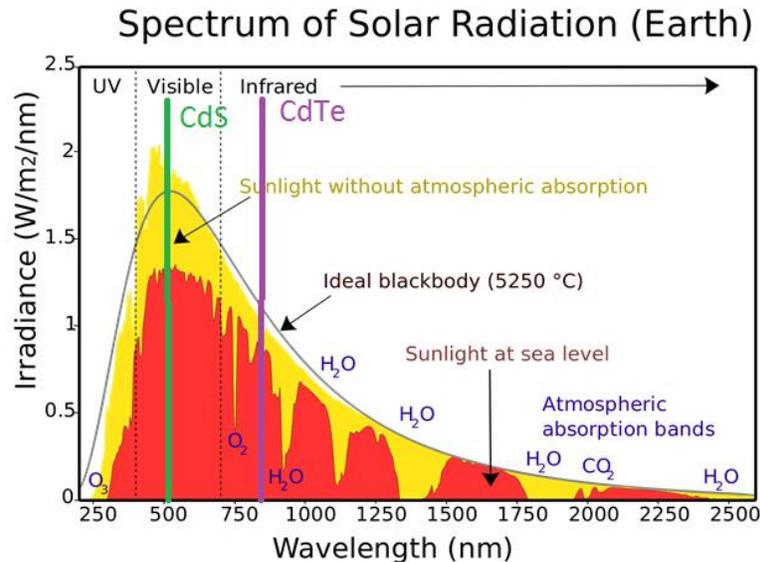


Figura I.1 Espectro de radiación solar con y sin absorción atmosférica[4].

Normalmente las películas delgadas para hacer celdas solares de CdS/CdTe pueden ser producidas por distintos métodos, entre los cuales destacan Deposición de Química de Vapor (CVD), Deposición por Láser Pulsado (PLD), Sputtering y Deposición por Baño Químico (CBD, por sus siglas en inglés).

Los métodos CVD, PLD y Sputtering, a pesar de tener principios físicos diferentes, tienen varias cosas en común, por ejemplo, todos ellos requieren de equipos especiales y caros por lo que los costos de producción son grandes. Además estos métodos requieren condiciones de alto vacío, las cuales se consiguen por medio de bombas que consumen mucha energía, y todo esto sin tomar en cuenta otros costos energéticos de la producción de la película. Una ventaja de estos métodos es que el hecho de utilizar equipos especializados deja pocas variables por controlar por lo que se pueden producir películas delgadas de alta calidad de manera sencilla[5, 6].

El método de CBD es diferente a los otros 3, este método, no requiere equipo especializado ni condiciones de alto vacío, lo que hace que los costos de producción sean más bajos, sin embargo, es un método químico en solución acuosa. Por su naturaleza, las variables presentes en el método de CBD son muchas, y debido a ello el proceso es complejo. Cuando estas variables se controlan y se

encuentran las condiciones óptimas, se pueden obtener películas delgadas de alta calidad a precios bajos[7].

Con base en todo lo anterior, en este trabajo se hace la propuesta de obtener una película delgada (no necesariamente semiconductor) que pueda ser precursora para obtener películas delgadas semiconductoras de compuestos de Cadmio de interés, como: CdS, CdTe, CdSe, etc. La película debe de contener Cadmio unido a un grupo reactivo y el compuesto resultante debe ser insoluble en agua debido a que la síntesis es en solución acuosa[7].

Después de investigar algunos grupos reactivos se decidió que la mejor opción sería el grupo Carbonato (CO_3)⁻² ya que además de las características de reactividad, su compuesto con Cadmio: Carbonato de Cadmio, es un compuesto que ya existe en la naturaleza en forma del mineral llamado Otavita (Figura I.2) pero que nunca había sido sintetizado en forma de película delgada ni utilizado con el objetivo de producir otros compuestos de cadmio para celdas solares a través de él[8].

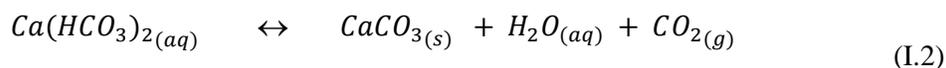
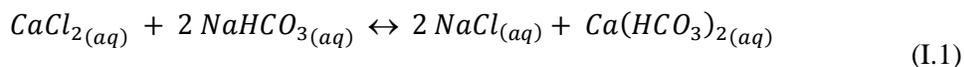


Figura I.2 Carbonato de Cadmio en su forma de mineral natural: Otavita.

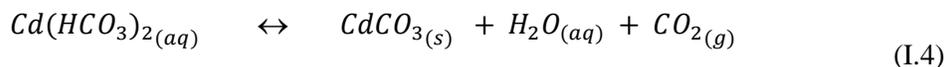
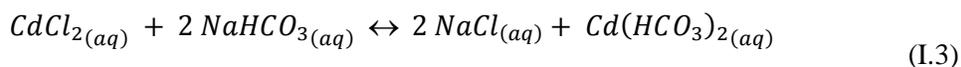
Para producir el Carbonato de Cadmio primero se debe encontrar una reacción química con los reactivos adecuados pero debido a que nadie en el mundo trabajaba con este compuesto. Se encontró muy poca información en la bibliografía, por lo que utilizando el conocimiento de química adquirido en la licenciatura y la maestría se decidió explorar Carbonatos de compuestos con configuración electrónica similar a la del Cadmio y así tratar de realizar los mismos procesos para producir el Carbonato de Cadmio[8].

El elemento seleccionado fue el Calcio, ya que tiene 2 electrones en su última capa y químicamente se comporta de manera similar al Cadmio al grado de que uno de los problemas de toxicidad del cadmio es que se deposita en los huesos desplazando átomos de Calcio. El Carbonato de Calcio tiene muchas aplicaciones en la industria, por lo que la manera de obtenerlo está bien estudiada, a

continuación se muestran las ecuaciones (10.1) y (1.2) químicas de las reacciones consecutivas mediante las cuales se puede obtener el Carbonato de Calcio[9]:



Se seleccionó esta ecuación debido a que la reacción no necesita condiciones especiales, como presión o temperaturas altas, para llevarse a cabo, la reacción es rápida (del orden de milisegundos), el bicarbonato de sodio es un reactivo relativamente barato y además ya se contaba con Cloruro de Cadmio en el laboratorio. Las reacciones análogas para producir el Carbonato de cadmio se muestran a continuación en las ecuaciones (1.3) y (1.4):



Al realizar las reacciones previas en el laboratorio se logró obtener un precipitado blanco con las características del Carbonato de Cadmio por lo que se procedió a realizar los análisis correspondientes y avanzar a la siguiente etapa de la investigación: la producción de este compuesto en forma de película delgada.

Una vez analizado el compuesto obtenido en forma de polvo se determinó que se trataba de Carbonato de Cadmio, por lo que se realizaron una serie de ensayos hasta obtener el compuesto en forma de película delgada en un substrato de vidrio. Finalmente se logró obtenerlo en un tiempo de deposición de entre 90 y 100 horas (alrededor de 4 días).

Debido a que estos tiempos fueron muy largos se estudió la cinética de la reacción y se variaron las condiciones de la misma hasta lograr obtener películas delgadas de buena calidad en un tiempo de deposición de 8 a 40 horas.

En este momento, leyendo la introducción, el lector ya tiene una visión general de la motivación, historia y desarrollo del tema. A continuación se expone la distribución de contenidos en este trabajo para que el lector comprenda porque se realizó de esta manera.

En el Capítulo 1 se describe el método de Deposición por Baño Químico (CBD), el cual es el método utilizado en esta investigación.

En el capítulo 2 se exponen los principales conceptos de la física de estado sólido para entender las características del Carbonato de Cadmio y de los materiales semiconductores derivados de él.

En el capítulo 3 se habla sobre los métodos de caracterización utilizados para esta investigación:

- **Difracción de Rayos X (DRX):** Esta técnica nos habla de la interacción radiación-materia entre Rayos X y un sólido la cual nos revela información sobre la estructura cristalina del sólido así como el tamaño de grano presente.
- **Absorción óptica UV-VIS:** Esta técnica nos habla de la interacción radiación-materia entre luz del espectro visible y un sólido la cual nos revela información de las transiciones electrónicas que se llevan a cabo e información para calcular el band gap del material.
- **Espectroscopia FTIR:** Esta técnica nos habla de la interacción radiación-materia entre luz del espectro infrarrojo y un sólido la cual nos revela información de las transiciones vibracionales y rotacionales presentes que nos dan información sobre la presencia de grupos funcionales en el sólido, en este caso presencia de grupo carbonato.
- **Espectroscopia RAMAN:** Esta técnica nos habla de la interacción radiación-materia entre luz del espectro infrarrojo y un sólido la cual nos revela información sobre la dispersión de la luz y los cambios en la frecuencia del haz incidente dependiente de la geometría de la molécula y los átomos que la forman.
- **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):** Esta técnica nos habla de la interacción entre electrones altamente acelerados y un sólido la cual nos revela información sobre la morfología superficial y tamaño de los agregados presentes en la película.

En el capítulo 4 se expone detalladamente los materiales utilizados y el procedimiento experimental que se llevó a cabo para obtener las películas delgadas de Carbonato de Cadmio.

En el capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos en las diferentes caracterizaciones realizadas a las películas delgadas de Carbonato de Cadmio sintetizadas y se lleva a cabo la discusión e interpretación de los mismos.

Finalmente en las conclusiones se analiza el cumplimiento de los objetivos planteados mientras que en las perspectivas se mencionan posibles investigaciones derivadas de la producción de las películas delgadas de Carbonato de Cadmio y otros planes a futuro derivados de este trabajo.

CAPITULO 1

TEORÍA DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS

1.1 Método de Deposición por Baño Químico (CBD): Un Panorama General

El método de deposición por baño químico se encuentra dentro de la clasificación de Métodos de deposición en solución, comúnmente el solvente utilizado es agua. En el agua se agregan especies solubles que reaccionan químicamente para formar el material deseado en la película delgada, sin embargo, para controlar la reacción se agregan agentes acomplejantes (o quelantes), los cuales interactúan fuertemente con los cationes. Debido a que los cationes son liberados de manera muy lenta, se adiciona energía en forma de calor para acelerar el proceso y controlar la velocidad de la reacción[7].

En el método CBD se ingresa un sustrato, de vidrio u otro material deseado, en un contenedor con agua y el resto de los reactivos, después, utilizando un dispositivo regulador de la temperatura del agua o un placa de calentamiento (Figura 1.1), se fija el contenedor a la temperatura deseada durante el tiempo necesario para que se lleve a cabo la deposición, la cual puede llevar desde minutos hasta horas dependiendo del procedimiento y materiales utilizados. Finalmente cuando se llega al grosor deseado de la película, el sustrato es extraído del contenedor y al secarse se obtiene el producto final[7].

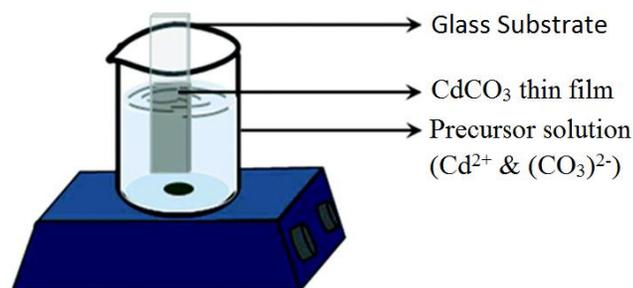


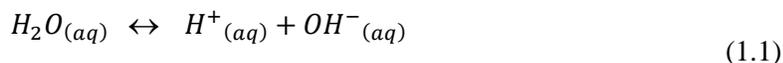
Figura 1.1 Esquema experimental de un típico equipo de CBD[7].

1.2 Teoría en la Cual se Sustenta el Método CBD

1.2.1 Potencial Hidrógeno (pH)

Una variable muy importante en el proceso de CBD es la concentración de iones hidrógeno y de iones hidroxilo en el solvente (generalmente agua). Las concentraciones de compuestos o elementos

químicos se indican como la representación química del compuesto o elemento entre corchetes, por ejemplo, iones hidrógeno $[H^+]$ e iones hidroxilo $[OH^-]$ [10]. El agua se ioniza para formar iones hidrógeno e iones hidroxilo según la siguiente reacción química:

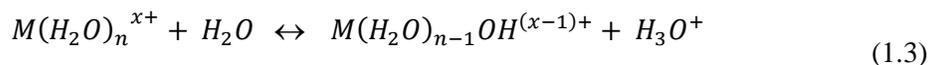


El pH se define como menos el logaritmo de la concentración de iones hidrógeno:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad (1.2)$$

En el caso en que el agua es pura, existe la misma cantidad de iones hidrógeno e hidroxilo, por definición este pH es igual a 7, cuando el agua no es pura y hay otras sustancias añadidas, este valor se altera. Cuando por acción de agentes externos existe una mayor concentración de iones H^+ con respecto a la concentración de iones OH^- el pH toma valores menores a 7 y se dice que la solución es ácida, mientras que si la concentración de H^+ es menor a la concentración de iones OH^- el pH es mayor a 7 y se dice que la solución es alcalina[9].

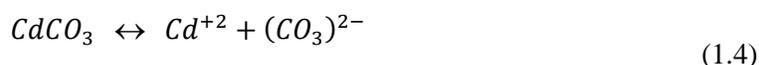
El pH también puede ser interpretado en función de la concentración de iones OH^- , cuando el pH es mayor a 7 y la cantidad de H^+ disminuye es debido a la adición de compuestos con iones OH^- . Un pH inferior a 7 se puede interpretar como una baja concentración de iones OH^- , mientras que un pH superior a 7 como un exceso de iones OH^- . La importancia del pH radica en que varios productos en el proceso de CBD son resultado de reacciones intermedias entre los cationes e iones hidroxilo por lo que en general estos procesos se llevan a cabo en pH alcalinos [7, 9].



En la ecuación (1.3), M es un catión metálico que reacciona con el agua para formar hidróxidos hidratados que son compuestos intermediarios en el proceso de CBD.

1.2.2 Constante de producto de solubilidad

Cuando se agrega Carbonato de Cadmio a un recipiente con agua se presenta una reacción de solvatación la cual es descrita de manera resumida por la siguiente ecuación química:



El producto de solubilidad K_{sp} para este caso se define como el producto de las concentraciones de los iones disueltos en el agua[9, 10]

$$K_{sp} = [Cd^{+2}][CO_3^{2-}] \quad (1.5)$$

En el caso más general cuando la estequiometría no es 1 a 1, el producto de solubilidad resulta:

$$M_a X_b \rightleftharpoons aM^{n+} + bX^{m-} \quad (1.6)$$

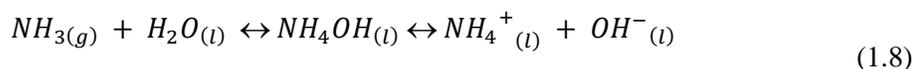
$$K_{sp} = [M^{n+}]^a [X^{m-}]^b \quad (1.7)$$

Cuando el K_{sp} es grande, el compuesto presenta una alta solubilidad en agua, por el contrario, si el K_{sp} es pequeño, el compuesto tiene baja solubilidad en agua, cabe destacar que estas cantidades varían en varios órdenes de magnitud, por lo que un K_{sp} se considera pequeño cuando su representación en notación científica lleva un exponente negativo grande (-10 a -30) y se considera grande cuando su exponente es positivo y grande (10 a 30). Para el ejemplo del $CdCO_3$ tenemos que el K_{sp} es de 5.2×10^{-12} por lo que su solubilidad en agua es muy baja[7].

