

Universidad de Sonora
Departamento de Física
Licenciatura en Física



**“Síntesis y caracterización de películas delgadas
de CdS y CdS:Ag y nanopartículas de CdS obtenidas
por medios químicos”**

Tesis que para obtener el título de
Licenciado en Física

Presenta:

ANGEL ROBERTO TORRES DUARTE

Asesor:

Dr. HORACIO ANTOLÍN PINEDA LEÓN

Diciembre de 2018

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

Deseo expresar mi máxima gratitud a las personas que me apoyaron y lo siguen haciendo, a mis padres Rosa Maria y Rodolfo.

También quiero agradecer especialmente a mis tios Roberto y Elizabeth quienes han sido un apoyo incondicional a lo largo de mi vida.

Angel Roberto Torres Duarte

Introducción	1
1 Antecedentes teóricos	3
1.1 Band gap	3
1.2 Efecto fotoeléctrico vs Efecto fotovoltaico	4
1.3 Indices de Miller	5
1.4 Clasificación de los materiales de acuerdo a su conductividad eléctrica, acorde al band gap	6
1.5 Propiedades del Sulfuro de Cadmio (CdS)	8
2 Técnicas de caracterización	11
2.1 Caracterización por RAMAN	11
2.2 UV-visible	14
2.3 Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM)	16
2.4 Microscopio de Barrido de Electrónico (SEM)	18
2.5 EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva)	19
2.6 XRD (Difracción de Rayos X)	19
2.7 Caracterización XPS	23
3 Parte experimental	25
3.1 Elaboración de los reactivos	26

Contenido

3.2	Lavado del material que se utiliza (probetas, pipetas, recipientes, etc.)	27
3.3	Crecimiento del CdS	28
4	Resultados	31
4.1	Películas de CdS y CdS/Ag	31
4.1.1	Caracterización UV-Vis	31
4.1.2	Caracterización RAMAN	39
4.1.3	Caracterización SEM	40
4.1.4	Caracterización EDS	44
4.1.5	Caracterización XRD	50
4.2	Nanopartículas de CdS	51
4.2.1	Caracterización SEM	55
4.2.2	Caracterización TEM	59
4.2.3	Caracterización EDS	66
5	Conclusiones y perspectivas	69
	Bibliografía	72

Contenido

Lista de Figuras

1.1. Diagrama indices de Miller	5
2.1. Chandrasekhara Venkata Raman	12
2.2. Espectro RAMAN	14
2.3. Espectro UV-visible	14
2.4. Diagrama de la ley de Bragg	20
2.5. Interferencia constructiva vs interencia destructiva	21
4.1. Espectro de absorción de la película de <i>CdS</i> puro en el rango de 280 a 1100 nm.	32
4.2. Espectro de absorción en el <i>CdS</i> contra energía en el rango de 1.5 a 4.0 eV.	33
4.3. Gráfica correspondiente al espectro de absorción para el material de una película de CdS:Ag (Ag/CdS) en el rango de longitud de onda de 290 a 1100 nm	34
4.4. Espectro de absorción de CdS:Ag contra energía en el rango de 1.5 a 4 eV.	35
4.5. Transmisión(%) contra la longitud de onda de la la ra- diación incidente en el rango de 300nm a 1100nm	36
4.6. Absorción (u.a.) contra la longitud de onda(nm)	37

Lista de Figuras

4.7. En esta figura se muestra un par de gráficas en donde se representa 4.7(a) absorción vs longitud de onda, 4.7(b) absorción vs energía eV	38
4.8. La plata tiene un efecto muy evidente en las películas delgadas de CdS. Las muestras de CdS:Ag presentan un pico pronunciado en $295cm^{-1}$	39
4.9. SEM de película delgada de <i>CdS</i> con amplificación de aproximadamente: 4.9(a) 1000×, 4.9(b) 5000× ,4.9(c) 10000× ,4.9(d) 30000×, 4.9(e) 50000×.	40
4.10 SEM de película delgada de <i>CdS</i> con amplificación de aproximadamente: 4.10(a) 1000 ×, 4.10(b) 5000×, 4.10(c) 10000×, 4.10(d) 30000×, 4.10(e) 50000×.	41
4.11 SEM de película delgada de CdS:Ag con amplificación de aproximadamente: 4.11(a)1000×, 4.11(b) 3000×, 4.11(c) 5000×, 4.11(d) 10000×, 4.11(e)30000×, 4.11(f) 50000× . . .	42
4.12 SEM de película delgada de CdS:Ag con amplificación de aproximadamente: 4.12(a) 1000×, 4.12(b) 3000×, 4.12(c)5000×, 4.12(d)10000×, 4.12(e)30000×, 4.12(f)50000×	43
4.13 EDS de la película de <i>CdS</i> . Las señales presentes en esta gráfica representan los tipos de elementos químicos y las cantidades de cada uno.	46
4.14 EDS de la película de <i>CdS : Ag</i> . Las señales presentes en esta gráfica representan los tipos de elementos químicos y las cantidades de cada uno.	47
4.15 Se presenta en esta gráfica los espectros de intensidad, obtenidos a partir de los rayos X reflejados por cada una de las películas por separado, presentadas en esta investigación.	50
4.16 Se presenta una gráfica con unidades de absorción contra longitud de onda de películas delgadas de CdS, donde además podemos observar un borde de absorción en un valor de 500nm.	51

Lista de Figuras

4.17 Se muestra una representación de la señal resultante al medir la absorción UV-Vis sobre la película, con unidades arbitrarias de absorción contra energía(eV). . . .	52
4.18 En la figura, en esta gráfica se presenta el valor obtenido al calcular el Band Gap directo a partir de la absorción UV-Vis de las películas de CdS, donde se obtuvo un valor de 2.46 eV.	53
4.19 En la figura se presenta el Band Gap indirecto resultante de los cálculos realizados a partir de la absorción UV-Vis de las muestras correspondientes a las películas CdS donde se obtuvo un valor de 2,08eV.	54
4.20 Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 120000$	55
4.21 Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 75000$	56
4.22 Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 50000$	56
4.23 Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 120000$	57
4.24 Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 200000$	57
4.25 Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 120000$	58
4.26 Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 120000$	58
4.27 En esta figura se presenta una micrografía TEM con una escala de referencia de $200nm$	59
4.28 En esta figura se presenta una micrografía HR TEM con escala de referencia de $50nm$	60
4.29 En esta figura se presenta una micrografía HR TEM con una escala de referencia de $50nm$, donde ya se puede observar tamaños y formas.	61

Lista de Figuras

4.30 En esta micrografía HR-TEM, podemos observar las regiones del material cristalizado con una escala de referencia $10nm$ y la cual nos permite verificar que la escala de las partículas es menor a los $10nm$ y la cristalinidad de las nanopartículas.	62
4.31 En esta figura se muestra un micrografía HR TEM con una escala de referencia de nanopartículas menores a $10nm$ donde podemos observar.	63
4.32 En esta figura se muestran las distancias interplanares. $d_1 = 3,26277 \frac{1}{nm}$, $d_2 = 4,74383 \frac{1}{nm}$ y $d_3 = 2,92738 \frac{1}{nm}$	64
4.33 En la figura se muestran los inversos de las distancias interplanares. $d_1 = 2,8858 \frac{1}{nm}$ y $d_2 = 3,01379 \frac{1}{nm}$	65
4.34 EDS obtenido de la muestra coloidal con la que se elaboró las películas.	66
4.35 EDS obtenido de la muestra coloidal con la que se elaboró las películas	67
4.36 EDS obtenido de la muestra coloidal con la que se elaboró las películas.	67

Lista de Tablas

4.1. En esta tabla se muestra se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en la película. Gráfica 4.13(a).	44
4.2. En esta tabla se muestra se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en la película. Gráfica 4.13(b).	45
4.3. En esta tabla se muestra se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en la película. Gráfica 4.13(c)	45
4.4. En esta tabla se muestra se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en la película. Gráfica 4.14(a).	48
4.5. En esta tabla se muestra se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en la película. Gráfica 4.14(b).	48
4.6. En esta tabla se muestra se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en la película. Gráfica 4.14(c).	49

Lista de Tablas

Los semiconductores y sus aplicaciones, representan una de las revoluciones tecnológicas de mayor futuro e impacto en la sociedad actual. Los nananocristales semiconductores tienen un gran potencial, *CdS* es un material semiconductor empleado ampliamente en aplicaciones de optoelectrónicas como diodos de emisión de luz, lasers, transistores de películas delgadas. Dado que las características que presenta el material dependen en gran medida a la forma de las partículas y no solo de su tamaño, es de gran interés tener control sobre la morfología de las nanopartículas en su sintetización. Es deseable encontrar propiedades de los materiales de *CdS*, para ampliar sus aplicaciones y entender las relaciones entre las propiedades ópticas, eléctricas y químicas del material con la estructura del mismo.

Las aplicaciones de las celdas solares de películas delgadas comenzaron en los 80's en dispositivos como calculadoras o relojes de pulso. A principios del siglo 21 el potencial de las películas delgadas creció abruptamente, gracias a su flexibilidad que facilita su instalación sobre múltiples superficies curvas. Las hojas de películas delgadas pueden ser empleadas para generar electricidad en lugares donde otro tipo de celdas fotovoltaicas rígidas no pueden ser instaladas.

En este capítulo se presenta una compilación de los aspectos teóricos más relevantes que se emplean a lo largo del presente trabajo de tesis.

1.1. Band gap

Es oportuno describir el término *band gap* como una distancia entre las bandas de energía (Valencia y conducción), donde la banda prohibida corresponde al espacio situado entre la banda de valencia y la banda de conducción. El fenómeno de semiconducción ocurre cuando este espacio situado entre las dos bandas permitidas adyacentes no es lo suficientemente ancho para ser un material aislante, ni lo suficiente angosto para considerarse un material conductor intrínseco. En la estructura de sólidos, el *band gap* se interpreta como la energía en eV necesaria para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, donde el electrón es capaz de moverse libremente por la red cristalina funcionando como una carga eléctrica. Por lo tanto, el *band gap* es un factor determinante en la conductividad eléctrica de un sólido. Las sustancias con valor de *band gap* mayor a $4eV$ son los aislantes, mientras que los semiconductores tienen un valor entre $0,1eV$ y $4eV$, en cambio los conductores tienen *band gap* menor a $0,1eV$ o incluso la capa de valencia se superpone

1 Antecedentes teóricos

con la de conducción.

La *conductividad eléctrica*, la cual se expresa con el símbolo σ , la capacidad de un material para permitir el paso de la corriente eléctrica a través del mismo. La conductividad depende tanto de la estructura atómica como de la estructura molecular del material, también depende de otros factores físicos del propio material y externos como, por ejemplo; radiación electromagnética, calor y corriente eléctrica. Esto está fundamentado en la teoría de bandas explicada de forma simple anteriormente.

1.2. Efecto fotoeléctrico vs Efecto fotovoltaico

Efecto fotoeléctrico

Fenómeno donde partículas eléctricamente cargadas son expulsadas de un material cuando éste absorbe radiación electromagnética. El efecto juega un papel muy importante en áreas de la ciencia que van desde la física de los materiales a la astrofísica, siendo la base del funcionamiento de una gran variedad de dispositivos. El fenómeno adquiere una importancia mayúscula para la física ya que fue el puente que empleó Albert Einstein para resolver el problema del comportamiento onda-partícula de la luz, debido a este trabajo Einstein obtuvo el premio Nobel de física.

Efecto fotovoltaico

Proceso en el que dos materiales diferentes puestos en contacto generan un potencial eléctrico cuando estos son alcanzados por una radiación electromagnética. La luz incidente en cristales como el Silicio o el Germanio, donde los electrones usualmente no están libres para moverse entre los átomos, provee la energía necesaria para liberar algunos electrones.

1.3. Índices de Miller

La orientación de una superficie puede ser definida como la intersección de los ejes cristalográficos del sólido. Los índices de Miller, en cristalografía, son un juego de tres números que permiten identificar unívocamente un sistema de planos cristalográficos. Los índices de un sistema de planos se indican genéricamente con las letras (h, k, l) . Los índices de Miller son números enteros, negativos o positivos, y son primos entre sí, por ejemplo $(4,2,0)$ pasa a ser $(2,1,0)$. El signo negativo de un índice de Miller debe ser colocado sobre dicho número.

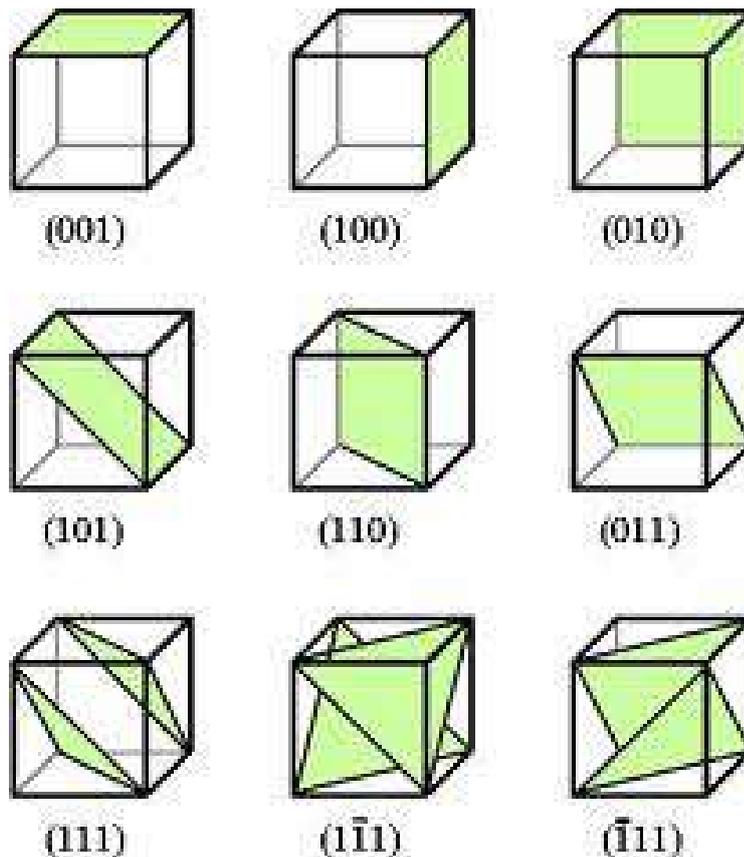


Figura 1.1: Diagrama índices de Miller

1.4. Clasificación de los materiales de acuerdo a su conductividad eléctrica, acorde al band gap

Los elementos químicos poseen diferentes propiedades, la materia conformada por estos elementos la podemos clasificar en tres grandes grupos de acuerdo a su conductividad eléctrica:

- Conductores
- Semiconductores
- Aislantes

En el caso de los conductores tendremos un band gap donde la banda prohibida no existe ya que se dice que la banda de conducción y la banda de valencia están juntas. En el caso de los materiales semiconductores el band gap presenta valores entre $0,1$ y $4,0eV$, finalmente en el caso del material aislante tenemos un band gap mayor a $4,0eV$.

Los materiales se pueden clasificar como conductores, aislantes o semiconductores según su resistencia eléctrica; ésta puede ser interpretada en términos atómicos. Los electrones de un átomo pueden tener solo cierto valor definido de energía. Normalmente los electrones ocupan en su totalidad el nivel de energía más bajo. Dependiendo del elemento, el nivel de energía más alto puede o no estar completamente lleno. En un sólido (muchos átomos) los niveles de energía discretos se vuelven bandas continuas y se presentan zonas donde no pueden estar presentes los valores de energía para los átomos. Las regiones de niveles de energía son llamadas bandas de energía, las regiones las regiones donde no hay niveles de energía permitidos son el band gap.

Propiedades de los semiconductores

Los Semiconductores tienen la versatilidad de comportarse como aislantes o como conductores dependiendo de factores como lo es la temperatura a la que se encuentre el material, la radiación incidente sobre el mismo o la presión al que está siendo sometido. Las propiedades que presentan este tipo de materiales son aprovechables para su uso en una gran variedad de dispositivos electrónicos entre los que podemos mencionar a los transistores, diodos de películas delgadas y circuitos integrados.

Los semiconductores a altas temperaturas se comportan como conductores, mientras que a bajas temperaturas éstos se comportan como aislantes, esto debido a que los electrones de valencia están más libres de moverse lejos de su núcleo atómico por la red cristalina cuando mayor es la energía cinética con la que cuentan. Cuando un electrón abandona su posición original deja un hueco que puede ser fácilmente ocupado por un electrón contiguo al mismo.

Semiconductores

En los semiconductores existen dos clases; tipo-n y tipo-p. Para un material semiconductor tipo-n a temperatura ambiente, el número de electrones libres es mayor que el número de huecos, mientras que para un material semiconductor tipo-p el número de huecos es mayor que el número de electrones. Estas características influyen en el tipo de corriente que se presenta.

Semiconductores intrínsecos Un material semiconductor es intrínseco cuando sus moléculas están formadas por átomos de un mismo elemento, por ejemplo el germanio y silicio.

Además los compuestos químicos idealmente estequiométricos, es decir que exista un balance ideal entre aniones y cationes. En los materiales semiconductores a temperatura ambiente, la banda de valencia contiene algunos huecos y la banda de conducción contiene

1 Antecedentes teóricos

algunos electrones y en condiciones de equilibrio la cantidad de electrones presentes en la banda de conducción es igual a la cantidad de huecos existentes en la banda de valencia. A este tipo de semiconductores se les conoce como semiconductores intrínsecos. Ejemplos clásicos de semiconductores intrínsecos son el silicio y el germanio como semiconductores elementales. En este tipo de semiconductores la conductividad queda determinada únicamente por medio de la temperatura.

Semiconductores extrínsecos Cuando un semiconductor tiene impurezas agregadas, se generan niveles de energía intermedios en medio de la banda prohibida, que cambian la densidad de portadores libres, electrones o huecos, originándose un semiconductor tipo-n o tipo-p. Cuando se le adicionan impurezas al semiconductor de manera controlada se dice que está dopado, lo que modifica sus propiedades y puede dar como resultado un semiconductor denominado extrínseco, en el cual la densidad de portadores, relacionada con la conductividad eléctrica, queda determinada por la cantidad y tipo de átomos de impurezas que se le encuentran agregadas al material.