1.2.3 Constante de estabilidad y agentes acomplejantes

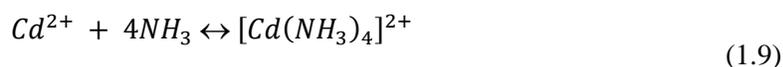
Como la mayoría de las reacciones en método CDB se llevan a cabo en condiciones alcalinas, si se agrega una sal de Cadmio a la solución alcalina con gran cantidad de iones OH^- , se producirá una precipitación de Hidróxido de Cadmio ($Cd(OH)_2$), por ello es necesario agregar un agente acomplejante para mantener una menor concentración de iones metálicos en la solución y así no se lleve a cabo la precipitación[7].

En esta investigación se utilizaron Hidróxido de amonio y/o Citrato de Sodio como agentes acomplejantes de los Cationes Cd^{+2} . En el caso del Hidróxido de Amonio (NH_4OH), el cual es una base que al añadirse a agua forma una disolución alcalina, su equilibrio de ionización es descrito de la siguiente manera:



La principal función del Hidróxido de Amonio es acomplejar a los iones de Cadmio provenientes del Cloruro de Cadmio, sin embargo, los iones hidroxilo que aporta favorecen la reacción al contribuir a mantener el pH alcalino.

El ion amonio NH_4^+ en solución acuosa puede desprender un hidrógeno para producir Amoniac NH_3 . El amoniaco, al tener 2 electrones S sin intervenir en enlaces químicos[9], atraen cargas positivas como cationes metálicos. El equilibrio de esta reacción está dado por la siguiente ecuación:

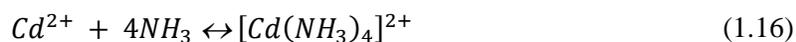
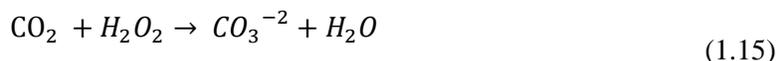
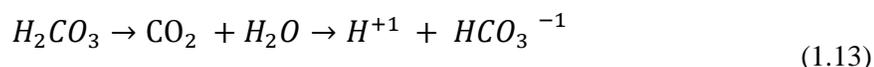
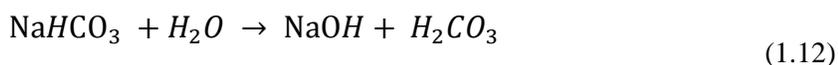
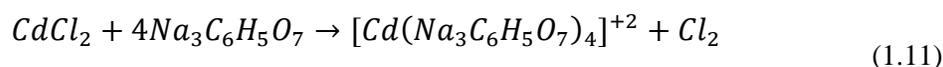


Y la constante de estabilidad en el equilibrio Ks es:

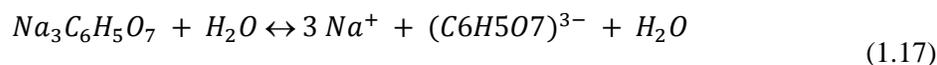
$$K_f = \frac{[Cd(NH_3)_4]^{2+}}{[Cd^{2+}][NH_3]^4} = 1.3 \times 10^7 \quad (1.10)$$

El valor de esta constante nos indica que esta reacción se desplaza hacia el producto, que en este caso es el metal Cadmio acomplejado por el amoniaco, por lo que habrá un equilibrio entre captura y liberación de iones Cd^{+2} , por parte del amoniaco, dependiendo de las condiciones del sistema. La constante de estabilidad es afectada por la temperatura, para los compuestos de interés en este trabajo, cuando la temperatura aumenta el equilibrio desfavorece la formación del complejo, por lo que una mayor cantidad del catión es liberado[7].

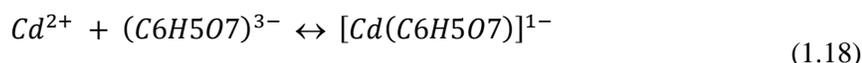
Se deben de considerar los siguientes pasos en el mecanismo de reacción en la producción de Carbonato de Cadmio utilizando Hidróxido de Amonio:



En el caso del Citrato de Sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), cuando este se agrega a agua, se forma una disolución cuyo equilibrio es representado por la siguiente ecuación:

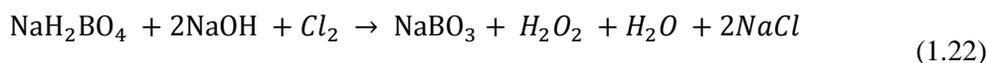
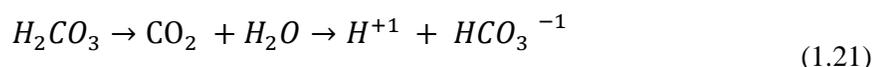
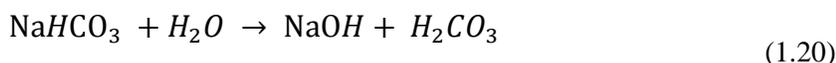
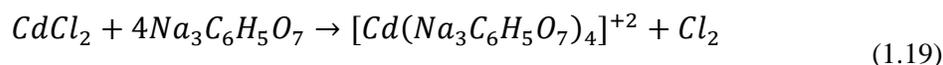


En esta reacción se obtienen iones Citrato, los cuales acomplejan a los iones Cd^{2+} de la misma manera que lo hace el Amoníaco. La reacción de formación de complejo de Cadmio con el ion Citrato es mostrado por la siguiente ecuación:



En la reacción los iones Cd^{2+} libres interaccionan con iones Citratos ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) formando iones complejos que regulan su concentración en la solución. Al igual que en el caso del Hidróxido de Amonio, existe un equilibrio entre el complejo y los iones que lo forman. En este caso según se varíe la cantidad de Cadmio en la solución, el valor de la constante de equilibrio debe mantenerse, según el principio de Le Chatelier, por lo que los agentes acomplejantes son una fuente de Cadmio de liberación controlada[9].

Se deben de considerar los siguientes pasos en el mecanismo de reacción en la producción de Carbonato de Cadmio utilizando Buffer de Borato de Sodio y sin utilizar Hidróxido de Amonio:



1.2.4 Embriones y nucleación

Una vez que la solución contiene los reactivos en cantidades adecuadas se lleva a cabo el proceso de nucleación, en este proceso los iones chocan y forman pequeñas cantidades del compuesto deseado, a estos pequeños conglomerados se les llama embriones los cuales tienden a disolverse nuevamente[7].

En la nucleación homogénea los embriones deben alcanzar el tamaño suficiente, radio crítico R_c , para que el conglomerado sea estable y continúe su crecimiento. Para alcanzar el radio crítico, el embrión puede crecer chocando con otros embriones para formar uno de mayor tamaño, o bien, adsorbiendo iones que chocan con otros iones en su superficie para formar más moléculas del compuesto[7].

La nucleación heterogénea se lleva a cabo cuando existe la presencia de un substrato y los embriones (o incluso pequeños iones) se acumulan sobre su superficie. En esta superficie se forman conglomerados de tamaño suficiente (R_c) para ser considerados núcleos estables. La energía requerida para formar la interface entre el embrión y la superficie del substrato es usualmente menor que la energía necesaria para la nucleación homogénea donde no existe tal superficie[7].

La formación de los núcleos se lleva a cabo por diferentes mecanismos como[7]:

- Agregación de iones, que es cuando iones se agregan a la superficie y después son cubiertos por otros iones haciendo crecer al embrión
- Crecimiento partir de embriones que desaparecen, que es cuando se pegan embriones pero éstos se disuelven aportando material para el crecimiento del embrión inicial.
- Agregación de núcleos, que es cuando varios núcleos se unen para formar un conglomerado en forma de racimo.
- Coalescencia, que es cuando dos embriones se juntan y se fusionan para formar un nuevo conglomerado con forma similar a un maní.

Cuando primero se da el proceso de nucleación y luego el proceso de crecimiento, se produce tamaños de cristal muy uniformes, pero mientras estos procesos se lleven a cabo al mismo tiempo, la distribución de tamaños será amplia. En el método de CBD el proceso es simultáneo por lo que existe una gran diversidad de tamaños de cristal, sin embargo, si la nucleación se lleva a cabo inicialmente pero el crecimiento viene dado por la liberación lenta de un intermediario, se producen tamaños de cristal uniformes [7].

Geometry	Energy	Force
	$-\frac{16Ar_1^3r_2^3}{9d^6}$	$-\frac{32Ar_1^3r_2^3}{3d^7}$
	$-\frac{16Ar^6}{9d^6}$	$-\frac{32Ar^6}{3d^7}$
	$-\frac{Ar_1r_2}{6(r_1 + r_2)d}$	$-\frac{Ar_1r_2}{6(r_1 + r_2)d^2}$
	$-\frac{Ar}{12d}$	$-\frac{Ar}{12d^2}$
	$-\frac{2Ar^3}{9d^3}$	$-\frac{2Ar^3}{3d^4}$
	$-\frac{Ar}{6d}$	$-\frac{Ar}{6d^2}$

Figura 1.2 Energías de interacción y fuerzas de atracción entre 2 cuerpos con diferentes geometrías[7].

Existe una gran diversidad de fuerzas que determinan si los embriones se unirán entre ellos o si se unirán al sustrato y/o a recipiente donde se lleve a cabo la reacción las cuales están determinadas por la composición química de las superficies presentes y de los compuestos formados en la reacción. En la Figura 1.2 A es la constante de Hamaker, r (r_1, r_2) es el radio de las partículas esféricas, y d es la distancia entre las superficies de los dos cuerpos. Nótese que partículas grandes interactuarán más intensamente [7].

Las fuerzas que regulan la atracción entre las partículas o entre partículas y superficies, son fuerzas de Van der Waals, las cuales son fuerzas electrostáticas débiles derivadas de dipolos inducidos con dipolos inducidos resultantes de la variación de la distribución de carga espacial de las moléculas participantes[9, 10]. Dependiendo de la composición química de los participantes y de su tamaño relativo a la distancia que los separa las energías potenciales y fuerzas que los atraen son diferentes.

Las fuerzas de Van der Waals actúan en distancias muy pequeñas del orden de decenas de nanómetros, para distancias mayores otro tipo de fuerzas dominan la interacción, por ejemplo fuerzas electrostáticas fuertes no derivadas de dipolos inducidos (a las cuales se referirá simplemente como “fuerzas electrostáticas”), las cuales a pesar de poder ser atractivas y repulsivas, generalmente en el método de CBD son repulsivas, oponiéndose a la unión entre 2 partículas[7, 9, 10].

A distancias muy cortas, del orden de unas pocas decenas de nanómetros, toman mayor importancia las fuerzas de repulsión debidas a la superposición de orbitales atómicos, esta repulsión llega a un equilibrio con las fuerzas de atracción de Van der Waals y las partículas quedan unidas a una distancia fija del orden de decenas de nanómetros (Figura 1.3) [7].

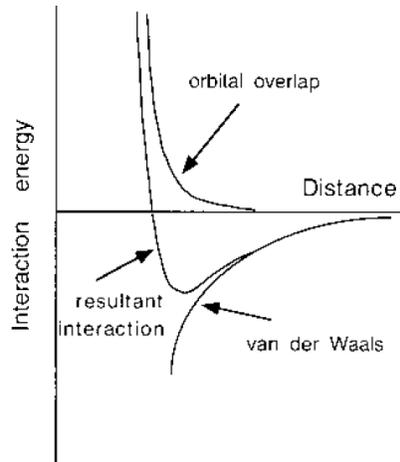


Figura 1.3 Interacción resultante entre las fuerzas atractivas de Van del Waals y las fuerzas repulsivas resultantes de la superposición de orbitales atómicos[7].

Cuando se estudia la distribución de carga en una superficie (que puede ser superficie de una partícula o de un plano como el caso del sustrato) la cual puede estar cargada o inducirse una carga, se forma una doble capa de cargas. En el método de baño químico existen iones en la solución, los cuales son atraídos por las cargas en la superficie hasta ser adsorbidos y formar una región compacta denominada capa de Helmholtz[7, 11].

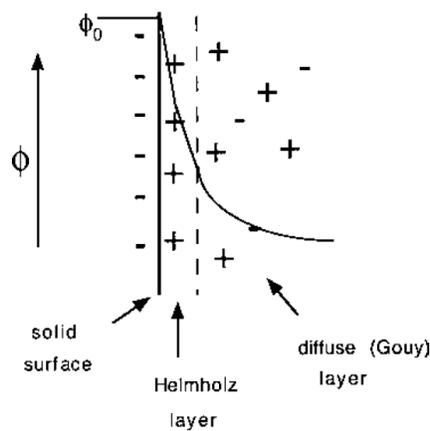


Figura 1.4 Diagrama de la doble capa eléctrica en la interfase sólido-líquido[7].

Una vez adsorbidos los iones iniciales, iones de carga contraria en la solución serán atraídos pero de una manera menos intensa ya que tendrán más interacción con las moléculas de la solución, por lo tanto, se ubicarán en una región más amplia conocido como capa difusa o capa de Gouy (Figura 1.4)[7, 11].

Cuando la situación descrita anteriormente se modela matemáticamente surge el parámetro κ (Ecuación (1.25)), el cual es de gran importancia ya que su inverso indica la distancia que se extiende la capa difusa desde la superficie de la partícula o substrato. A esta distancia se le conoce como longitud de Debye [7, 11].

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 z^2 n}{\epsilon \epsilon^0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.25)$$

Donde e es la carga del electrón, z es la carga iónica, n es la concentración iónica, ϵ_0 es la permitividad en el vacío, ϵ es la constante dieléctrica del material, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en °K. La Ecuación (1.25) y el hecho de que su recíproco es la longitud de Debye nos dice que a mayor concentración la capa difusa tendrá una menor longitud, mientras que para el caso bajas concentraciones de iones la capa será más grande[7, 11].

En el caso del método de CBD, las concentraciones iónicas son del orden de 0.1 M o superiores generando una capa difusa del orden de 1 nm o menos[7, 11]. Como se mencionó anteriormente la capa difusiva está compuesta de partículas cargadas, las cuales ejercen una acción repulsiva entre ellas, sin embargo, cuando la capa difusiva es muy compacta, las partículas se pueden acercar a una distancia donde las fuerzas de Van der Waals dominan y por lo tanto atraerse entre sí hasta formar un conglomerado[7, 11].

1.2.5 Mecanismos de deposición por baño químico

1.2.5.1 Mecanismo ion por ion

Este mecanismo consiste en que una vez que se ha formado un núcleo (ya sea en la solución o en el substrato) iones se adsorben sobre él, después estos iones lo rodearán y atraen iones del signo opuesto produciendo una capa del compuesto deseado para posteriormente repetirse el ciclo. Este crecimiento no es uniforme ya que la nucleación en la superficie no se lleva a cabo de manera uniforme, es decir, unos cristales estarán en la fase de crecimiento al mismo tiempo que otros acaban de nuclear en la superficie. Una vez que varios núcleos han crecido, estos se unirán por

medio de interacciones de Van de Waals. En la Figura 1.5 se explica gráficamente el proceso de crecimiento ion por ion[7].