1.5. Propiedades del Sulfuro de Cadmio (CdS)

Las propiedades ópticas y fotovoltaicas del *CdS* lo hacen una gran opción para aplicaciones optoelectrónicas, una de las más importantes y en torno a la cual está enfocada esta investigación es su uso en celdas solares. El *CdS* es una materia prima que por sus propiedades puede trabajarse en películas delgadas y además una técnica de síntesis puede ser el baño químico que proporciona películas policristalinas, que para lo general son de colores que van desde el amarillo hasta el naranja semitransparente, lo cual convierte a las películas en un material que puede ser utilizado como material ventana en las celdas solares, es decir que permite el paso de la radiación electromagnética, la cual es indispensable para su función dentro del

1 Antecedentes teóricos

dispositivo de las celdas fotovoltaicas, además el CdS cumple con la función de un material semiconductor tipo-n en algunos de los posibles arreglos $p - n$ para celdas solares. Cuando el tamaño de las redes cristalinas semiconductoras está en niveles nanométricos en una, dos o tres dimensiones, la estructura y propiedades del material cambia significativamente.

1 Antecedentes teóricos

En este capítulo se da una breve descripción de cada una de las técnicas de caracterización empleadas sobre las películas de CdS y CdS:Ag, al igual que en la muestra coloidal de nanopartículas de plata, y también se describe cuáles son los fundamentos físicos en los que se basan.

2.1. Caracterización por RAMAN

La espectroscopia RAMAN es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia RAMAN se basa en examinar la luz dispersada por la muestra al incidir un haz de luz monocromática sobre la misma. Los fotones dispersados experimentan un cambio en su longitud de onda debido a la ganancia o pérdida de energía ocasionada por las rotaciones y vibraciones de las moléculas. Dicho lo anterior, una muestra del material en estudio es irradiado con una frecuencia original ν_0 y la radiación dispersada será de una frecuencia $\nu_0 \pm \nu_1$ donde ν_1 es la frecuencia que corresponde a la vibración o rotación de las moléculas. Dado que las moléculas presentan muchos estados de rotación y

vibración diferentes que dependen de la temperatura de la muestra, hay muchos posibles valores para ν_1 . El espectro RAMAN se compone de un gran número de líneas de dispersión.

Principales características

- Análisis sin contacto y sin ser destructivo.
- Alta resolución en escala de micras.
- Requiere de preparación sencilla de la muestra.
- Pueden ser analizadas muestras tanto orgánicas como inorgánicas.
- Muestras en diferentes estados de la materia (sólido y líquido).
- Es necesario aproximadamente solo 1 segundo de exposición de la muestra para obtener la medición.

Efecto RAMAN

La mayoría de las ondas electromagnéticas incidentes sobre la materia son dispersadas elásticamente, lo cual se le llama dispersión de Rayleigh, y no se presenta un cambio en la energía de las ondas electromagnéticas. Aún así, una porción pequeña de la radiación es dispersada inelásticamente, esto es que la energía de las ondas dispersadas es diferente a la de las ondas incidentes. Esta dispersión inelástica fue observada por primera vez experimentalmente por Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, es por ello que tal efecto lleva su nombre.



Figura 2.1: Chandrasekhara Venkata Raman

Espectro RAMAN

El haz de luz monocromática incide sobre la muestra a analizar con la caracterización RAMAN. Las moléculas de la muestra cambian su estado de vibración momentáneamente y después se relaja, este proceso puede ocurrir de la siguientes maneras:

1. Si la molécula regresa al estado vibracional que tenía antes de que se hiciera incidir el haz de luz sobre ella, se emitirán fotones con la misma energía que los de la radiación incidente. No hay variación en la energía entre el estado vibracional inicial y final de las moléculas, esto es la dispersión de Rayleigh.
2. Si la molécula regresa a un estado vibracional final con energía superior al estado inicial, se emitirán fotones con menor energía que los de la radiación incidente, este es el efecto Stokes. La diferencia de energía entre el estado inicial y final será igual a la diferencia de energía entre la energía de los fotones emitidos por la muestra y la energía del haz incidente.
3. Si la molécula regresa a un estado vibracional final con energía inferior al estado inicial, se emitirán fotones con mayor energía que los de la radiación incidente, este es el efecto anti-Stokes. La diferencia de energía entre el estado inicial y final será igual a la diferencia de energía entre la energía de los fotones emitidos por la muestra y la energía del haz incidente.

2 Técnicas de caracterización

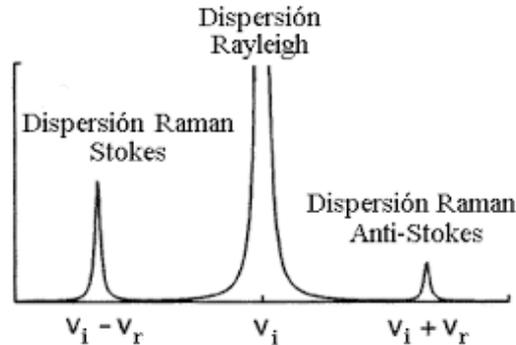


Figura 2.2: Espectro RAMAN

2.2. UV-visible

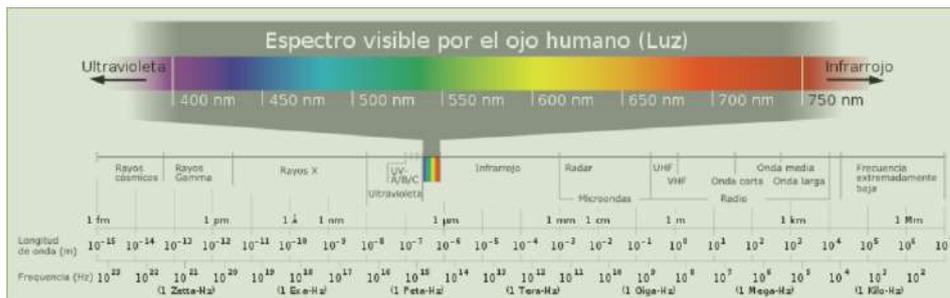


Figura 2.3: Espectro UV-visible

Esta técnica se enfoca en las frecuencias de onda electromagnética que van desde la que es capaz de percibir la vista humana hasta el ultravioleta, esto es con longitud de onda entre 700nm y 15nm . Acorde a la física cuántica, cuando un electrón pasa de un nivel de energía bajo a uno más alto experimenta un cambio de energía que se relaciona con la frecuencia de la radiación de onda absorbida de la forma $\Delta E = h\nu$. Cuando la radiación incide sobre la muestra, una porción de la radiación es absorbida, lo que hace que provoque una transición entre los niveles energéticos del material, cualquier transición electrónica será acompañada por cambios en los estados de

2 Técnicas de caracterización

energía rotacional y vibracional. Esto resultará en un espectro de absorción que, cuando es registrado bajo condiciones de alta resolución, mostrará estructura fina de la muestra. El color del material estará relacionado con la estructura molecular del material, porque la frecuencia de la radiación emitida está ligada a la diferencia entre las bandas de energía del material.

Cada material presenta un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

Ley de Lambert-Beer

- Un haz de luz incide sobre una superficie A , con grosor dx y una concentración de moléculas ($\#particulas/cm^3$) C .
- El número de moléculas impactadas por la radiación electromagnética incidente con intensidad I_x es $CAdx$
- El área efectiva de las partículas es $\sigma CAdx$
- La probabilidad de que la luz sea absorbida o reflectada es

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{\sigma CA}{A} dx$$

- Donde dI_x es el cambio en la intensidad del haz de luz a lo largo de dx .
- Integrando ambas partes de la ecuación:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = - \int_0^x \sigma C dx$$
$$\ln(I) - \ln(I_0) = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\sigma C x$$

2 Técnicas de caracterización

$$I = I_0 e^{-\sigma C x} = I_0 e^{-\mu x}$$

- El coeficiente $\mu = \sigma x$ es llamado el coeficiente de atenuación.
- La intensidad de la luz decrece exponencialmente con el grosor de la muestra.
- El coeficiente de atenuación μ es normalmente expresado en unidades cm^{-1} .

Transmitancia

- La transmitancia es definida como:

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_o(\lambda)}$$

Donde:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) e^{-\mu x}$$

Absorbancia

- La absorbancia se describe como:

$$A = \log(T^{-1}) = \log\left(\frac{I_o(\lambda)}{I(\lambda)}\right) = \log\left(\frac{I_o(\lambda)}{I_o(\lambda)e^{-\mu x}}\right) = \log(e^{\mu x})$$

2.3. Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM)

Un Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM) utiliza electrones para proporcionar información de morfológica, de composición y cristalográfica en las muestras. TEMs son los microscopios más poderosos, producen imágenes de alta resolución, imágenes de dos dimensiones. Se debe preparar una película delgada de la muestra y colocar

2 Técnicas de caracterización

en una cámara de vacío integrada en el aparato. Se dispara un haz de electrones sobre la muestra. Los cañones integrados en los TEM cuentan con bobinas y trabajan con voltajes del orden de $1MV$ para acelerar los electrones. Con la interpretación de la dualidad onda-partícula de los electrones se tratan como ondas con frecuencia en función de la velocidad con la que son lanzados los electrones, una mayor energía cinética implica una frecuencia de onda mayor, a mayor sea la frecuencia asociada a los electrones mayor será la resolución de las imágenes obtenidas de la muestra.

Esta técnica permite determinar el tamaño, la distribución de tamaño y la forma de las partículas. La microscopía electrónica de transmisión se basa en el bombardeo de una muestra con un haz de electrones acelerados. Estos electrones son generados en el cañón del microscopio a través de un sistema de lentes electromagnéticas (condensadoras) y se aceleran por una diferencia de potencial en condiciones de vacío para evitar la interacción con el aire. El haz creado, se dirige hacia la muestra a través de otro sistema de lentes electromagnéticas objetivo y tras la interacción, el haz que contiene los electrones que atraviesan la muestra (transmitidos) es aumentado y proyectado por las lentes proyectoras. Finalmente, se obtiene una imagen sobre una pantalla fluorescente, una película fotográfica o una cámara CCD. A partir de las imágenes obtenidas con esta técnica y con ayuda de un programa para procesar imágenes podemos obtener los patrones de difracción y con éstos las distancias interplanares. Una vez halladas las distancias interplanares y con la ayuda de bases de datos sobre materiales y sus distancias interplanares encontramos los índices de Miller correspondientes.

- Una fuente de electrones
- Cañón termiónico
- Haz de electrones
- Lentes electromagnéticas
- Cámara de vacío
- 2 condensadores
- Muestra
- Pantalla de computador

2.4. Microscopio de Barrido de Electrónico (SEM)

[WEB, a] El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), inventado en 1937 por Manfred von Ardenne, es aquel que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil ya que la mayoría de los SEM sólo requieren que estas sean conductoras. De esta forma, la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro para conferirle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

¿Cómo funciona?

Cañon de electrones Presenta un filamento de tungsteno al que se le aplica un voltaje alto para generar un haz de electrones

Sistema de lentes electromagnética Produce un haz electrónico delgado y se enfoca sobre la muestra.

Apertura Es una pequeña placa metálica de platino con un diminuto orificio, que se colocan después de las lentes con el fin de disminuir grueso del haz de electrones.

Lente objetiva final proporciona la amplificación final, está formada por:

- Un sistema deflector (bobinas de barrido) que mueve el haz de electrones sobre superficie de la muestra.
- Un astigmador que elimina distorsiones en las señales.

2.5. EDS (Espectroscopía de Energía Dispersiva)

La “Energy Dispersive Spectroscopy” como es conocida en inglés permite identificar cuáles elementos y en que proporción (% átomos) componen a la muestra. Básicamente lo que se busca con esta técnica es ionizar los electrones de las capas más superficiales del átomo mediante la incidencia de rayos X, esto da como resultado un cambio en el nivel de energía del electrón y expulsa radiación con una energía característica de cada elemento, dichos valores pueden ser consultados en [WEB, b].

2.6. XRD (Difracción de Rayos X)

Los rayos X son ondas electromagnéticas con longitud de onda en el rango $0,01nm - 10nm$. La difracción por rayos X es una de las técnicas de caracterización para el estudio de estructuras cristalinas y el espaciado entre los átomos. La difracción de rayos X está basada en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos actuando sobre una muestra cristalina. La difracción de Rayos X (XRD) es una técnica de caracterización de fases cristalinas de una gran variedad de materiales. Hay varias ventajas de la técnica de XRD.

Principales características

- XRD es una técnica no destructiva.
- Permite identificar las fases cristalinas y su orientación.
- Además se puede determinar las propiedades estructurales.
- Medir tamaño de los nanocristales que conforman a las películas delgadas (crystalite size).

Ley de Bragg

La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia acorde a la ley de Bragg, esta ley relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciamiento entre las capas de la muestra cristalina. El estudio de las direcciones en las que ocurre interferencia constructiva debido a la difracción de rayos X, la cual es predecible sobre superficies cristalinas, es permitido por la ley de Bragg.

La ley de Bragg confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica, proporcionando una técnica muy poderosa de exploración de la materia, la difracción de rayos X.

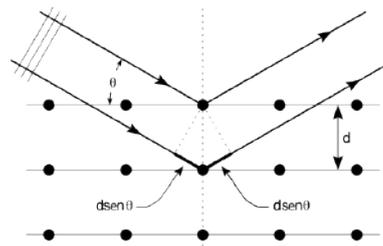


Figura 2.4: Diagrama de la ley de Bragg

Interferencia de onda

Es un fenómeno que ocurre cuando dos ondas se encuentran mientras viajan por el mismo medio. La interferencia de onda causa que el medio tome la forma que resulta del efecto neto sobre las partículas del medio producido por las dos ondas individualmente.

Dado el caso de dos ondas de la misma amplitud A viajando en diferente sentido por el mismo medio, suponiendo que son senoidales, existirá un momento en que estarán completamente sobrepuestas, en ese momento la amplitud de la onda resultante será $2A$.

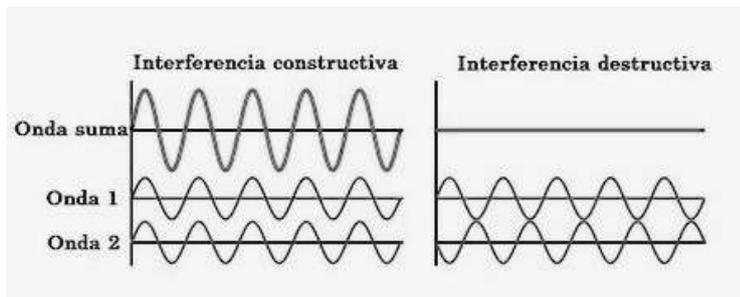


Figura 2.5: Interferencia constructiva vs interferencia destructiva

Interferencia constructiva Este tipo de interferencia ocurre en los puntos a lo largo del medio donde dos ondas provocan un desplazamiento en el mismo sentido. En este caso, un pulso senoidal con amplitud A interfiere con otra de amplitud B , la onda resultante tendrá una amplitud $C = A + B$.

Interferencia destructiva Este tipo de interferencia ocurre en los puntos a lo largo del medio donde dos ondas provocan un desplazamiento en sentido opuesto. En este caso, un pulso senoidal con amplitud A interfiere con otra de amplitud B , la onda resultante tendrá una amplitud $C = A - B$ ó $C = B - A$. En los puntos en los que las amplitudes de las ondas sobrepuestas son iguales en magnitud, la onda resultante será completamente desvanecida, esto significa que el efecto

2 Técnicas de caracterización

sobre las partículas del medio provocado por una de las ondas será cancelado por la otra onda. En general, la interferencia destructiva se presenta cuando la amplitud de la onda resultante es menor que la amplitud de mayor valor en determinado punto, esto puede llevar a una cancelación parcial.

Las películas delgadas están compuestas de agregados, los cuales están formados de cristales de varios tipos. El tamaño de estos cristales se puede obtener mediante la fórmula de Debye Scherrer

$$t_c = \frac{0,9\lambda}{b \cos \theta}$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X que es necesaria para obtener la ley de Bragg, θ es el ángulo requerido y b es el ancho de banda medio. El ancho de banda medio se obtiene al ubicar la cintura (la mitad de la altura) del pico, medir el ancho de la cintura y realizar el cociente de altura entre cintura.

2.7. Caracterización XPS

La espectroscopia fotoelectrónica se basa en el efecto fotoeléctrico, se trata del bombardeo de una muestra con radiación de una fuente monocromática de alta energía y posteriormente determinar la energía cinética de los electrones expulsados. La energía que es emitida por la fuente de radiación es $h\nu$ y se relaciona con la energía cinética de los electrones expulsados, $\frac{1}{2}m_e v^2$, donde m_e es la masa del electrón y v es la velocidad del mismo, dado $h\nu = \frac{1}{2}m_e v^2 + \Phi$, donde Φ es la energía de ionización del electrón en el estado que se encuentra. Cuando la energía de la radiación incidente supera a la energía de ionización, la energía excedente es empleada como energía cinética para expulsar el electrón. Conociendo la frecuencia de la radiación incidente y midiendo la energía cinética de los electrones expulsados, la energía de ionización de los electrones en cada estado del sistema puede ser determinada, y así también podemos determinar las proporciones de los átomos presentes en la muestra, así como los estados de oxidación.

2 Técnicas de caracterización

En este capítulo se expone la metodología empleada para la elaboración de las películas delgadas de CdS y las de $CdSAg$. La deposición por baño químico (DBQ) es una técnica para preparar materiales en películas delgadas a presión atmosférica y baja temperatura. Este método se utiliza para preparar películas delgadas semiconductoras. El DBQ consiste esencialmente en una serie de reacciones químicas sobre un sustrato sólido sumergido sobre una mezcla para la reacción. La mezcla de la reacción se acostumbra que contiene soluciones acuosas diluidas de una fuente de iones metálicos (generalmente una sal), un “agente complejante” y una fuente de calcogenidos. Los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en la solución los iones metálicos se encuentran libres. El agente complejante, que puede ser un compuesto orgánico, tiene la función de atrapar a los iones metálicos en la mezcla de la reacción y liberarlos lentamente.

El DBQ es un método de depósito simple y muy factible para la síntesis de películas delgadas semiconductoras. Los primeros trabajos reportados datan del siglo XIX con el depósito de películas de plata para la elaboración de espejos y sulfuro de plomo (PbS) como primer semiconductor. Es un método fácil de implementar, los materiales obtenidos son de buena calidad y el costo es bajo.