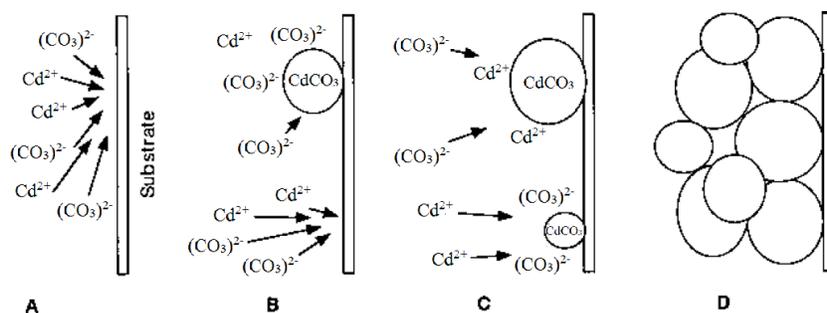


Figura 1.5 Esquema probable del crecimiento ion por ion. A) La difusión de los iones Cd^{+2} y $(\text{CO}_3)^{2-}$ a sustrato. B) Nucleación de los iones Cd^{+2} y $(\text{CO}_3)^{2-}$ facilitada por el sustrato. C) Crecimiento del núcleo de CdCO_3 por adsorción de iones Cd^{+2} y $(\text{CO}_3)^{2-}$ de la solución y formación de nuevos núcleos. D) Continuación del crecimiento de cristales de CdCO_3 los cuales se adhieren entre ellos por fuerzas de Van der Waals y otras interacciones químicas[7].

1.2.5.2 Mecanismo por hidróxidos

El mecanismo por hidróxidos tiene como principio la formación de hidróxidos del metal que se encuentra como ion en la solución (Figura 1.6). Estos hidróxidos se forman por la presencia de grupos OH^- que se encuentran en la solución ya sea por descomposición del agua o por disociación de una base en ella. Por esa la razón el método de CBD se lleva a cabo en soluciones acuosas de pH básico, normalmente entre 10 y 11[7].

Se deben de controlar las condiciones de la reacción para evitar que grandes conglomerados se formen en la solución y precipiten antes de llegar a la superficie del sustrato. En el caso de una reacción controlada, los embriones o pequeños núcleos (que pueden ser nanocristales), que tienen una gran energía superficial, alcanzan el sustrato antes de formar grandes conglomerados y precipitar. Uno de los objetivos del mecanismo de CBD es que se precipite la menor cantidad de reactivo posible en la solución[7].

Al formarse todos los cristales pequeños en la solución, se espera que el tamaño de éstos sea muy similar, sin embargo, mientras se encuentran en la solución se puede dar el proceso de crecimiento ion por ion por lo que los tamaños pueden variar un poco[7].

Para el caso del CdCO_3 , una vez que los hidróxidos alcanzan la superficie del sustrato y se adsorben al mismo, un proceso de intercambio iónico tiene lugar, donde el ion $(\text{CO}_3)^{2-}$ reemplaza al

ion OH^- en el cristal, inicialmente reacciona en la superficie pero los iones $(\text{CO}_3)^{2-}$ se difunden al centro del cristal hasta que reemplazan a los iones OH^- completamente[7].

Los cristales comienzan a acercarse entre ellos y se unen por medio de fuerzas de Van der Waals y otras interacciones químicas. Mientras que otros cristales de Hidróxido de Cadmio se añaden a los cristales de la superficie, los iones $(\text{CO}_3)^{2-}$ continúan intercambiándose con los iones OH^- hasta que finalmente la reacción termina y se obtiene un película de CdCO_3 [7].

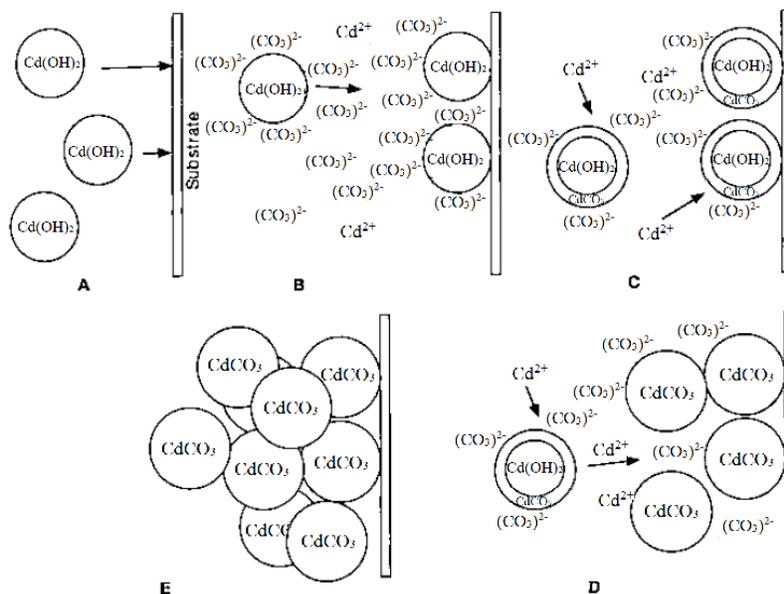


Figura 1.6 Esquema del crecimiento por hidróxidos. A) Difusión de las partículas colides de hidróxido al sustrato donde se adhieren. B) Reacción de intercambio iónico entre los iones OH^- con los iones $(\text{CO}_3)^{2-}$, iniciando en la superficie y continuando hacia adentro del cristal. C) Continuación de la reacción la cual se llevará a cabo hasta reemplazar todos los iones hidroxilo por iones carbonato. D) Eventualmente las partículas de CdCO_3 se adherirán unas a las otras por medio de fuerzas de Van der Waals. E) Usualmente las partículas no adsorbidas se agregan y precipitarán en la solución[7].

1.2.6 Cinética de crecimiento de películas delgadas por CBD

La cinética del proceso de CBD varía de gran manera dependiendo de cuál sea el material que se quiera obtener y los parámetros de la reacción como: compuestos precursores, agente acomplejante, pH, concentración de los precursores, temperatura, energías de activación de las reacciones presentes, etc.[7].

Para la mayoría de los procesos de CBD se presenta una cinética de crecimiento como la que se muestra en la Figura 1.7. Al inicio existe un tiempo de inducción donde no hay crecimiento, después hay una fase de crecimiento lineal y finalmente una fase de terminación donde el crecimiento de la película se detiene[7].

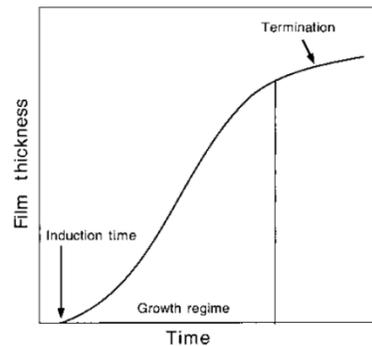


Figura 1.7 Esquema de la variación del grosor de la película en función del tiempo durante su crecimiento por el método de CBD[7].

La interpretación por el mecanismo de crecimiento ion por ion es muy directa: al inicio en la fase de inducción se están formando y disolviendo embriones en la solución y en el sustrato hasta que se alcanzan los tamaños críticos y se producen los núcleos, en la fase de crecimiento lineal los núcleos formados crecen por el mecanismo ion por ion mientras que nuevos núcleos son formados en la superficie y finalmente la fase de terminación es cuando los iones reactivos se van agotando hasta que no queda más reactivo para crecer la película[7].

En el mecanismo por hidróxidos la fase de inducción se puede explicar como la falta de crecimiento de película debido a que en muchos casos los hidróxidos metálicos no forman películas, por lo que se presume que se necesita que el intercambio iónico inicie en su superficie para después adherirse al sustrato, la fase de crecimiento lineal se lleva a cabo mientras nuevos conglomerados se añaden a la superficie o a conglomerados previamente unidos a ella por medio de fuerzas de Van der Waals y finalmente, al igual que el caso anterior, el crecimiento disminuye y se detiene conforme los reactivos para formar el compuesto deseado se van agotando[7].

Es importante señalar que independientemente de la cinética de la reacción se pueden obtener espesores deseados simplemente retirando la película en el momento adecuado sin esperar a que se complete la reacción. Si el grosor de la película es muy pequeño se pueden tener tamaños de cristal muy diferentes por que la nucleación en la superficie ocurre en una ubicación aleatoria. Por todo lo

anterior es posible que algunas pequeñas regiones no estén cubiertas por la película, lo cual conlleva muchos problemas al momento de utilizarla para producir dispositivos electrónicos[7].

CAPITULO 2

FÍSICA DE ESTADO SÓLIDO

En este capítulo se abordan el tema de los sólidos orientado hacia el material sintetizado en este trabajo, desde su estructura cristalina hasta propiedades ópticas. Actualmente se utilizan dispositivos de estado sólido en una gran variedad de dispositivos como diodos, rectificadores, transistores, sensores, luces LED, celdas solares, etc. Todos los ejemplos anteriores son sólidos que se clasifican como semiconductores y la película obtenida en esta investigación puede ser modificada para producir semiconductores, los cuales tendrán una gran variedad de aplicaciones, como por ejemplo, celdas solares.

2.1 Cristalografía

Los sólidos se puede clasificar según el nivel de ordenamiento que presenten sus átomos como sólidos cristalinos o sólidos amorfos, en el caso de los sólidos cristalinos, los átomos están ordenados de manera específica en todo el sólido, el ordenamiento es de largo alcance, por otro lado, en un sólido amorfo no hay un orden específico en los átomos que lo componen o el ordenamiento es de muy corto alcance. Dentro de los sólidos cristalinos se puede clasificar un sólido con ordenamiento de corto alcance como sólidos poli cristalinos los cuales tienen el mismo ordenamiento en todo el cristal pero por secciones orientadas de diferente manera. En la Figura 2.1 se ilustra como es el ordenamiento de estos 3 tipos de sólidos.

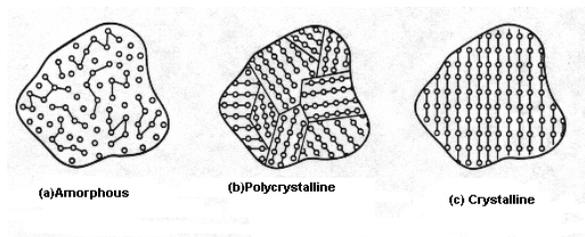


Figura 2.1 Ilustración de sólidos de acuerdo a su ordenamiento: a) Amorfo (sin ordenamiento), b) policristalino (ordenamiento de corto alcance) y c) Cristalino (ordenamiento de largo alcance)[12].

2.1.1 Planos o direcciones de orientación en un cristal

Para denotar los planos o las direcciones en la que se orienta un cristal se utilizan 3 números enteros denominados índices de Miller. Para obtener los índices de Miller se define un sistema de coordenadas xyz con origen en un punto de la red cristalina (puede ser cualquier punto ya que todos

son equivalentes). Se encuentra los puntos en los ejes x, y y z que se cruza el plano, la orientación del plano se mantiene independiente mente si se mueve del origen o no, por lo tanto existe una terna de números enteros para los valores donde el plano cruza los ejes: $1/h$ para dirección x, $1/k$ para dirección y y $1/l$ para dirección z. Se encuentra el recíproco de cada uno de estos enteros y luego se etiqueta el plano como **(hkl)**[12].

Ejemplo:

Si el plano corta a los ejes en 4 en dirección x, infinito en dirección y y en 1 en dirección z, los recíprocos serán $1/4$, 0 y 4, al multiplicar los 3 números por el mínimo común denominador que es 4, resulta en 1,0 y 4, por lo que el plano del que estamos hablando es el (104). Este plano es de especial importancia para este trabajo ya que este plano se ha reportado como el plano de orientación preferencial para el Carbonato de Cadmio[8].

2.1.2 Estructuras cristalinas

Dependiendo del acomodo de los átomos en la red cristalina se puede reducir el arreglo a una celda unitaria. La celda unitaria es el arreglo de átomo más pequeño y con el cual podemos describir todo el cristal. Existen diferentes celdas unitarias que definen distintas estructuras cristalinas, por ejemplo, la más sencilla es la red cúbica, donde los átomos que forman la celda unitaria son los vértices de un cubo, en este caso la separación entre todos los átomos es la misma y el ángulo entre todos los vértices es 90° [12].

En un caso de especial interés para este trabajo encontramos la celda unitaria romboédrica la cual ha sido reportada para el Carbonato de Cadmio[8]. La estructura romboédrica en un cristal se define como el caso en que la separación entre los átomos es la misma pero en este caso el ángulo entre todos vértices es el mismo y diferente de 90° . Las estructuras cristalinas cúbica y romboédrica se muestran en la Figura 2.2[12].

En esta sección nos enfocaremos en los sólidos cristalinos ya que es el caso más común para semiconductores. Como se mencionó anteriormente, el sólido cristalino se compone de varios átomos con un ordenamiento específico, por lo que es importante señalar las diferencias entre un átomo individual y un átomo en un cristal[12].

El átomo individual tiene su propia configuración electrónica o distribución de electrones en sus orbitales. El número de electrones en un átomo aislado es igual al número de protones que posee, por lo que los átomos tienen carga neutra. A los electrones que se encuentran en el último nivel de

energía se les llama electrones de valencia que son los electrones que principalmente participan en los enlaces químicos[12].

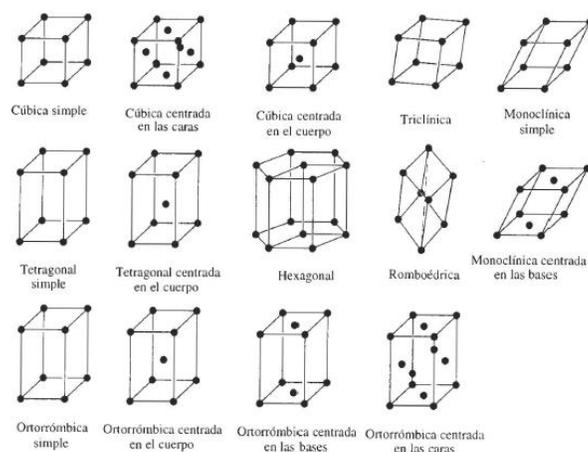


Figura 2.2 Estructuras cristalinas. La estructura romboédrica se encuentra en la segunda fila y cuarta columna[13].

2.2 Bandas de Energía

2.2.1 Origen de las bandas de energía

Cuando 2 átomos se unen (cada uno con sus propios electrones de valencia y estructura electrónica), conforme éstos se acercan entre sí, sus orbitales atómicos empiezan a traslaparse/superponerse para formar nuevos orbitales combinados para los 2 átomos. Los electrones de los 2 átomos tienen más orbitales disponibles para ubicarse y moverse que cuando se encontraban en sus átomos individuales, por lo tanto, los electrones de valencia de ambos átomos pueden ocupar los nuevos niveles de energía correspondientes a los nuevos orbitales generados (Figura 2.3) [12].

Conforme se incrementa el número de átomos que se unen, los orbitales se combinan, generando cada vez más niveles de energía, cuando el número de átomos participantes aumenta de gran manera, estos nuevos niveles creados lo hacen de la misma manera generando lo que se conoce como bandas de energía en donde los electrones de valencia de un átomo individual se pueden desplazar por toda la red cristalina[12].

A su vez los orbitales desocupados correspondientes al siguiente nivel de energía de los átomos individuales se combinan para dar origen a la banda de conducción. Los electrones que se ubican en la banda de conducción tienen más energía e interactúan menos con la red cristalina, por lo tanto son los que contribuyen a la conducción de la corriente eléctrica[12].

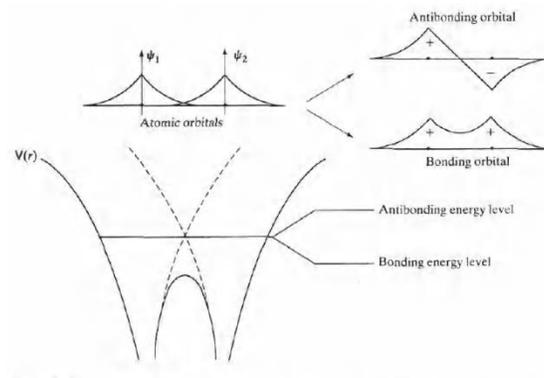


Figura 2.3 Esquema de combinación de orbitales atómicos de átomos individuales después de que la distancia entre ellos se hace muy pequeña y generan un enlace[12].

En los átomos individuales, tenemos niveles discretos de energía, para cambiar la ubicación del electrón de un nivel a otro es necesario estimularlo con una energía específica. En el caso de un electrón en el nivel de energía más alto de la banda de valencia, es necesario estimularlo con la energía adecuada para que puedan llegar al nivel de energía más bajo de la banda de conducción, a esta región entre la banda de valencia y la banda de conducción se le llama banda de energía prohibida y el valor de energía necesario para que un electrón atravesase esta banda se le llama ancho de banda de energía prohibida, conocido comúnmente como Band Gap en inglés[12].

2.2.2 Clasificación de la materia según su ancho de banda prohibida

En la naturaleza, los materiales se pueden clasificar de acuerdo a la facilidad con la que conducen la corriente eléctrica, clasificándose en conductores, semiconductores y aislantes. Los materiales conductores conducen la corriente eléctrica con mucha facilidad sin necesidad de estímulos externos ya que su banda de valencia y su banda de conducción están traslapadas, por lo que no hay restricción para que los electrones vayan de la banda de valencia a la banda de conducción, la excitación con energía térmica es suficiente[12].

Los materiales semiconductores normalmente no son buenos conductores de corriente eléctrica pero al recibir estímulos pequeños o moderados aumentan considerablemente su conductividad, ya que estos estímulos energéticos permiten a los electrones de valencia llegar a la banda de conducción superando la banda de energía prohibida[12].

Los materiales aislantes no conducen la corriente eléctrica a menos que se estimulen de una manera muy grande, ya que la energía necesaria para llevar a los electrones en la banda de valencia a la

banda de conducción es muy grande[12]. Debido al alto band gap medido en el laboratorio (5.3 eV), podemos clasificar al Carbonato de Cadmio como un aislante.

El estímulo de naturaleza energética que se menciona anteriormente puede provenir de distintos tipos de fuente, destacando la energía térmica y la energía en forma de radiación electromagnética (fotones). En la Figura 2.4 se muestra un diagrama de clasificación de materiales de acuerdo a la magnitud del estímulo que necesitan para conducir la corriente eléctrica[12].

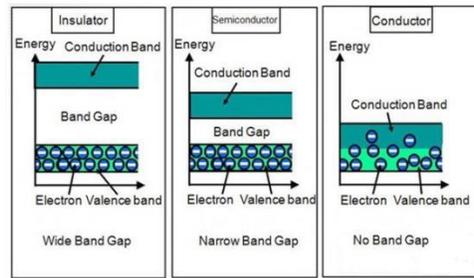


Figura 2.4 Diagrama de clasificación de materiales de acuerdo al ancho de su banda de energía prohibida[13].

2.2.3 Band gap directo e indirecto

En el caso de un electrón viajando a través de una red perfectamente periódica en una dirección específica x con la constante de propagación k (vector de onda), La función de onda espacio dependiente para el electrón es:

$$\psi_k(x) = U(\mathbf{k}x, x) e^{ikx} \quad (2.1)$$

Donde la función $U(\mathbf{k}_x, x)$ modula la función de onda a lo largo de la red cristalina, este tipo de funciones de onda son conocidas como funciones de Bloch [12].

Se pueden graficar las energías permitidas en función de la constante de propagación k . Este gráfico es diferente dependiendo de la dirección del cristal. Para el GaAs el mínimo de energía de la banda de conducción y el máximo de energía de la banda de valencia están dados para el mismo valor de k ($k=0$) por lo que se dice que el GAP es directo [12].

Para el Si el valor k no es el mismo para el mínimo de la banda de conducción y para el máximo de la banda de valencia, por lo tanto, para que haya una transición entre estos, es necesario modificar el valor de k . El momento k del electrón puede modificarse por medio de interacciones con de la red cristalina en forma de fonones, por esta razón se dice que el Si tiene band gap indirecto. En la

Figura 2.5 se muestra un diagrama E vs k para el GaAs y el Si ilustrando que si GAP es directo e indirecto respectivamente [12].

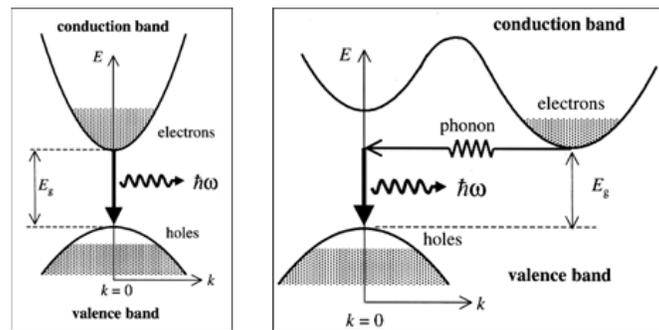


Figura 2.5 Se ilustra el proceso cuando un electrón pasa de la banda del mínimo de la banda conducción al máximo de la banda de valencia para semiconductores a) con GAP directo y b) con GAP indirecto (donde el momento del electrón es modificado al generar fonones debido a su interacción con la red cristalina) [13].

2.3 Portadores de Carga

En el caso de los semiconductores se puede excitar un electrón térmicamente (o por otra medio) para llevarlo de la banda de valencia a la banda de conducción dejando en su lugar un lugar vacío que es percibido por la red cristalina como si hubiera una partícula con la masa del electrón y carga del electrón positiva, a esta partícula se le denomina como hueco y es de vital importancia para el entendimiento de la física de estado sólido. En presencia de un campo eléctrico los electrones se mueven en dirección opuesta a la dirección del campo y los huecos se mueven en dirección del campo eléctrico [12].

Este par de partículas están asociadas al mismo fenómeno cuando un electrón es excitado de la banda de valencia a la banda de conducción, siempre se produce un hueco asociado a ese electrón, por lo que se define el término Par Electrón- Hueco (PEH) para referirse a estas 2 partículas asociadas [12].

Es importante señalar que en el fondo de la banda de conducción la energía cinética es cero por lo que los electrones tienden a ocupar los lugares más cercanos a fondo de la banda de conducción, pues la energía es mínima y aumenta conforme aumenta su energía cinética (en el diagrama de la Figura 2.6 la energía de los electrones aumenta hacia arriba) [12].

In the case of the holes, when they are in the top of the valence band, the Kinetic energy is 0, so the holes trends to occupy the places closer to the top of the valence band, because there is the minimum energy and it increases as kinetic energy increase (In the diagram of Figure 2.6 the energy of holes increase downwards) [12].

Cuando el electrón viaja en la banda de conducción no se encuentra completamente libre, interactúa con la red a través de un potencial periódico asociado a ésta. La masa efectiva se define de la siguiente manera:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{d^2E/dk^2} \quad (2.2)$$

Esta masa efectiva contempla los efectos del potencial periódico y depende de la forma en que varía la banda de energía respecto a la variación de la constante de propagación. Cabe destacar que como se ilustra en la Figura 205 el mínimo de la banda de conducción se puede aproximar con una parábola siendo d^2E/dk^2 positivo y el máximo de la banda de valencia también se puede aproximar como una parábola con d^2E/dk^2 negativo. Esto nos indica que la masa efectiva de los electrones cerca de la cima de la banda de valencia tienen masa efectiva negativa y se comportan igual que los huecos en presencia de un campo eléctrico[12].

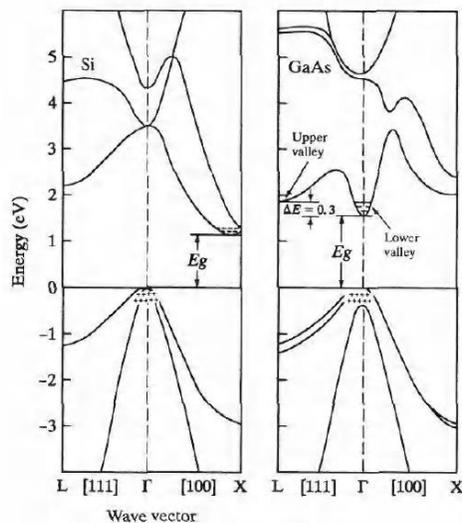


Figura 2.6 Estructura de bandas realista: Bandas de valencia y conducción del Si y GaAs en las direcciones [111] y [100][13].

Para una banda centrada en $\mathbf{k}=0$ (como en el caso de la banda Γ en el GaAs) la relación entre E y k cerca de mínimo es normalmente parabólica y se puede representar con la siguiente ecuación:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} \mathbf{k}^2 + E_c \quad (2.3)$$

Donde \hbar es la constante de Planck reducida, m^* es la masa efectiva del electrón, \mathbf{k} es el vector de onda y E_c es la energía mínima de la banda de conducción[12].

Como se mencionó anteriormente, la relación entre E y k depende de la dirección del cristal que se analice y por tanto la masa efectiva también depende de ello como se indica en la Ecuación (2.3). En la Figura 2.6 se muestran las bandas de energía del Si y del GaAs en las direcciones cristalográficas [111] y [100], en el gráfico se muestra la complejidad de las bandas de energía, en este caso mostrando más de un mínimo en la banda de conducción[12].

2.4 Absorción Óptica y Luminiscencia.

Una manera importante de estimular los electrones de los semiconductores es mediante energía en forma de radiación electromagnética (luz). Si la energía de los fotones es igual o superior a la energía necesaria para llevar a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (band gap), la luz será absorbida por el material semiconductor, en caso contrario la luz pasará a través de él sin ser absorbida[12]. La energía de la radiación electromagnética está determinada por su frecuencia como se indica en la relación de Planck

$$E = h\nu \quad (2.4)$$

Donde E es la energía de la onda electromagnética, ν es la frecuencia de la onda y h es la constante de Planck. Cuando estudiamos un rayo de fotones que incide en un semiconductor, la absorción está determinada por la frecuencia del fotón y por el grosor del semiconductor.

Suponiendo que la intensidad inicial del rayo es I_0 (fotones/cm²s) y el grosor del semiconductor en la dirección de incidencia es l [12]. La probabilidad de absorción para cualquier dx es constante por lo que la degradación de la intensidad, $dI(x)/dx$, es proporcional a la intensidad restante a la distancia x

$$-\frac{dI(x)}{dx} = \alpha I(x) \quad (2.5)$$

La solución de esta ecuación diferencial es una función exponencial

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.6)$$

Para el caso cuando la luz atraviesa todo el semiconductor, es decir, llega a la distancia l , tenemos que la intensidad es:

$$I_f = I_0 e^{-\alpha l} \quad (2.7)$$

El grosor es muy importante en la absorción óptica de luz, ya que de ser el semiconductor demasiado delgado podría no aprovechar toda la intensidad del rayo incidente. En la Figura 2.7 se muestra gráficamente la relación entre la energía y la longitud de onda que nos proporciona la relación de Plank[12]. En esta imagen destacan los valores de CdS y CdSe que son materiales que se puede producir por baño químico, siendo el CdSe un compuesto que se puede producir a partir del Carbonato de Cadmio y que juntos pueden producir una celda solar sintetizada completamente por baño químico.

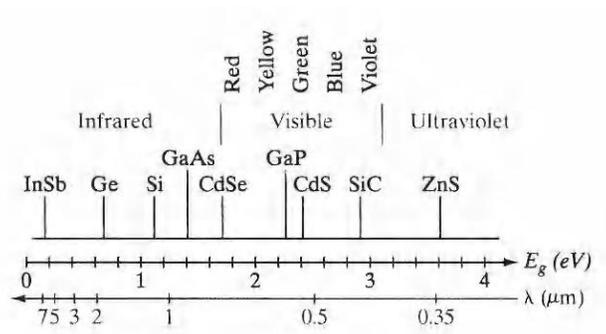


Figura 2.7 Relación del gap con la longitud de onda para los semiconductores más comunes[12].

CAPITULO 3

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

En este capítulo se hace una breve descripción de los fundamentos físicos y los equipos utilizados en la caracterización de películas delgadas con el objetivo de justificar su utilización. Las técnicas utilizadas son: Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis), Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman y Microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Al igual que los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción de los rayos X con la materia, específicamente con sus electrones, genera una dispersión. La dispersión puede ser constructiva o destructiva dependiendo de las características de la radiación y de la materia involucradas[14-16].

Los patrones de difracción dan información específica y de alta exactitud sobre la estructura cristalina del material analizado. Los parámetros de la estructura cristalina son diferentes para cada material, ya que dependen del tipo de átomos que la formen y su arreglo, por lo tanto, estas características se pueden aprovechar para la caracterización de un material[15, 16]. En este trabajo se ha realizado la difracción de rayos X para la identificación del Carbonato de Cadmio y conocer la estructura cristalina que presenta.

Es importante señalar que por medio de la difracción de rayos X se puede aproximar el tamaño del cristal utilizando la ecuación de Scherrer[17]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X en nanómetros, β es el ancho del pico a la mitad de su altura máxima y K es una constante relacionada con la forma del cristal, normalmente se toma el valor de 0.9[17]. Esta aproximación es muy importante para este trabajo ya que nos puede revelar la presencia de nanocristales lo cual es fundamental para poder proponer que las películas delgadas sintetizadas son nanoestructuradas[7, 17].

Cuando un haz de rayos X llega a una superficie, una parte es dispersada en la capa exterior del material y otra continua hacia adentro del él. Al avanzar, una parte del haz es nuevamente dispersada mientras que otra continúa, hasta que finalmente el haz es dispersado por completo[14-16].

En el caso de un sólido cristalino, donde el acomodo de los átomos es periódico, se producirá este mismo fenómeno de dispersión, pero al estar la materia organizada en planos, todas las dispersiones se darán en la misma dirección, es decir, se generará una interferencia constructiva entre los haces dispersados. El efecto acumulativo de dispersión de radiación en planos de un cristal es conocido como difracción[14-16].