3 Parte experimental

Los parámetros que se pueden controlar en baño químico son:

La naturaleza de la sal La fuente de ión metálico debe tener una alta solubilidad en agua.

Tipo de agente acomplejante Debe ser estable bajo ciertas condiciones de depósito para que permita la liberación lenta y gradual del ión metálico.

pH Coeficiente que representa el grado de acidez o basicidad de una solución acuosa. Actualmente se encuentran algunos estudios donde se muestra como el depósito es muy afectado por pequeñas variaciones de este parámetro.

Temperatura Su efecto se encuentra en la velocidad de reacción de la solución y también en la adhesión de la película.

Tiempo Se relaciona con el espesor de las películas, por lo general hay un intervalo de tiempo óptimo para el crecimiento.

Naturaleza del sustrato para este parámetro existen varias características que pueden o no afectar el depósito, por ejemplo, la adhesión del material, su limpieza, rugosidad, etc.

3.1. Elaboración de los reactivos

Para la elaboración de los reactivos de la mezcla para el baño químico se siguen los siguientes pasos:

- Pesar en una balanza el recipiente sobre el cual se va a verter el reactivo.
- Sumar el peso del recipiente con el peso a medir del reactivo que se va a preparar.

$$PESO\ TOTAL = PESO\ DEL\ RECIPIENTE + PESO\ DEL\ SOLUTO$$

3 Parte experimental

- Cuando se agrega el reactivo, la balanza deberá marcar la cantidad calculada en el punto anterior.

Los pasos anteriores pudieran ser omitidos si la balanza con la que se trabaja tiene la opción de calibrarse a cero con el recipiente colocado sobre la misma

- Se vacía la cantidad de reactivo en un matraz limpio y seco.
- En una probeta se calcula la cantidad en mililitros de agua desionizada a utilizar como solvente y se vacía en matraz.
- Se agita suavemente y se coloca unos minutos en máquina ultrasonido, hasta asegurarse de que no quedan gránulos de soluto.
- Una vez que la solución está lista, se vacía en frasco color ámbar previamente etiquetado.
- La etiqueta en cada frasco debe tener los siguientes datos para su identificación:
 - El nombre de la solución
 - Fórmula química
 - Peso molecular en gramos (P.M.)
 - Molaridad (M)
 - Fecha de preparación
 - Cubrir boquilla de tapa con parafilm
- Almacenar el frasco con la solución en un lugar seco y fresco.

3.2. Lavado del material que se utiliza (probetas, pipetas, recipientes, etc.)

Un punto muy importante en la metodología para la elaboración de las películas delgadas es la limpieza de los materiales de laboratorio

3 Parte experimental

para así obtener los resultados buscados (o acercarse más a ellos). Para que los resultados obtenidos en el laboratorio sean fiables se ha de mantener la mesa de trabajo perfectamente limpia y se debe limpiar el material de laboratorio de forma adecuada. Y una vez utilizado el material, es aconsejable proceder a su limpieza lo antes posible, para evitar contaminantes dentro del proceso o en otros posteriores al mismo. Todo el material de vidrio se lava primero con agua y jabón y se enjuaga con agua del grifo. A continuación, se lava el material con agua desionizada realizando varios enjuagues. El material limpio se deja boca arriba sobre la mesa o boca abajo sobre el papel de filtro. No es aconsejable secar ningún elemento de vidrio empleado en el laboratorio con una toalla de papel o introduciéndole aire porque esto puede ser una fuente de contaminantes que afecte el resultado del proceso.

3.3. Crecimiento del CdS

En la obtención de las películas delgadas de CdS se utilizaron las siguientes sustancias

Tiourea es un sólido blanco, sin olor, y cristaliza en una estructura bipiramidal rómbica con cuatro moléculas por celda unidad. Es el único cristal molecular conocido que es ferroeléctrico dentro de un cierto rango de temperatura.

Nitrato de Cadmio ($Cd(NO_3)_2$) sólido cristalino incoloro que absorbe la humedad del aire y se convierte en líquido, es decir, delicuescente. Los compuestos de cadmio son conocidos por ser carcinogénicos, es decir, es un agente potencialmente capaz de producir cáncer al exponerse a tejidos vivos.

Buffer pH_{11} [NH_4OH/NH_4Cl]

3 Parte experimental

Hidróxido de potasio (KOH) Es una base muy fuerte. La mayoría de las aplicaciones explotan su reactividad con ácidos y su corrosividad natural.

Citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$)

Agua desionizada como disolvente

El método utilizado para crecer las películas el CBD (Deposición por Baño Químico, DBQ). Se fueron colocando los precursores en un vaso de precipitado el cual a su vez se sumergió en agua caliente a forma de lo que se conoce como baño María. La solución acuosa resultante mostró ser transparente. Los sustratos se colocaron en posición vertical en los recipientes con la solución. Al final del proceso las películas que quedan adheridas a los sustratos son enjuagadas con agua desionizada.

La formulación 1 utilizada para la elaboración de las películas de CdS fue la siguiente:

- 10ml Nitrato de Cadmio (0,1M)
- 20ml Citrato de Sodio (0,5M)
- 10ml Hidroxido de Potasio (0,3M)
- 5ml Buffer pH_{11}
- 10ml Tiourea (0,5M)
- 40ml Agua desionizada

El tiempo en el que se logró la reacción fueron 30 minutos y la temperatura fue de $70^{\circ}C$. Es importante hacer notar que el orden en el que se colocaron los reactivos precursores fue el mismo en el que se enlistaron anteriormente.

En el caso de la formulación en 2 se llevó a cabo el mismo el proceso que el anterior; sin embargo se introdujo la película resultante en una solución de iones de plata.

3 Parte experimental

En el presente capítulo se muestran los resultados producto de la caracterización de las películas delgadas de *CdS* y *CdS/Ag* con TEM y UV-vis; lo cual es la parte medular de esta tesis y a partir de donde se obtendrá las conclusiones y perspectivas.

4.1. Películas de CdS y CdS/Ag

4.1.1. Caracterización UV-Vis

Como se puede apreciar la absorción es relativamente baja en el rango de longitudes de onda de 500-1100 nm, sin embargo para longitudes de onda menores de 500 nm se observa un crecimiento significativo en la absorción al cual se le denomina borde o umbral de absorción, este levantamiento abrupto en la absorción es característico de transiciones electrónicas que justifican el paso de electrones en la banda de valencia del material (película delgada semiconductor de CdS) a la banda de conducción. De este comportamiento con el uso de la teoría de Tauc será posible evaluar las brechas de energías prohibidas (band gaps) tanto para transiciones directas como para transiciones indirectas de los electrones interbandas.

4 Resultados

En la figura 4.1 se muestra el comportamiento de la absorción dependiendo de las longitudes de onda.

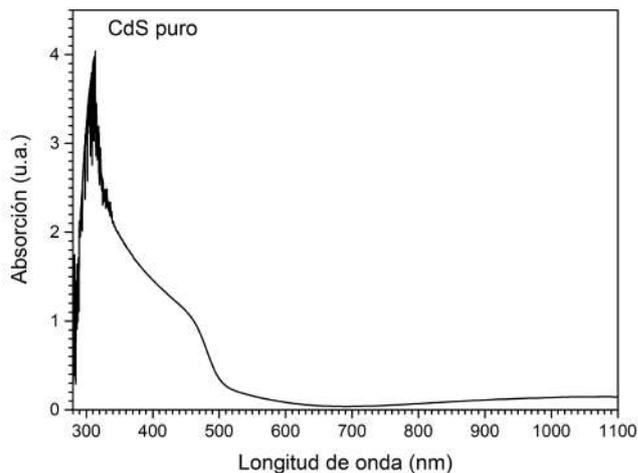


Figura 4.1: Espectro de absorción de la película de *CdS* puro en el rango de 280 a 1100 nm.

A continuación en la figura 4.2 se muestra la variación de la propiedad de absorción del mismo material *CdS* puro, pero ahora en términos de las energías de los fotones incidentes en el material, la absorción del material es muy baja en el rango 1.5 a cercanamente el 2,5 eV, a partir de ese punto se muestra un borde creciente en la absorción, el cual está asociado con transiciones electrónicas y determinan una brecha de energías prohibidas (Band gaps) entre las bandas de valencia y de conducción del material.

4 Resultados

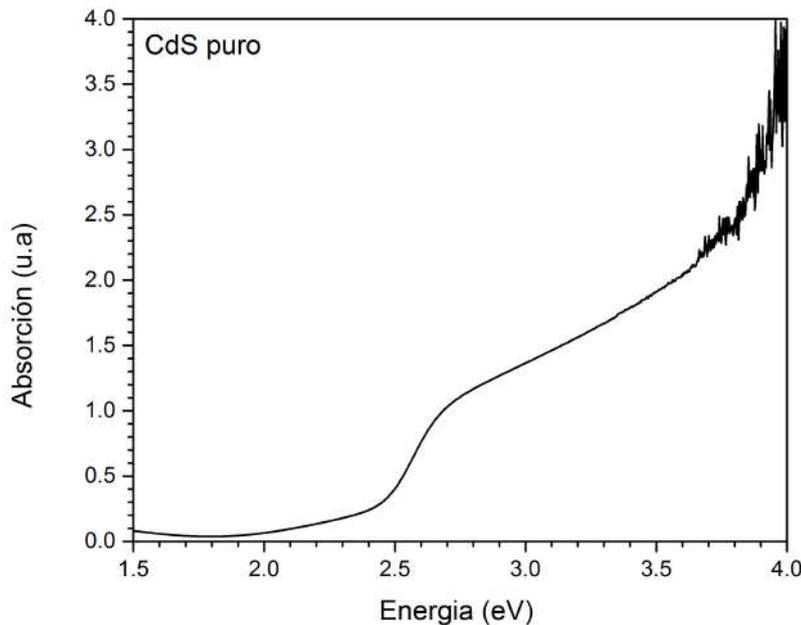


Figura 4.2: Espectro de absorción en el *CdS* contra energía en el rango de 1.5 a 4.0 nm.

En la figura 4.3 se muestra el comportamiento de la absorción dependiendo de las longitudes de onda en el caso de Sulfuro de Cadmio dopado con Plata. Como se puede apreciar la absorción es relativamente baja en el rango de longitudes de onda de 500 a 1100 nm, no obstante se aprecia una absorción mayor en el rango de 500 a 700 nm en esta película comparada con la película no dopada de plata; sin embargo para longitudes de onda menores de 500 nm se observa un crecimiento significativo en la absorción al cual se le denomina borde o umbral de absorción, este levantamiento abrupto en la absorción es característico de transiciones electrónicas que justifican el paso de electrones en la banda de valencia del material (película delgada semiconductor de *CdS*) a la banda de conducción. De forma análoga a lo hecho en el caso del Sulfuro de Cadmio puro con el

4 Resultados

uso de la teoría de Tauc será posible evaluar las brechas de energías prohibidas (band gaps) tanto para transiciones directas como para transiciones indirectas de los electrones interbandas.

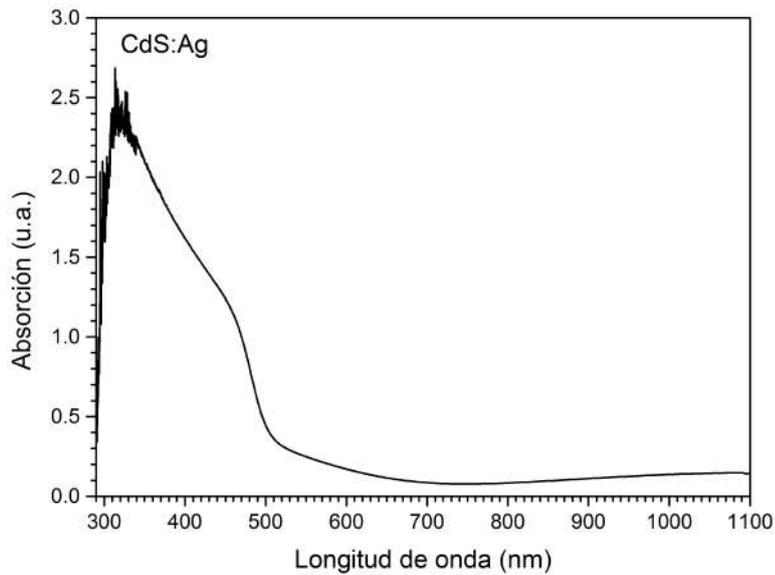


Figura 4.3: Gráfica correspondiente al espectro de absorción para el material de una película de CdS:Ag (Ag/CdS) en el rango de longitud de onda de 290 a 1100 nm

4 Resultados

Posteriormente, la figura 4.4 se presenta la variación de la propiedad de absorción del material Sulfuro de Cadmio dopado con Plata, en términos de las energías de los fotones incidentes en el material, la absorción del material se aprecia que difiere de la película de *CdS* puro en los rangos baja en el rango 1.5 a cercanamente el 2,5 eV, a partir de ese punto se muestra un borde creciente en la absorción, el cual está asociado con transiciones electrónicas y determinan una brecha de energías prohibidas (Band gaps) entre las bandas de valencia y de conducción del material.

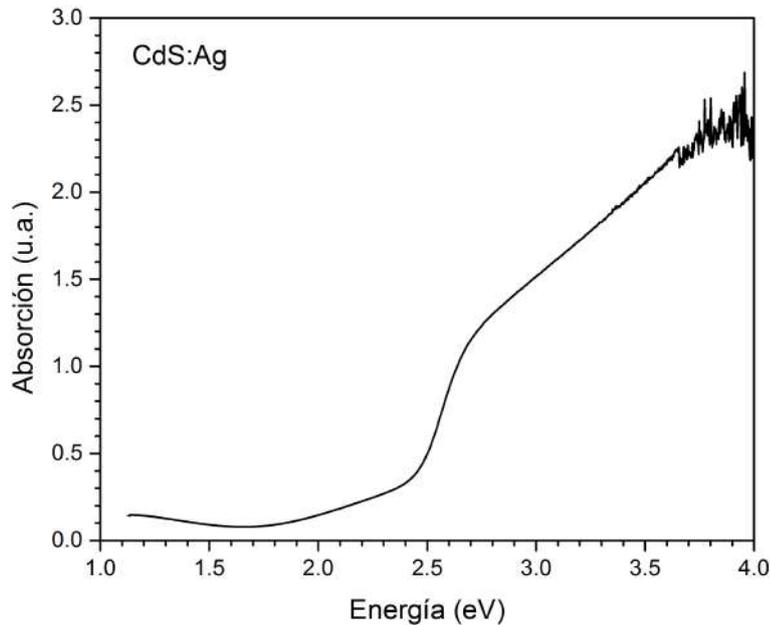


Figura 4.4: Espectro de absorción de CdS:Ag contra energía en el rango de 1.5 a 4 eV.

4 Resultados

En la figura **4.5** se presenta la variación de la propiedad de transmisión del material Sulfuro de Cadmio puro y su versión dopada con Plata, en términos de las longitudes de onda de los fotones incidentes en el material, la transmisión del material se aprecia que difiere de la película de *CdS* puro en el rango 500nm a cercanamente el 900nm .

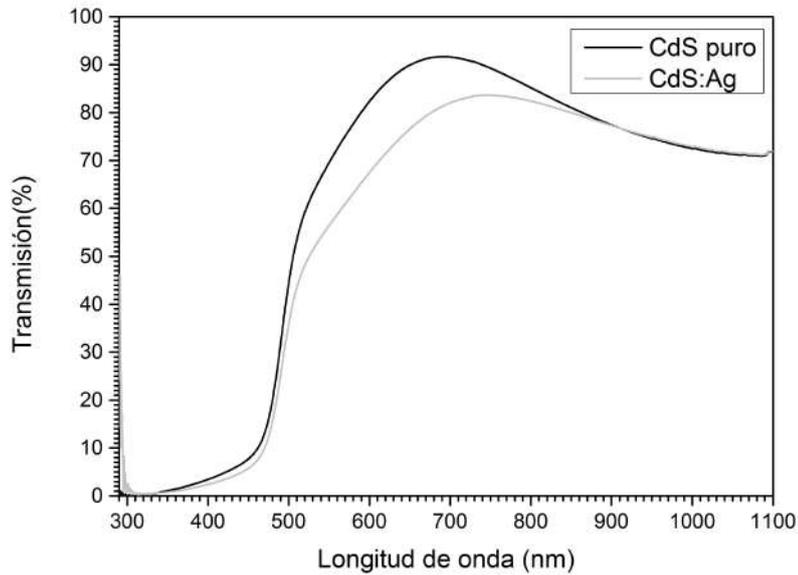


Figura 4.5: Transmisión(%) contra la longitud de onda de la radiación incidente en el rango de 300nm a 1100nm

4 Resultados

En la gráfica comparativa **4.6** se aprecia como la absorción en el rango del visible (400 a 700 nm) es mayor en la película delgada dopada con plata.

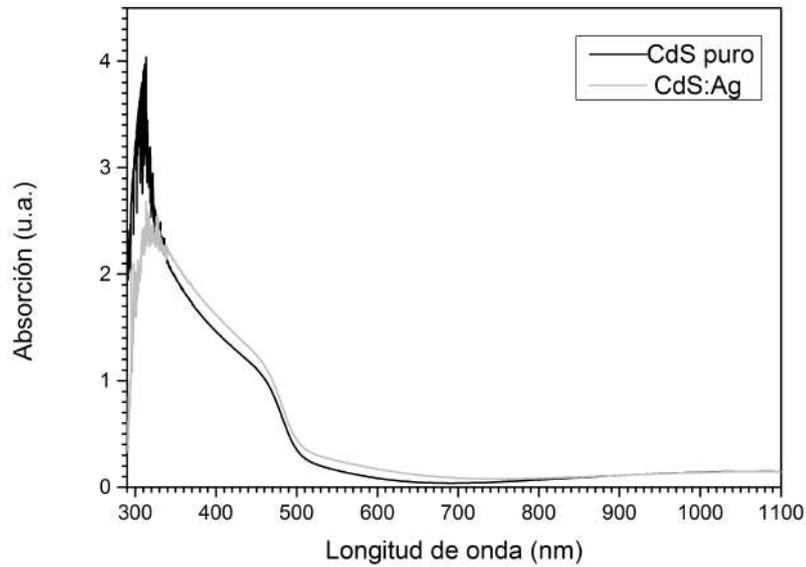
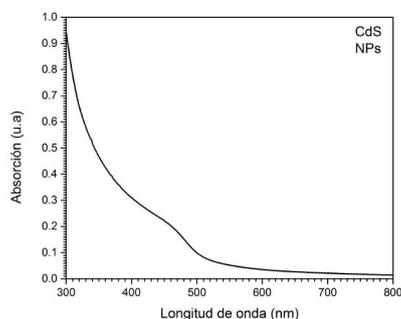