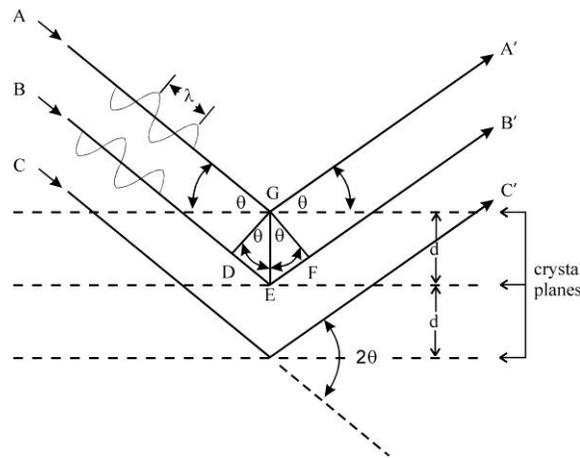


Figura 3.1 Ilustración de la Ley de Bragg[14].

En 1912, W.L. Bragg trató la difracción como se muestra en la Figura 3.1, donde un haz de rayos X incide en un sólido cristalino formando un ángulo θ respecto a la horizontal. La radiación dispersada es consecuencia de la interacción con los puntos G y E [14-16]. Si la distancia

$$DE + EF = n\lambda \tag{3.2}$$

Donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en GF y el cristal parecerá reflejar los rayos X. Pero

$$DE = EF = d \sin\theta \tag{3.3}$$

Donde d es la distancia entre los planos del cristal[14-16]. Cuando sustituimos (3.3) en (3.2) obtenemos que la condición para que exista interferencia constructiva cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal es:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.4)$$

Esta ecuación es conocida como la Ley de Bragg[14-16]. Hay que señalar que solo habrá interferencia constructiva para el ángulo de incidencia:

$$\sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (3.5)$$

Para todos los demás ángulos de incidencia la interferencia será destructiva [14-16].

3.2 Espectroscopia de Absorción Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

El espectro de radiación Ultravioleta y visible se encuentra en el rango de longitudes de onda entre 160 y 780 nm. La espectroscopia Ultravioleta-Visible estudia la interacción de la radiación en estas longitudes de onda con la materia, para las cuales se presenta el fenómeno de absorción y emisión de radiación debida a la presencia de transiciones electrónicas (Figura 3.2). Un fotón será absorbido por un electrón si tiene la suficiente energía para llevar al electrón a un nivel de mayor energía desocupado. Después de un tiempo el electrón se relaja emitiendo un fotón y regresa a su nivel de energía original, a menos que realice transiciones intermedias en cuyo caso se emitirán 2 o más fotones de diferentes longitudes de onda durante el proceso[14].

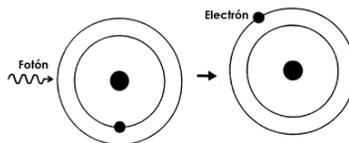


Figura 3.2 Absorción de un fotón por un electrón y su excitación a un nivel de mayor energía desocupado[14].

Cuando se hace incidir un haz de luz en el rango UV-Vis, se mide la intensidad inicial del haz y también la intensidad final del haz después de pasar por la muestra (para este caso una película delgada semiconductor sólida) como se muestra en la Figura 3.3, con lo que podemos definir la transmitancia y la Absorbancia como[14]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.6)$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) \quad (3.7)$$

Como se discutió en el capítulo 2, en el caso de los semiconductores, los fotones que serán absorbidos tendrán mínimamente la energía necesaria para llevar a los electrones del nivel de mayor energía de la banda de valencia al nivel de menor energía de la banda de conducción, para energías superiores se pueden dar otras transiciones entre otros niveles con mayor diferencia de energía[12, 13, 18].

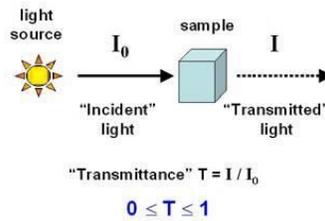


Figura 3.3 Esquema de absorción de luz por una muestra y su relación con la transmitancia[9, 14].

El momento en que se hace pasar el haz de luz en el rango Ultravioleta-Visible a través de la muestra, se llevará a cabo el proceso de absorción, dicha absorción se llevará a cabo cuando los fotones, con energía correspondiente al band gap o superior, interaccionen con los electrones. Analizando el espectro de absorción se puede encontrar el valor del band gap para un material semiconductor[18].

El band gap se puede calcular de manera más precisa utilizando el espectro de absorción óptica y el modelo de absorción intrínseca de luz para transiciones directas (método de Tauc), el cual nos lleva a la siguiente ecuación[18]:

$$(\alpha h\nu)^2 = k(h\nu - E_{gap}) \quad (3.8)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Plank, ν es la frecuencia del fotón, k es una constante que depende de la probabilidad de que la transición se lleve a cabo y E_{gap} es el band gap. En este trabajo el band gap se obtuvo utilizando este modelo y su versión para el caso de transiciones indirectas [18].

3.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La radiación infrarroja se encuentra en un espectro que va de los 0.78 a los 1000 μm , los cuales tienen asociados los números de onda de 12800 y 10 cm^{-1} respectivamente. La radiación en el

infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan cuando la materia interacciona con radiación en la región del espectro visible, ultravioleta y rayos X[14].

La absorción de radiación en el infrarrojo se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibraciones y rotacionales. La energía necesaria para lograr un cambio en la rotación de la molécula es muy pequeña y está asociada a números de onda del orden de 100cm^{-1} o menores, por lo que los cambios en la vibración, que son mayores, son estudiados más ampliamente[14].

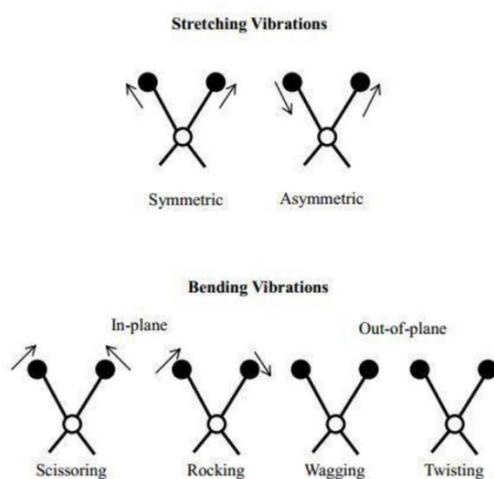


Figura 3.4 Diferentes tipos de vibración en la molécula[9, 14].

Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Sólo en esas circunstancias, el campo alternante de radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de su movimiento[14].

Para que se produzcan cambios en el momento dipolar, la distribución de carga en las moléculas no debe ser simétrica. Si la frecuencia de la radiación incidente coincide con la frecuencia de vibración natural de la molécula, la radiación será absorbida y su energía producirá un cambio en la amplitud de la vibración. Existen 2 diferentes tipos de vibraciones para moléculas: vibraciones de tensión y vibraciones de flexión, como se muestra en la Figura 3.4[14].

Cuando dos átomos están unidos por un enlace químico se genera un potencial como el que se muestra en la Figura 3.5. Existe una variación en la posición relativa de los átomos con un mínimo

de energía a una distancia R_0 característica. Este potencial, por su forma similar a una parábola cerca de su mínimo, puede aproximarse como un oscilador armónico simple[10].

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad (3.9)$$

$$x = R - R_e \quad (3.10)$$

Siendo V el potencial y x la posición con respecto a la posición de equilibrio. Al resolverse cuánticamente utilizando la ecuación de Schrödinger para este potencial, se encuentran las energías características para las cuales la radiación infrarroja será absorbida [10].

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{eff}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \psi = E\psi \quad (3.11)$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (3.12)$$

$$\omega = \left(\frac{k}{m_{eff}} \right)^{1/2} \quad (3.13)$$

$$v = 0, 1, 2, \dots \quad (3.14)$$

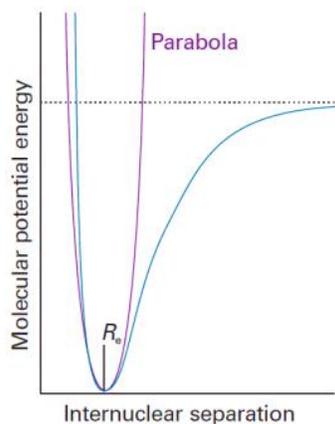


Figura 3.5 Energía potencial de la molécula diatómica en función de la separación de los átomos que la componen[10].

Para el caso de los semiconductores de band gap angosto la radiación infrarroja es utilizada para obtener su band gap bajo el mismo principio que se discutió en la sección de absorción de luz ultravioleta y visible[19], sin embargo, para los propósitos de este trabajo, el espectro infrarrojo se utilizó con el objetivo de identificar por medio del espectro de absorción infrarroja, la presencia del grupo carbonato en el material sintetizado, ya que existe una gran cantidad de bibliografía sobre espectros de absorción infrarroja utilizados para identificación de grupos funcionales, en especial en química orgánica[14].

3.4 Espectroscopia Raman

Cuando una radiación pasa a través de un medio, esta se dispersa en todas direcciones. El físico hindú C.V. Raman descubrió que una pequeña fracción de la radiación dispersada cambia su longitud de onda en relación a la de la radiación incidente, y que además estos cambios dependen de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión. Aunque la dispersión Raman está relacionada con los mismos cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción en el infrarrojo, las diferencias son suficientes para que estas técnicas sean complementarias al momento de identificar compuestos[14].

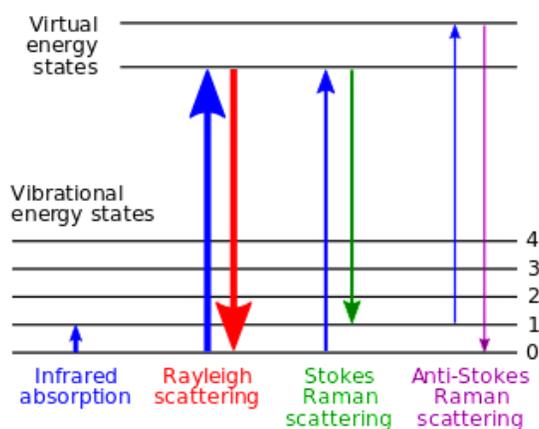


Figura 3.6 Diagrama de niveles de energía para absorción infrarroja, dispersiones Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes.

El proceso mediante el cual se dispersa la radiación tiene diversas posibilidades, para entender este proceso se discutirá la Figura 3.6, en esta figura se muestra el caso de una colisión elástica donde no se pierde energía, por lo tanto la frecuencia del fotón dispersado es igual que la del fotón incidente, a este caso se le conoce como dispersión Rayleigh[10, 14].

Para el caso de colisiones inelásticas se presentan 2 situaciones, cuando el fotón pierde energía dejando a la molécula en un estado vibracional excitado, por lo que su frecuencia disminuye y el fotón dispersado tiene menor energía que el incidente, por otro lado, cuando otro fotón llega a una molécula ya excitada y al final la molécula se relaja al estado base, el fotón dispersado tiene mayor frecuencia que el fotón incidente y por lo tanto mayor energía[10, 14].

Cuando se considera el campo eléctrico de un haz de radiación incidente de frecuencia ν_{ex} , tenemos:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (3.15)$$

Donde E_0 es la amplitud de la onda. Cuando el campo eléctrico de la radiación incidente interactúa con la nube electrónica de la molécula le induce un momento dipolar m en el enlace que está dado por:

$$m = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t)] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[(2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t)] \quad (3.16)$$

El primer término de la ecuación representa la dispersión Rayleigh que tiene lugar a una frecuencia de excitación ν_{ex} . El segundo y tercer término corresponden a las frecuencias Stokes y anti-Stokes de $\nu_{ex}-\nu_v$ y de $\nu_{ex}+\nu_v$, respectivamente. Para que la dispersión Raman ocurra la polarizabilidad debe de variar en función de la distancia, es decir, para obtener una línea Raman $\partial\alpha/\partial r$ debe de ser diferente de cero[14].

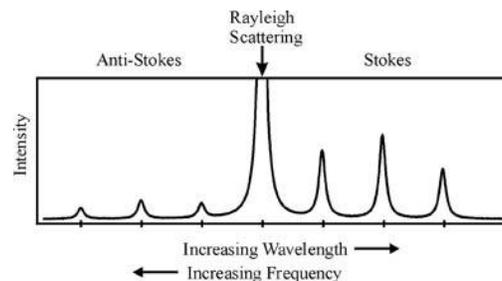


Figura 3.7 Espectro de dispersiones Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes.

En la Figura 3.7 se muestran las líneas Rayleigh, Stokes y Anti-Stokes de un espectro Raman. La línea Rayleigh es muy grande porque la probabilidad de que ocurra es muy grande, las líneas Stokes son de tamaño moderado porque así lo es su probabilidad de suceder, pero las líneas anti-Stokes son muy pequeñas ya que se mencionó que para que suceda es necesario que haya ocurrido un proceso

de dispersión Stokes para que pueda suceder uno Anti-Stokes, lo cual es menos probable que suceda[10, 14].

En este trabajo la Espectroscopia Raman nos sirve para identificar la presencia del Carbonato de Cadmio ya que se han reportado picos de dispersión Raman característicos para este compuesto, por lo que se busca comparar las referencias con los resultados obtenidos para identificar el material producido como Carbonato de Cadmio.

3.5 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El estudio de superficies es muy importante en la ciencia de materiales ya que nos da información de la morfología de las superficies de los materiales y posibles maneras de aprovecharla para fines específicos. La técnica por excelencia para el estudio de superficies microscópicas es el microscopio electrónico de barrido, en esta sección se explicará de manera general el funcionamiento y el fundamento en el cual se basa este equipo así como su relación con el presente trabajo[14].

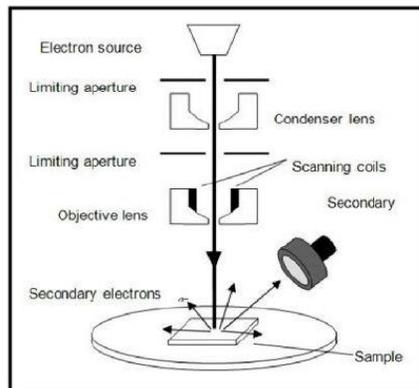


Figura 3.8 Esquema de un microscopio electrónico de barrido[14].

Los microscopios ópticos utilizan luz visible y lentes para amplificar la imagen de una muestra pequeña de tal modo que pueda ser observable al ojo humano, sin embargo, su resolución o alcance está limitado a la longitud de onda de la luz utilizada. Como propuesta se podría utilizar luz con menor longitud de onda, sin embargo, esto conlleva dificultades y riesgos a la salud, por lo tanto no es una opción viable[14].

Aprovechando el comportamiento ondulatorio de los electrones y conociendo su longitud de onda de De Broglie, se pueden utilizar para observar, en teoría, cosas de las dimensiones de átomos, sin

embargo, existen muchos fenómenos físicos involucrados que no permiten alcanzar estas dimensiones[14].

Inicialmente se produce un haz de electrones calentando un cátodo de Tungsteno para luego acelerarlo utilizando un fuerte campo eléctrico hasta alcanzar energías del orden de 25 keV. Una vez que el haz se acelera, es condensado utilizando lentes magnéticas para tener un haz de entre 5 y 200 nm, según sea requerido[14].

El haz condensado es enfocado utilizando lentes magnéticas para llegar a un lugar específico de la superficie (Figura 3.8). A partir de ese punto se hace un barrido con el haz de electrones formando una recta (digamos en dirección x) y al terminar ese barrido, se recorre un pequeño espacio en dirección perpendicular a la dirección del barrido (digamos dirección y), y se comienza un nuevo barrido en dirección x. El proceso anterior se lleva a cabo sucesivamente hasta que se ha barrido el área total de interés[14].