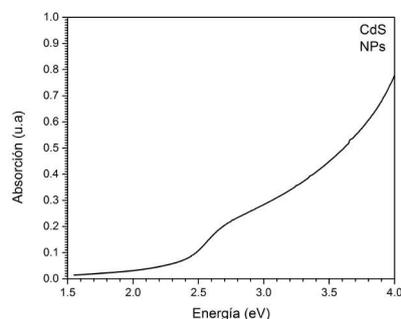
Figura 4.6: Absorción (u.a.) contra la longitud de onda(nm)

4 Resultados

En la figura 4.7(a) se encuentra un comportamiento a destacar de la absorción en la región entre 400nm y 500nm ; mientras que en la parte 4.7(b) se puede observar como se comporta la absorción en función de las energías, mostrándose unos puntos de inflexión en las vecindades de $2,5\text{eV}$ y $3,0\text{eV}$.



(a)



(b)

Figura 4.7: En esta figura se muestra un par de gráficas en donde se representa 4.7(a) absorción vs longitud de onda, 4.7(b) absorción vs energía eV .

4.1.2. Caracterización RAMAN

Se puede determinar si los materiales presentan alguna diferencia mediante la comparación de su espectro RAMAN. De esta caracterización se realizó la figura 4.8 en la cual se aprecia un conjunto de señales de baja intensidad para la película delgada de CdS, en la literatura reportada se sabe que este material tiene respuestas en 300cm^{-1} , 600cm^{-1} y 900cm^{-1} ; sin embargo cuando el CdS es sumergido en una fuente que contiene plata ya sea en forma iónica o coloidal, su espectro RAMAN se ve favorecido o intensificado en el número de onda 295cm^{-1} , el cual debe corresponder a un efecto CERS.

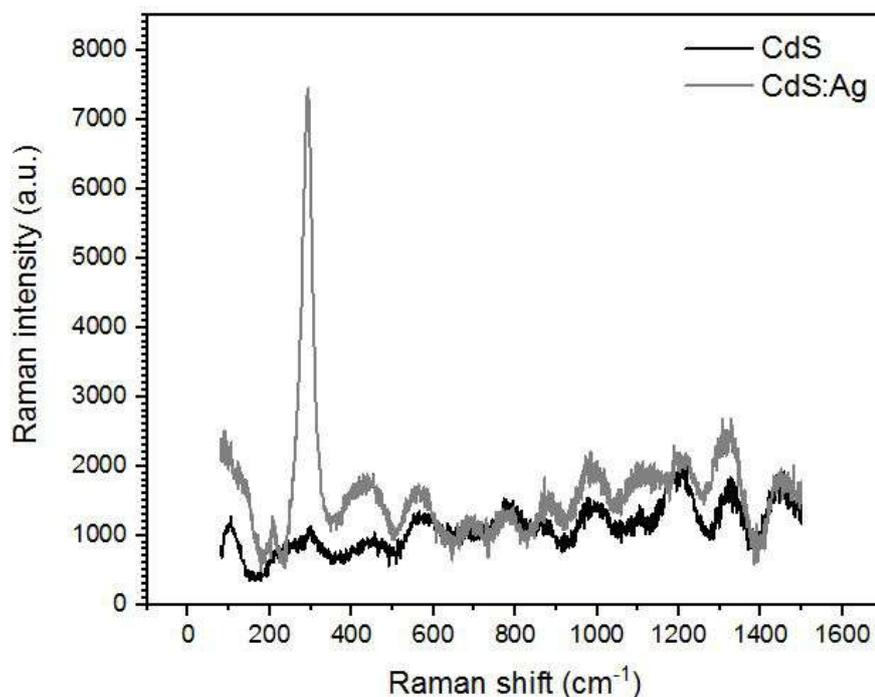


Figura 4.8: La plata tiene un efecto muy evidente en las películas delgadas de CdS. Las muestras de CdS:Ag presentan un pico pronunciado en 295cm^{-1} .

4 Resultados

4.1.3. Caracterización SEM

CdS puro

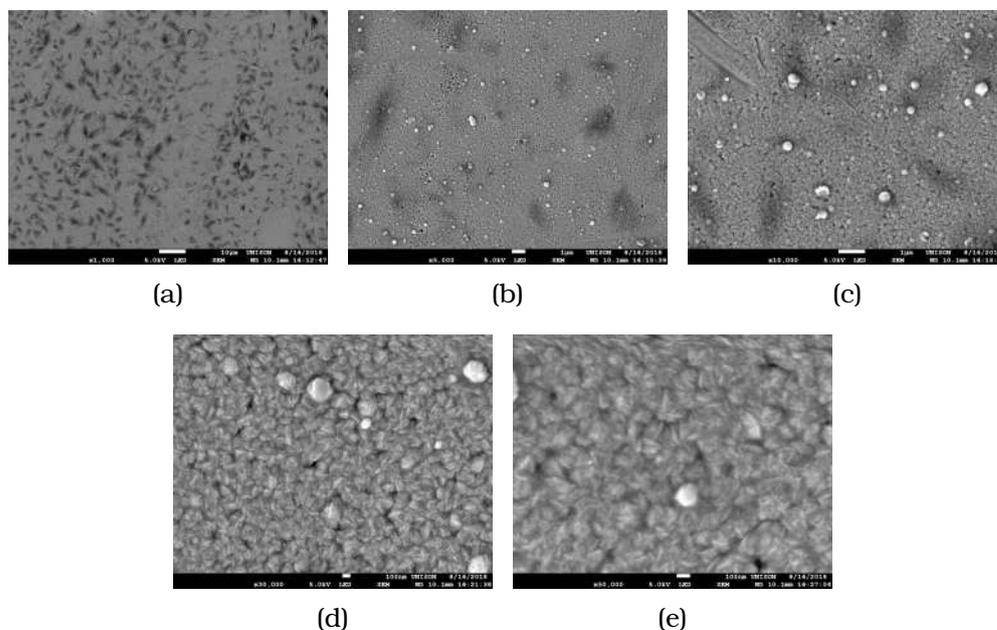


Figura 4.9: SEM de película delgada de *CdS* con amplificación de aproximadamente: 4.9(a) 1000×, 4.9(b) 5000×, 4.9(c) 10000×, 4.9(d) 30000×, 4.9(e) 50000×.

En la figura **4.9** se muestran 5 imágenes de la morfología de CdS con diferentes magnificaciones la etiquetada con 4.9(a) tiene una magnificación de 1000× y en esta se obtiene una visión superior donde se aprecia una distribución granular y un fondo plano de CdS; la etiquetada como 4.9(b) tiene una magnificación de 5000× y en esta se observa una distribución granular mejor definida y un fondo plano de CdS en imagen 4.9(c) con una magnificación de 10000× se observa una identificación más clara tanto de las formas granulares como del fondo del CdS, en la etiquetada 4.9(d) la magnificación es de 30000× el fondo se ve similar a los granos y tiene una forma similar a los

4 Resultados

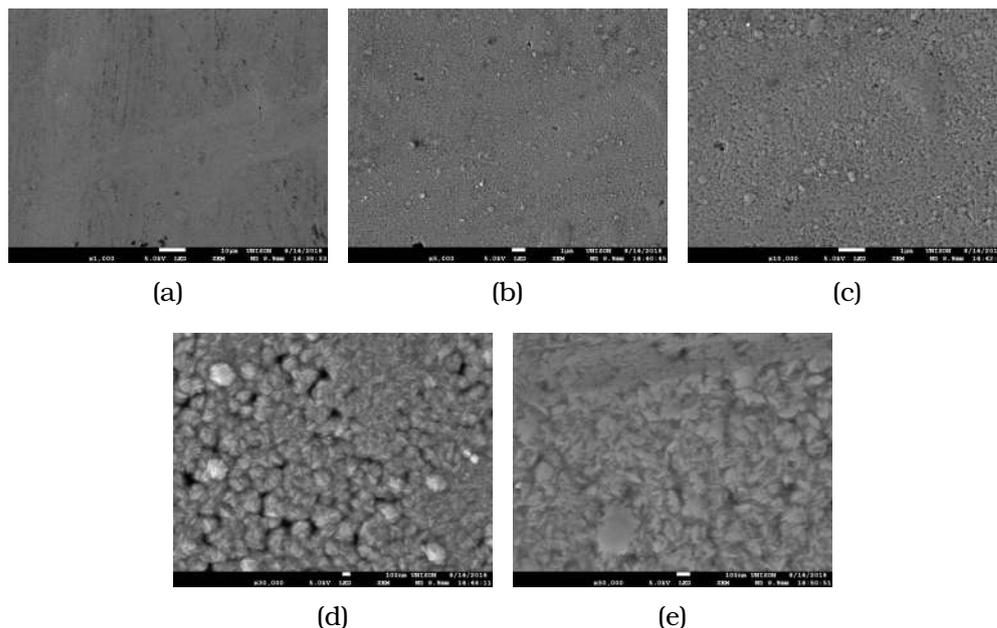


Figura 4.10: SEM de película delgada de *CdS* con amplificación de aproximadamente: 4.10(a) $1000\times$, 4.10(b) $5000\times$, 4.10(c) $10000\times$, 4.10(d) $30000\times$, 4.10(e) $50000\times$.

granos observados en las imágenes anteriores, finalmente en 4.9(e) su magnificación es de $50000\times$ donde se observa que los granos del fondo se encuentran fragmentados, mientras que los originales no se encuentran fragmentados.