Cuando los electrones acelerados llegan a la superficie del material se presentan diferentes tipos de interacción con la materia generando varias señales que se pueden detectar, y con ellas, obtenerse información sobre la superficie y su composición. Entre las señales producidas, destacan: Electrones retro dispersados, electrones secundarios y emisión de rayos X (estos últimos no se utilizaron para caracterizaciones en este trabajo)[14].

Los electrones retro dispersados son resultado de las colisiones entre los electrones incidentes y los componentes de la muestra, estos electrones salen del sólido en varias direcciones, aunque algunos pocos pierden su energía y quedan dentro del sólido. Los electrones retro dispersados son detectados por sensores específicos, para que finalmente con ayuda de sistemas computacionales se proporcione al usuario una imagen de cómo es la superficie de la muestra[14].

Los electrones secundarios son generados cuando los electrones incidentes colisionan con electrones de la muestra que se encuentran en la banda de conducción. Al transferirles un poco de energía en la colisión, del orden de 50 eV, son expulsados de la banda de conducción hacia el exterior del átomo. Los electrones secundarios solo se pueden producir solo entre 50 a 500 Å de la superficie del material y forman un haz con un diámetro un poco superior al haz incidente, el cual puede ser detectado y aporta información adicional sobre la morfología superficial de la muestra[14].

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se muestran los materiales y métodos utilizados para la síntesis de las películas delgadas de Carbonato de Cadmio.

4.1 Materiales, Reactivos y Equipos

Los materiales, reactivos, equipo de laboratorio y equipo de seguridad se muestran en la Tabla 4.1.

Material de laboratorio	Reactivos
Vaso de precipitado 100 mL	Agua desionizada (H ₂ O)
Vaso de precipitado 10 mL	Bicarbonato de Sodio (NaHCO ₃)
Pipeta volumétrica de 1 mL	Borato de Sodio (Buffer pH 10) (NaH ₂ BO ₄)
Pipeta volumétrica de 5 mL	Cloruro de cadmio (CdCl ₂)
Pipeta volumétrica de 10 mL	Citrato de Sodio (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)
Vidrio de reloj	Hidróxido de Amonio (NH ₄ OH)
Espátula	
Piseta	
Substrato de vidrio	
Agitador de vidrio	
Equipo de laboratorio	Equipo de seguridad
Equipo de baño químico	Bata de laboratorio
Balanza analítica	Guantes de nitrilo
Equipo electrónico para medir parámetros de celdas fotovoltaicas	Cubre bocas
	Lentes de seguridad

Tabla 4.1 Materiales, reactivos, equipo de laboratorio y equipo de seguridad utilizados en la síntesis de películas delgadas nanoestructuradas de CdCO₃.

4.2 Formulaciones

Para obtener las películas de Carbonato de Cadmio se realizaron varios ensayos con diferentes formulaciones (siempre utilizando el equipo de seguridad adecuado). Inicialmente se necesitaron largos tiempos de deposición y altas temperaturas, obteniéndose bajos rendimientos de los reactivos utilizados.

Formulaciones	Cantidades de reactivos a utilizar
Formulación con Hidróxido de Amonio (Formulación con Amonio)	5 mL Cloruro de cadmio 0.5 M 20 mL Citrato de Sodio 0.5 M 15 Hidróxido de Amonio 2 M 5 mL Bicarbonato de Sodio 1 M 55 mL Agua desionizada
Formulación sin Hidróxido de Amonio (Formulación sin Amonio)	5 mL Cloruro de cadmio 0.5 M 30 mL Citrato de Sodio 0.5 M 60 mL Agua desionizada 5 mL Borato de Sodio (Buffer pH 10) 5 mL Bicarbonato de Sodio 1 M

Tabla 4.2 Cantidades de reactivos a utilizar en la Formulación con Hidróxido de Amonio y en la Formulación sin Hidróxido de Amonio.

Las formulaciones y temperaturas de deposición se variaron hasta obtener tiempos cortos de deposición a temperaturas relativamente bajas para la obtención de las películas delgadas. Al final se obtuvieron 2 formulaciones, una con agentes acomplejantes Hidróxido de Amonio y Citrato de Sodio y una que solo contenía Citrato de Sodio con ese fin. En la Tabla 4.2 se muestran los contenidos de las formulaciones utilizadas en este trabajo.

4.3 Métodos de Síntesis

En esta sección se muestran los procedimientos realizados en forma de diagramas para una posterior justificación escrita del proceso.

4.3.1 Procedimiento general

El procedimiento general del método de síntesis se describe de manera general para ambas películas en el diagrama presentado en la Figura 4.1.

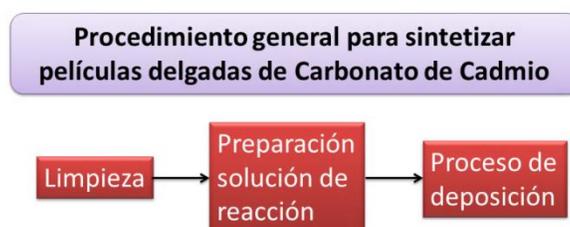


Figura 4.1 Diagrama del procedimiento general para producción de películas delgadas de CdCO_3 .

4.3.2 Procedimiento detallado para la Formulación con Amonio

El procedimiento detallado para la síntesis de películas delgadas de Carbonato de Cadmio utilizando la Formulación con Amonio se muestra en la Figura 4.2. Al inicio se llevó a cabo un procedimiento de limpieza a los substratos de vidrio y a todo el equipo utilizado que estaría en contacto directa o indirectamente con los reactivos. La limpieza se logró utilizando agua, jabón y agua desionizada, y tuvo el propósito de evitar contaminación por agentes externos que pudieran afectar las reacciones químicas o el proceso de nucleación.

Una vez que los substratos de vidrio y el material a utilizar fueron enjuagados con agua desionizada, se procedió a dejarlos sobre papel canela hasta lograr secarlos por completo en condiciones ambientales. Una vez que el material estuvo limpio y seco, se procedió a ingresar los reactivos en un vaso de precipitado de 100 mL utilizando pipetas volumétricas y probetas para ocasionar el menor margen de error posible.

Primero se agregó la solución de Cloruro de Cadmio como fuente de iones Cd^{+2} , después se agregaron el citrato de sodio y el hidróxido de amonio para acomplejar a los iones Cd^{+2} y prevenir su rápida reacción y precipitación, a continuación se agregó el bicarbonato de sodio como fuente de iones $(\text{CO}_3)^{-2}$ y finalmente se agregó el agua desionizada para disminuir la concentración de los reactivos y hacer más lenta la reacción. Una vez agregados todos los reactivos, se agitó la solución con ayuda de un agitador de vidrio para favorecer la homogeneidad de la misma[7, 9, 10]

Una vez que la solución estuvo homogeneizada, se procedió a ingresar en el vaso de precipitado dos substratos de vidrio de manera vertical y en extremos opuestos, ya que las cantidades de reactivos se eligieron para que se pudieran producir 2 películas delgadas en un mismo proceso. Posteriormente se cubrió el vaso de precipitado con un vidrio de reloj para prevenir la liberación de gases de manera libre durante el proceso de calentamiento ya que el Hidróxido de Amonio y el Amoniaco son compuestos altamente volátiles[9].

El vaso de precipitado cubierto se ingresó en el equipo de baño químico durante 1 hora, el cual previamente fue encendido y se mantuvo trabajando hasta que el agua alcanzó una temperatura de 50°C . Después de ese tiempo, el equipo de baño químico se apagó y las muestras se mantuvieron en el durante 8 horas más.

La temperatura de 50°C , el tiempo de 1 hora a 50°C y el tiempo de deposición de 8 horas, se eligieron debido a que para las cantidades y concentraciones de los reactivos así como las áreas de

los substratos, estos parámetros produjeron películas delgadas de un grosor adecuado y con buena adhesión a sustrato.

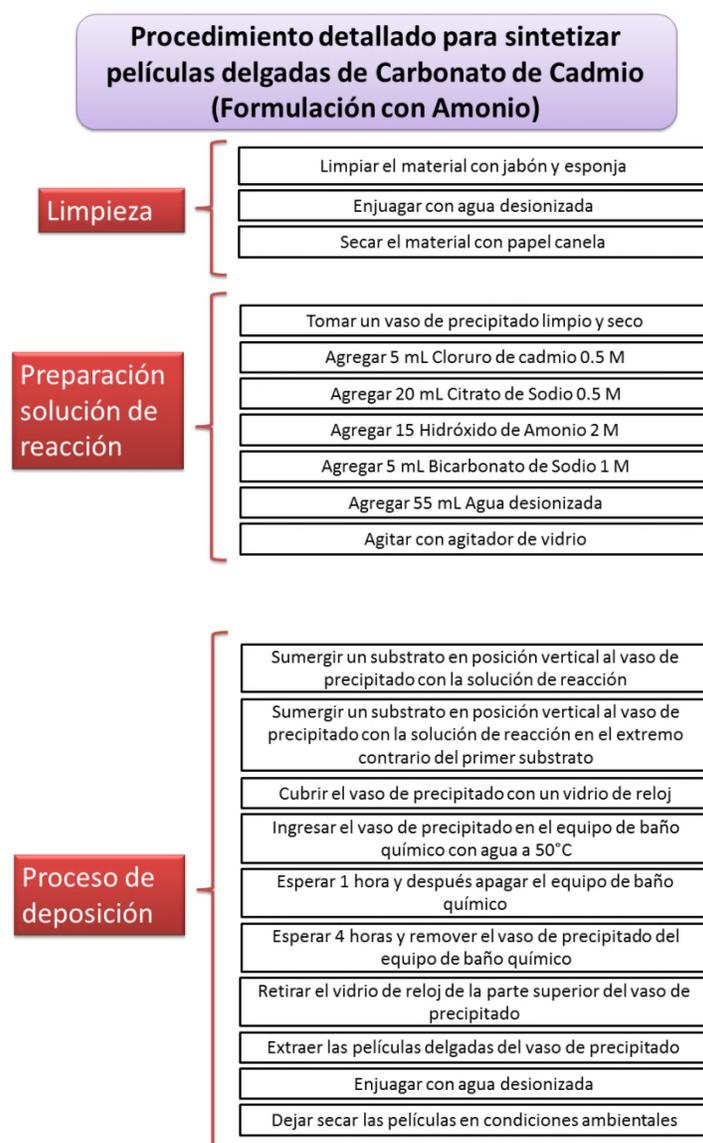


Figura 4.2 Procedimiento detallado de síntesis de películas delgadas de CdCO_3 utilizando la Formulación con Amonio.

4.3.3 Procedimiento detallado para la Formulación sin Amonio

El procedimiento detallado para la síntesis de películas delgadas de Carbonato de Cadmio utilizando la Formulación sin Amonio se muestra en la Figura 4.3. El procedimiento y las razones por las cuales se realizan estos son muy similares al caso de la Formulación con Amonio, por lo

tanto en esta sección no se incluirá la etapa de limpieza y se pondrá especial atención a las diferencias con la otra formulación.

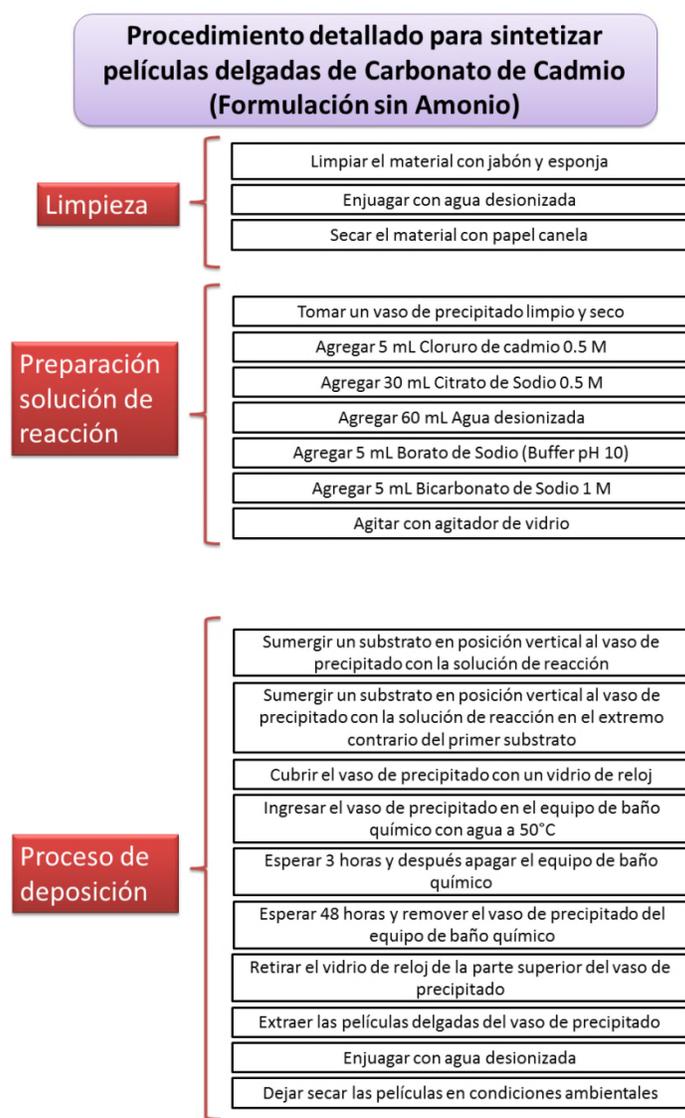


Figura 4.3 Procedimiento detallado de síntesis de películas delgadas de CdCO_3 utilizando la Formulación sin Amonio.

En lo que respecta al momento de agregar los reactivos al vaso de precipitado, primero se agregó la solución de Cloruro de Cadmio como fuente de iones Cd^{+2} , después se agregó el citrato de sodio para acomplejar los iones Cd^{+2} y prevenir su rápida reacción y precipitación, a continuación se agregó el agua desionizada para disminuir la concentración de los reactivos y hacer más lenta la reacción, después de eso se agregó el Borato de Sodio (Buffer pH 10), y finalmente se agregó el

bicarbonato de sodio como fuente de iones $(\text{CO}_3)^{2-}$. Una vez agregados todos los reactivos, se agitó la solución con un agitador de vidrio para favorecer la homogeneidad de la misma [7, 9, 10].

Una vez que la solución estuvo homogeneizada, se procedió a ingresar en el vaso de precipitado dos substratos de vidrio de manera vertical y en extremos opuestos ya que las cantidades de reactivos se eligieron para que se pudieran producir 2 películas delgadas en un mismo proceso. Posteriormente se cubrió el vaso de precipitado con un vidrio de reloj para prevenir la liberación de gases de manera libre durante el proceso de calentamiento.

El vaso de precipitado cubierto se ingresó en el equipo de baño químico durante 3 horas, el cual previamente fue encendido y se mantuvo trabajando hasta que el agua alcanzó una temperatura de 50°C . Después de ese tiempo, el equipo de baño químico se apagó y las muestras se mantuvieron en el durante 48 horas más.

La temperatura de 50°C , el tiempo de 3 horas a 50°C y el tiempo de deposición de 48 horas, se eligieron debido a que para las cantidades y concentraciones de los reactivos así como las áreas de los substratos, estos parámetros produjeron películas delgadas de un grosor adecuado y con buena adhesión a substrato.

4.4 Aplicación de la película de Carbonato de Cadmio a una Celda Solar

Con el objetivo de aplicar la película delgada de Carbonato de Cadmio a una celda solar, se hizo una heterounión con una película delgada de Sulfuro de Cadmio sintetizada por baño químico y una película delgada de Seleniuro de Cadmio sintetizada a partir de la película delgada de Carbonato de Cadmio.

En este trabajo no profundizaremos en la modificación de la película de Carbonato de Cadmio ni en método de creación de la heterounión, puesto que ese material y esa celda solar serán publicados posteriormente por lo que no es conveniente revelar esa información en este momento. Lo importante es mostrar que la película de Carbonato de Cadmio puede ser aplicada a una celda solar y los resultados preliminares obtenidos.

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones de las películas delgadas de Carbonato de Cadmio producidas utilizando Hidróxido de amonio y sintetizadas sin utilizarlo. Los resultados expuestos en este capítulo y su interpretación están íntimamente ligados con el contenido del capítulo 3.

En la Figura 5.1 se muestran las películas delgadas nanoestructuradas de Carbonato de Cadmio en este trabajo. Las películas resultaron ser homogéneas y bien adheridas al sustrato para las condiciones en las que se realizaron los experimentos.

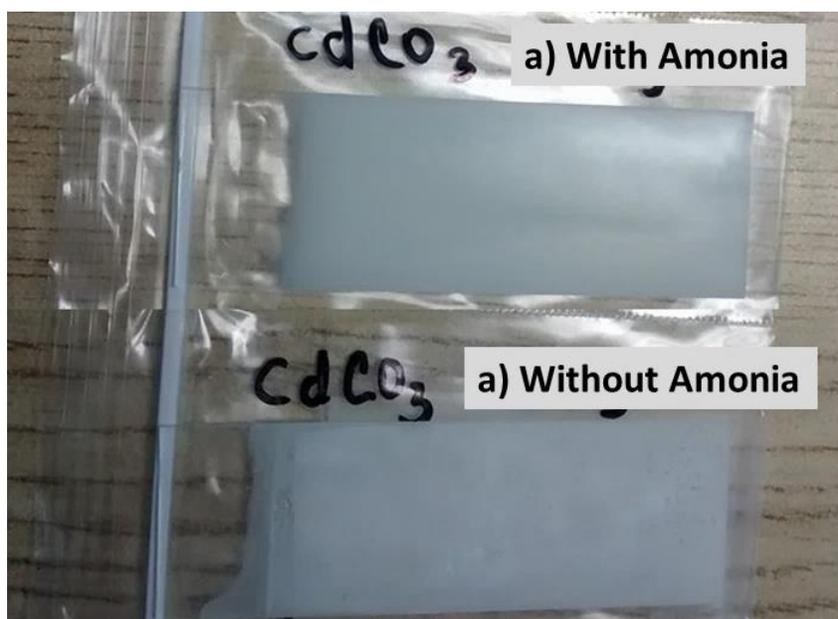


Figura 5.1 Películas delgadas nanoestructuradas de Carbonato de Cadmio sintetizadas en este trabajo.

5.1 Difractogramas de Rayos-X

La estructura cristalina de las películas de CdCO_3 fue determinada por patrones de Difracción de rayos X (DRX) en un Difractómetro de rayos X *Bruker D8 ADVANCE*. En la Figura 5.2 se muestra el difractograma de las películas delgadas sintetizadas en este trabajo, se puede observar que la orientación preferencial es (104) y además que el material analizado es CdCO_3 (Otavita) de acuerdo a la hoja cristalográfica PDF#42-1342.

De acuerdo con estos resultados el CdCO_3 sintetizado utilizando las 2 formulaciones mostraron una estructura romboédrica. El tamaño de grano para ambos tipos de formulación es de alrededor de 100 nm, por lo que se puede proponer que las películas delgadas de Carbonato de Cadmio sintetizadas en este trabajo son nanoestructuradas.

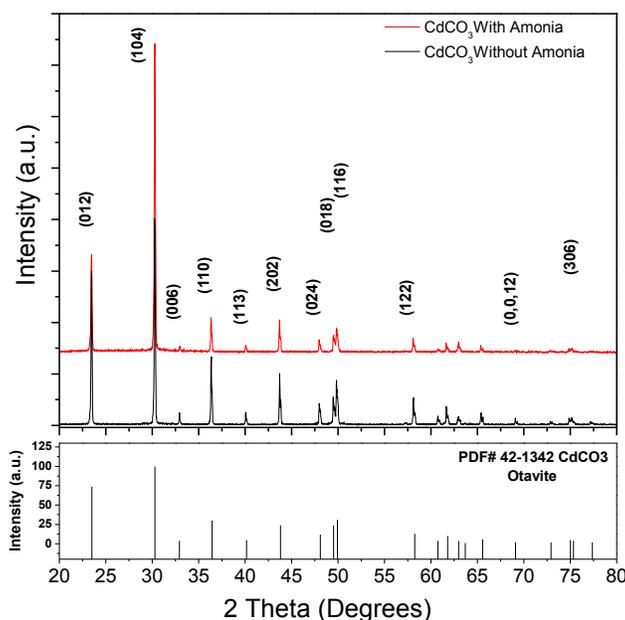


Figura 5.2 Difractogramas de las películas delgadas de carbonato de cadmio nanoestructuradas preparadas con amonio, preparadas sin amonio y la carta cristalográfica de referencia PDF#42-1342.

5.2 Espectros de Transmisión en el Infrarrojo

El FTIR en módulo de transmitancia fue adquirido en el equipo *PerkinElmer UATR Spectrum Two* y los resultados se muestra en la Figura 5.3.

Los picos de absorción son 705 , 852 y 1373 cm^{-1} y son asociados con la banda de vibración de los aniones CO_3^{2-} [20-23]. Además la clasificación de las señales es la siguiente: para 1395 cm^{-1} la banda es asignada al CO_3 (ν_3), 853 cm^{-1} al CO_3 (ν_2) y 705 cm^{-1} al CO_3 (ν_2) [22]. El número de onda ν_3 corresponde a vibraciones de estiramientos asimétricos mientras ν_2 está asociado vibraciones de flexiones fuera del plano [23].

Con esto podemos comprobar la presencia de grupos carbonato en nuestra película delgada, lo que es información complementaria para poder afirmar que las películas delgadas sintetizadas en este trabajo son de CdCO_3 .

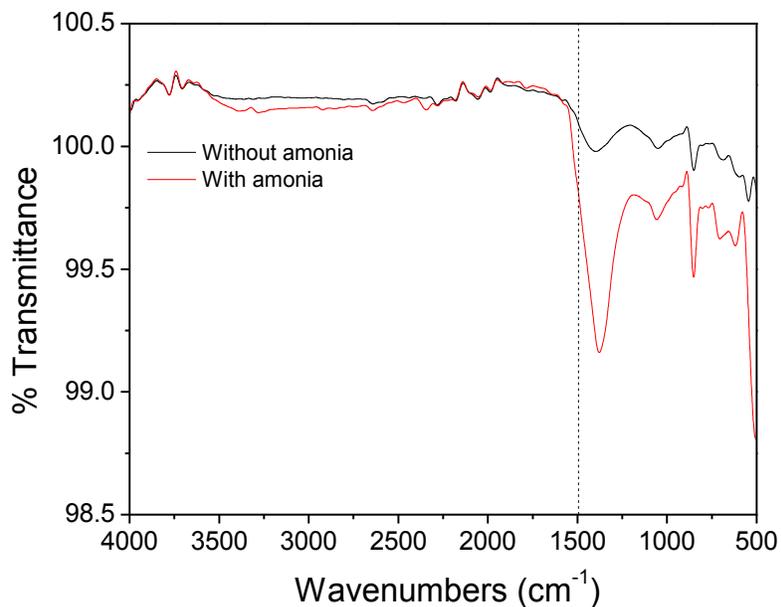


Figura 5.3 Espectros de transmisión de radiación en el espectro infrarrojo.

5.3 Espectros de Dispersión Raman

El espectro Raman fue adquirido en un *XploRA RAMAN microscope HORIBA system* y los resultados se muestra en la Figura 5.4.

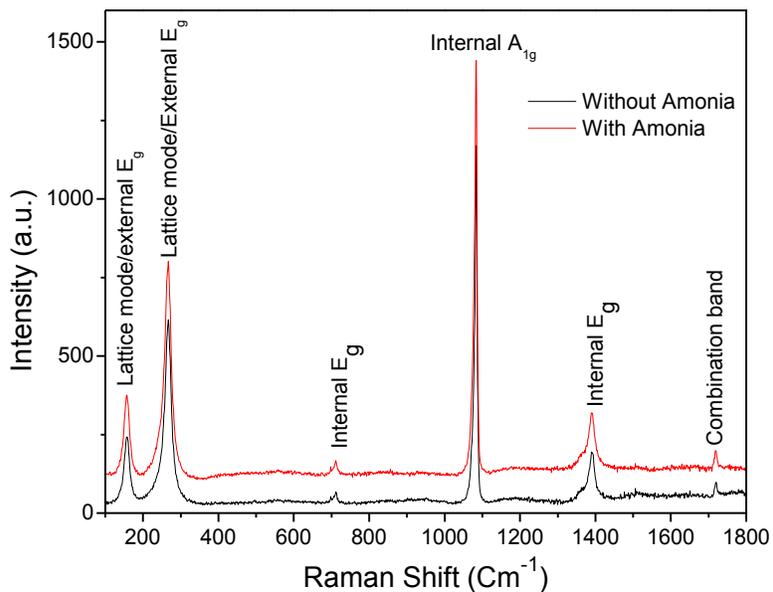


Figura 5.4 Espectros de dispersión Raman.

De acuerdo con las referencias [22-24] existen seis frecuencias Raman asociadas con el CdCO₃ las cuales son similares a las que aparecen en los materiales sintetizados en este trabajo.

La señal alrededor de 158 cm⁻¹ (ν_{13}) y 267 cm⁻¹ (ν_{14}) están asociados con modos de la red vibracionales del grupo CO₃⁻² asociado con átomos de Cadmio[25], además cada uno de estos modos es reportado como un E_g externo. El modo ν_1 está asociado con la vibración interna de estiramiento del enlace C-O a 1083 cm⁻¹; ν_2 es a 711 cm⁻¹ y representa las flexiones en el plano de CO₃⁻²; el modo ν_3 está en 1931 cm⁻¹ y representa el estiramiento asimétrico del C-O, además de lo anterior, esas señales son reportadas como A_{1g}, E_g y E_g respectivamente [20, 22, 24, 25]. El * es una banda de combinación [24, 25].

De acuerdo con las referencias, el espectro Raman nos proporciona más evidencias de que el material sintetizado es efectivamente CdCO₃.

5.4 Espectros de Absorción UV-Vis

Las propiedades ópticas del material se obtuvieron usando el equipo *Varian Cary 5-e spectromete* se muestran en las Figuras 5.5, 5.6 y 5.7. El espectro de absorción óptica es muy útil para calcular el band gap, en este caso el método de Tauc fue utilizado para determinarlo, los band gap directo e indirecto son de alrededor de alrededor de 5.3 y 4.9 eV respectivamente para ambas formulaciones. Este resultado significa que el carbonato de cadmio es un material aislante.

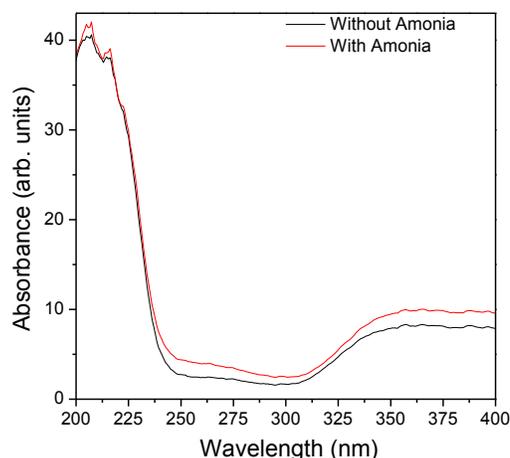


Figura 5.5 Espectro de absorción ultravioleta visible de las películas delgadas nanoestructuradas de Carbonato de Cadmio.

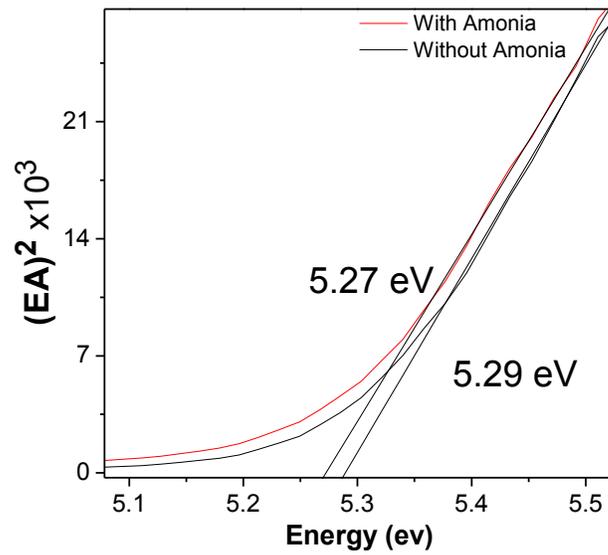


Figura 5.6 Diagrama para calcular el band gap de las películas delgadas nanoestructuradas de Carbonato de Cadmio usando el método de Touc para el caso de transiciones directas.

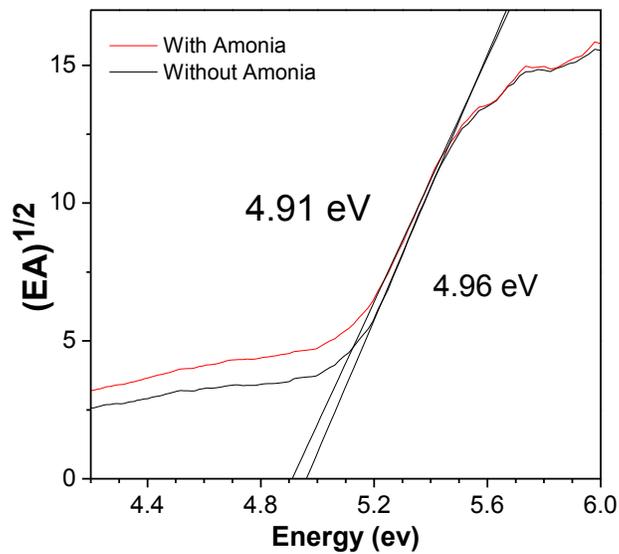


Figura 5.7 Diagrama para calcular el band gap de las películas delgadas nanoestructuradas de Carbonato de Cadmio usando el método de Touc para el caso de transiciones indirectas.

Se calcularon band gaps directo e indirecto para el Carbonato de Cadmio, para poder comprobar la veracidad de estos resultados es necesario desarrollar un modelo teórico y con el simular la estructura de bandas para este material, hasta entonces no podemos afirmar que el gap es directo o indirecto.

5.5 Micrografías Electrónicas por Microscopio Electrónico de Barrido

Las micrografías obtenidas con el equipo *JEOL JSM 5400LV electron microscope* se muestran en las Figuras 5.8 y 5.9, donde es posible observar que la morfología es bastante diferente para las muestras de cada formulación. En el caso de la muestra sintetizada sin Hidróxido de Amonio (Figura 5.8) la morfología presentada se asemeja a la forma de higos unidos en pares, mientras que para las muestras sintetizadas con Hidróxido de Amonio (Figura 5.9) se asemeja a alpiste.

A pesar de que ambas películas delgadas resultaron ser muy parecidas en el resto de las caracterizaciones, la morfología de ellas resultó ser diferente, posiblemente debido a la diferencia del entorno químico que causa la presencia o ausencia de Hidróxido de Amonio.

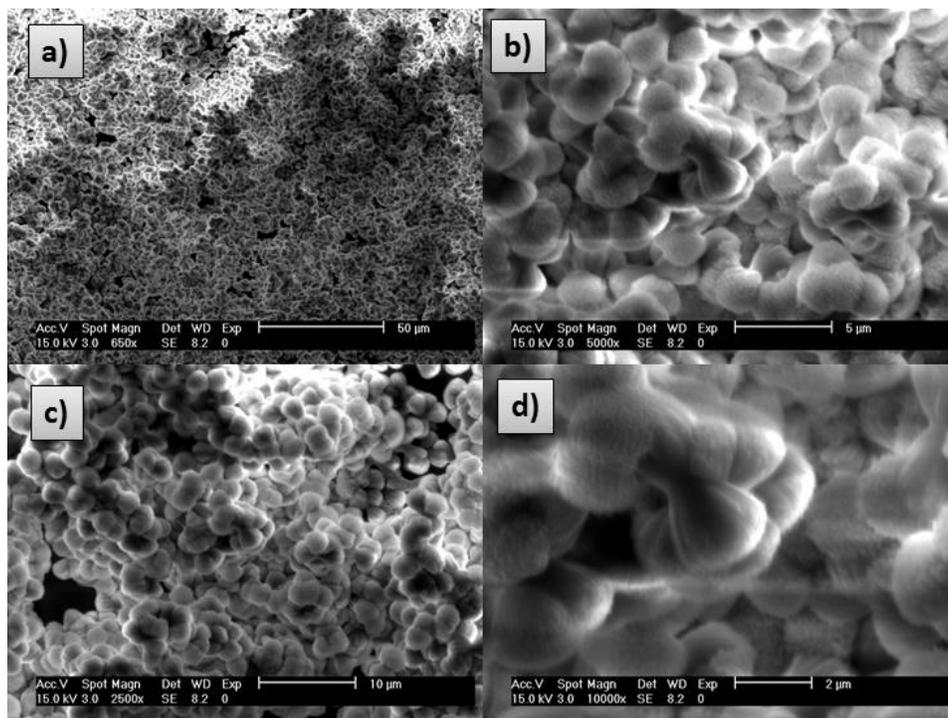


Figura 5.8 Micrografía de la película delgada de Carbonato de Cadmio sintetizado con la formulación sin Hidróxido de Amonio

La unión del complejo Hidróxido de Amonio- Cd^{+2} se es más débil que en el caso del complejo Citrato de Sodio- Cd^{+2} lo que causa que la cinética de la reacción sea diferente, lo cual se puede ver reflejado en diferencias en el proceso de nucleación y crecimiento. Igualmente en el caso que se usa Hidróxido de Amonio no se utiliza una solución buffer para mantener el pH en 10, por lo que no podemos asegurar que las reacciones se llevan a cabo al mismo pH. Igualmente, para el caso de la reacción con Hidróxido de Amonio presente no se puede asegurar que el pH no varíe con el tiempo.

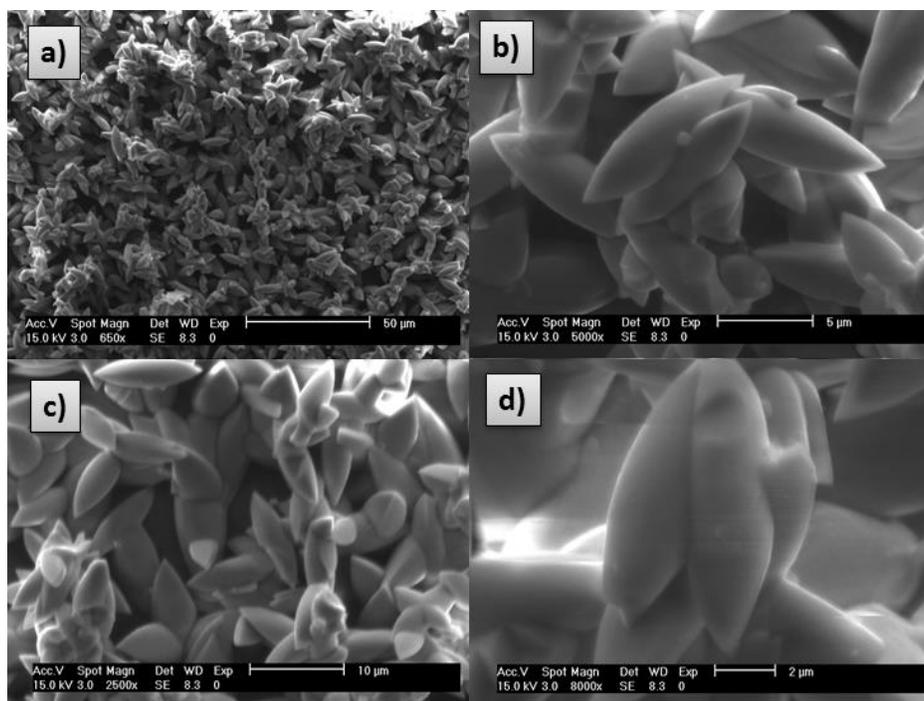


Figura 5.9 Micrografía de la película delgada de Carbonato de Cadmio sintetizado con la formulación con Hidróxido de Amonio

5.5 Aplicación a una Celda Solar

La película delgada nanoestructurada de Carbonato de Cadmio fue modificada para producir Seleniuro de Cadmio. El Seleniuro de Cadmio fue unido con Sulfuro de Cadmio para crear una heterounión p-n con el objetivo de hacer una celda solar (Figura 5.10). En la Figura 5.11 se muestra la relación de Corriente contra Voltaje de la heterounión creada sin realizar ningún tratamiento adicional.



Figura 5.10 Unión p-n de CdS/CdSe donde el CdSe se produjo modificando la película de CdCO₃.

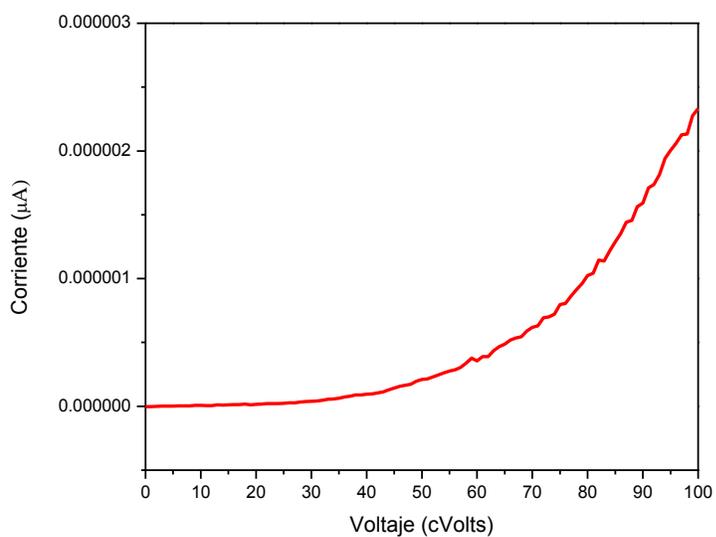


Figura 5.11 Gráfica de Corriente contra Voltaje (I vs V) de la heterounión CdS/CdSe donde el CdSe fue producido a partir de CdCO₃.

CONCLUSIONES

- ♣ Se logró sintetizar películas homogéneas y bien adheridas al sustrato de Carbonato de Cadmio (que no ha sido reportadas en la literatura) por el método de baño químico utilizando Hidróxido de Amonio como agente acomplejante.
- ♣ Se elaboraron películas homogéneas y bien adheridas al sustrato de Carbonato de Cadmio (que no ha sido reportadas en la literatura) por el método de baño químico sin utilizar Hidróxido de Amonio como agente acomplejante.
- ♣ Utilizando las técnicas de caracterización DRX, UV-Vis, FTIR, Raman y MEB, se pudo confirmar que el material sintetizado es Carbonato de Cadmio.
- ♣ A partir de los difractogramas de rayos X se pudo encontrar que el plano preferencial de difracción es el (104) y que la estructura cristalina es romboédrica para ambas formulaciones.
- ♣ A partir de los difractogramas de rayos X también se pudo confirmar que el tamaño de grano es de 100 nm por lo que se propone que se trata de películas delgadas de Carbonato de Cadmio nanoestructuradas.
- ♣ A partir de los espectros de absorción óptica y utilizando el método de Tauc se calculó el band gap directo e indirecto del Carbonato de Cadmio obteniéndose los valores; 5.3 eV y 4.9 eV respectivamente; estos valores son mayores a los reportados en la literatura científica y este aumento del band gap se debe al reducción de tamaño de cristal.

PERSPECTIVAS

- ♣ Sintetizar películas de CdSe por intercambio iónico a partir de las películas de carbonato de cadmio (CdCO_3), con el fin de realizar celdas fotovoltaicas de películas delgadas del tipo CdS/CdSe.
- ♣ Elaborar películas de CdTe por intercambio iónico a partir de las películas de CdCO_3 , con el fin de realizar celdas fotovoltaicas de películas delgadas del tipo CdS/CdTe.
- ♣ Realizar tratamiento térmico a las películas de CdCO_3 con el objetivo de obtener películas de CdO para sintetizar celdas fotovoltaicas de películas delgadas del tipo CdO/CdSe y CdO/CdTe .
- ♣ Investigar otros agentes acomplejantes y condiciones de deposición para encontrar otras maneras de producir películas delgadas nanoestructuradas de Carbonato de Cadmio así como analizar sus cambios en propiedades ópticas, estructura cristalina y en especial morfología superficial.
- ♣ Utilizar variaciones de las formulaciones para crear carbonatos de otros elementos químicos semejantes al Cadmio como Cobre y Cobalto, resultando Carbonato de Cobre (CuCO_3 o Cu_2CO_3) y Carbonato de Cobalto (CoCO_3).
- ♣ Publicar este trabajo en una revista indexada para abrir todas las posibles investigaciones mencionadas en esta sección a la comunidad científica y que tenga un impacto en la ciencia y tecnología contemporáneas.

REFERENCIAS

- [1] L. R. Brown, J. Larsen, J. M. Roney, and E. E. Adams, *The great transition : shifting from fossil fuels to solar and wind energy*, First edition. ed.
- [2] L. M. Fraas, *Low-cost solar electric power*, Cham: Springer,, 2014, pp. 1 online resource (xv, 181 pages). [Online]. Available: SpringerLink <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-07530-3> MIT Access Only.
- [3] K. W. Mitchell, *Evaluation of the CdS-CdTe heterojunction solar cell*. New York ; London: Garland, 1979.
- [4] R. M. Eisberg and R. Resnick, *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*. New York ; Chichester: Wiley, 1985.
- [5] K. Seshan, *Handbook of thin-film deposition processes and techniques : principles, methods, equipment, and applications*, 2nd ed. / edited by Krishna Seshan. ed. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, 2002.
- [6] P. E. Rivers. (2000). *Pulsed laser deposition of chalcogenide glass materials for potential waveguide laser applications*.
- [7] G. Hodes, *Chemical solution deposition of semiconductor films*. New York: Marcel Dekker, 2003.
- [8] P. Huang, X. Zhang, J. Wei, J. Pan, Y. Sheng, and B. Feng, "The preparation, characterization and optical properties of Cd₂V₂O₇ and CdCO₃ compounds," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 147, no. 3, pp. 996-1002, 10/15/ 2014.
- [9] R. Chang and K. A. Goldsby, *Chemistry*, Eleventh edition, McGraw-Hill international edition. ed. New York: McGraw-Hill, 2013.
- [10] P. W. Atkins and J. De Paula, *Physical chemistry*, 9th ed. / Peter Atkins, Julio de Paula. ed. New York: W.H. Freeman ; Oxford : Oxford University Press, 2010.
- [11] D. Andelman, "Introduction to electrostatics in soft and biological matter," in *Soft Condensed Matter Physics in Molecular and Cell Biology*(Scottish Graduate Series: Taylor & Francis, 2006, pp. 97-122.
- [12] B. G. Streetman and S. Banerjee, *Solid state electronic devices*, 6th ed. / Ben G Streetman and Sanjay Kumar Banerjee. ed. Upper Saddle River, N.J.: Pearson Education International, 2010.
- [13] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2007, pp. x, 815 p.
- [14] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, and D. A. P. o. i. a. Skoog, *Principles of instrumental analysis*, 6th ed. / Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch. ed. Pacific Grove, Calif.: Brooks/Cole ; London : Thomson Learning [distributor], 2007.
- [15] M. M. Woolfson, *An introduction to X-ray crystallography*, 2nd ed. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [16] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. San Francisco, Calif. ; London: Freeman, 1963.
- [17] L. Alexander and H. P. Klug, "Determination of Crystallite Size with the X - Ray Spectrometer," *Journal of Applied Physics*, vol. 21, no. 2, pp. 137-142, 1950.
- [18] M. Bass and V. N. Mahajan, *Handbook of optics*, 3rd ed. / Michael Bass, editor-in-chief. ed. New York: McGraw-Hill, 2010.
- [19] A. New Borg El-Arab, "Effect of substrate temperature on the galvanomagnetic, photoelectrical and optical properties of Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te thin films," *Chalcogenide Letters*, vol. 6, no. 3, pp. 115-123, 2009.

- [20] M. Chávez Portillo, L. A. Chaltel Lima, U. Peña Rosas, G. Hernández Téllez, R. Gutiérrez Pérez, and O. Portillo Moreno, "Shape- and size controlled synthesis of CdCO₃ in situ-doped-Er³⁺," *Materials Letters*, vol. 120, no. Complete, pp. 130-132, 2014.
- [21] M. Chávez Portillo *et al.*, "Optical, structural and morphological properties of CdS-CdCO₃ films," *Revista mexicana de física*, vol. 61, pp. 83-87, 2015.
- [22] M. Bucca, M. Dietzel, J. Tang, A. Leis, and S. J. Köhler, "Nucleation and crystallization of otavite, witherite, calcite, strontianite, hydrozincite, and hydrocerussite by CO₂ membrane diffusion technique," *Chemical Geology*, vol. 266, no. 3–4, pp. 143-156, 8/30/ 2009.
- [23] L. Song, S. Zhang, X. Wu, Z. Wang, and Q. Wei, "Self-assemble, growth mechanism, and optical properties of complex and oriented 3D CdCO₃ pyramids consist of single crystal parallel tetrahedrons," *Chemical Engineering Journal*, vol. 195–196, pp. 15-21, 7/1/ 2012.
- [24] H. N. R. a. J. H. Nicola, "Raman spectra of carbonates of calcite structure," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 7, no. 24, p. 4522, 1974.
- [25] R. Minch *et al.*, "High-pressure behavior of otavite (CdCO₃)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 508, no. 2, pp. 251-257, 10/22/ 2010.