La figura **4.10** muestra información similar a la figura anterior solo que en una región diferente de la película delgada del CdS puro, el comportamiento es idéntico en las partes etiquetadas como 4.10(a), 4.10(b) y 4.10(c) para $1000\times$, $5000\times$ y $10000\times$ respectivamente; no obstante la estructura granular sobre el fondo de las partes 4.10(b) y 4.10(c) se observa mejor definida que en la región de observación previa. En las partes 4.10(d) y 4.10(e) para magnificaciones de $30000\times$ y $50000\times$ la morfología granular sobre el fondo se encuentra menos definida o desaparece.

4 Resultados

CdS:Ag

Las siguientes figuras **4.11** y **4.12** comprenden las imágenes obtenidas de dos regiones de las películas de CdS:Ag, no fue posible obtener una imagen nítida cuando se hizo una magnificación de $1000\times$, entonces fue necesario agregar en cada uno de estos dos casos una magnificación intermedia de $3000\times$.

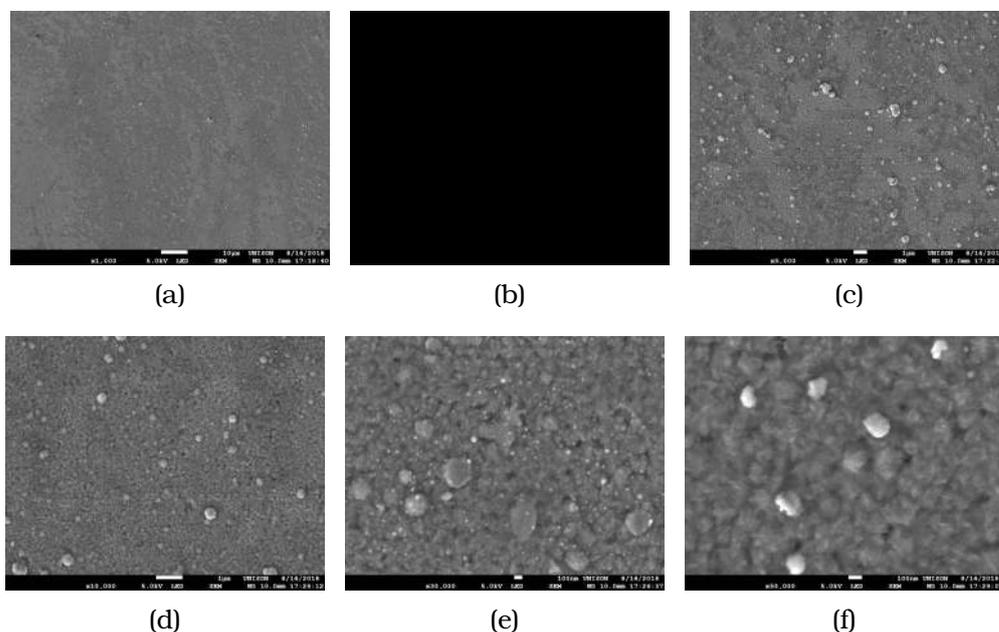


Figura 4.11: SEM de película delgada de CdS:Ag con amplificación de aproximadamente: 4.11(a) $1000\times$, 4.11(b) $3000\times$, 4.11(c) $5000\times$, 4.11(d) $10000\times$, 4.11(e) $30000\times$, 4.11(f) $50000\times$.

Las secuencias de imágenes de la figura **4.11** nos muestra una morfología poco definida en la imagen a) correspondiente a $1000\times$; sin embargo en las magnificaciones $3000\times$, $5000\times$ y $10000\times$ mostradas en b) c) y d) se observa un fondo plano y una estructura granular por encima de ese plano. La figura 4.11(e) es la más significativa porque al parecer evidencia la nucleación de partículas que contienen plata,

4 Resultados

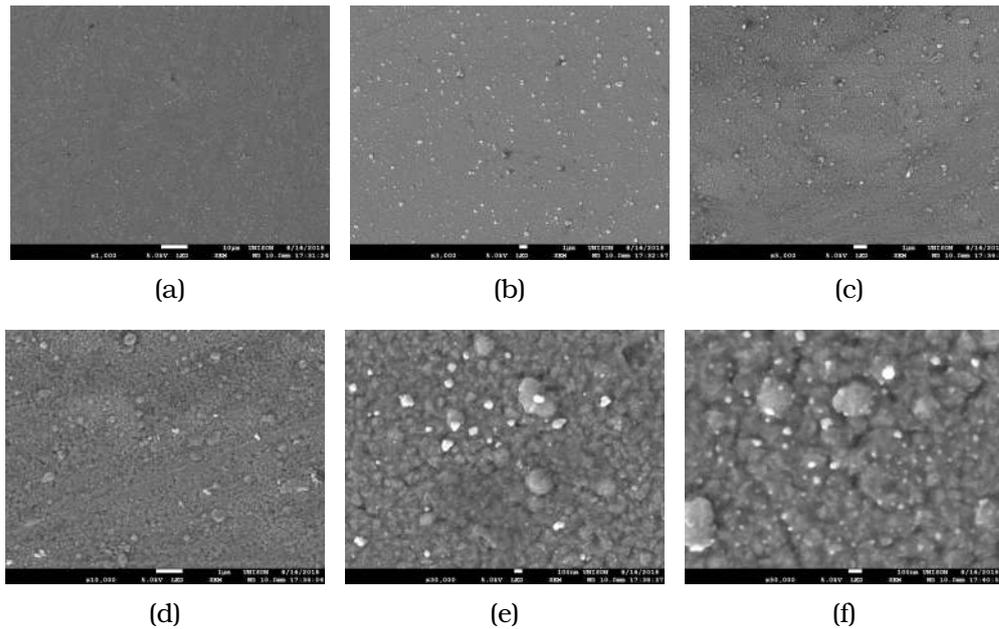


Figura 4.12: SEM de película delgada de CdS:Ag con ampli-ficación de aproximadamente: 4.12(a) $1000\times$, 4.12(b) $3000\times$, 4.12(c) $5000\times$, 4.12(d) $10000\times$, 4.12(e) $30000\times$, 4.12(f) $50000\times$.

finalmente en la imagen f) las partículas de plata pueden considerarse aglomeradas en los puntos brillantes de la imagen o difundidas en la estructura granular y fragmentada del fondo de la película.

La figura **4.12** muestra una secuencia de imágenes en otra región de la película de CdS:Ag en la cual las primeras 4 magnificaciones apenas permiten que se observe una distribución granular sobre un fondo material más liso; sin embargo en las dos últimas magnificaciones correspondientes a 4.12(e) y 4.12(f) de $30000\times$ y $50000\times$ se observa el fondo también granular, los agregados formados sobre el fondo y otros pequeños gránulos que deben ser partículas formadas por plata.

4.1.4. Caracterización EDS

CdS puro

En la figura **4.13** se presentan tres análisis en distintas regiones de una película delgada semiconductora de CdS puro, crecida por la técnica de depósito por baño químico. Como se puede observar, existe una muy buena homogeneidad ya que las tres gráficas son muy similares, los elementos presentes son principalmente Cadmio y Azufre casi en una proporción estequiométrica 1:1, los demás elementos presentes como el Silicio, Oxígeno y Sodio, los cuales se deben al sustrato de vidrio utilizado.

En las tablas **4.1**, **4.2** y **4.3** se reúnen los porcentajes de los elementos mencionados tanto en masa, como atómicamente.

Elemento	(%) Masa	(%) Átomos
Carbono	3.93	11.25
Oxígeno	12.80	27.53
Sodio	4.07	6.09
Silicio	21.68	26.56
Azufre	9.89	10.61
Cadmio	42.76	13.09
Otros	4.87	4.87

Tabla 4.1: En esta tabla se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en la película. Gráfica 4.13(a).

4 Resultados

Elemento	(%) Masa	(%) Átomos
Carbono	5.31	14.72
Oxígeno	12.82	26.71
Sodio	4.23	6.13
Silicio	21.47	25.47
Azufre	9.77	10.15
Cadmio	41.94	12.43
Otros	4.46	4.39

Tabla 4.2: En esta tabla se muestra se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en la película. Gráfica 4.13(b).

Elemento	(%) Masa	(%) Átomos
Carbono	5.57	15.23
Oxígeno	13.11	26.91
Sodio	4.19	5.98
Silicio	22.14	25.88
Azufre	9.49	9.71
Cadmio	41.04	11.99
Otros	4.46	4.30

Tabla 4.3: En esta tabla se muestra se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en la película. Gráfica 4.13(c)

4 Resultados

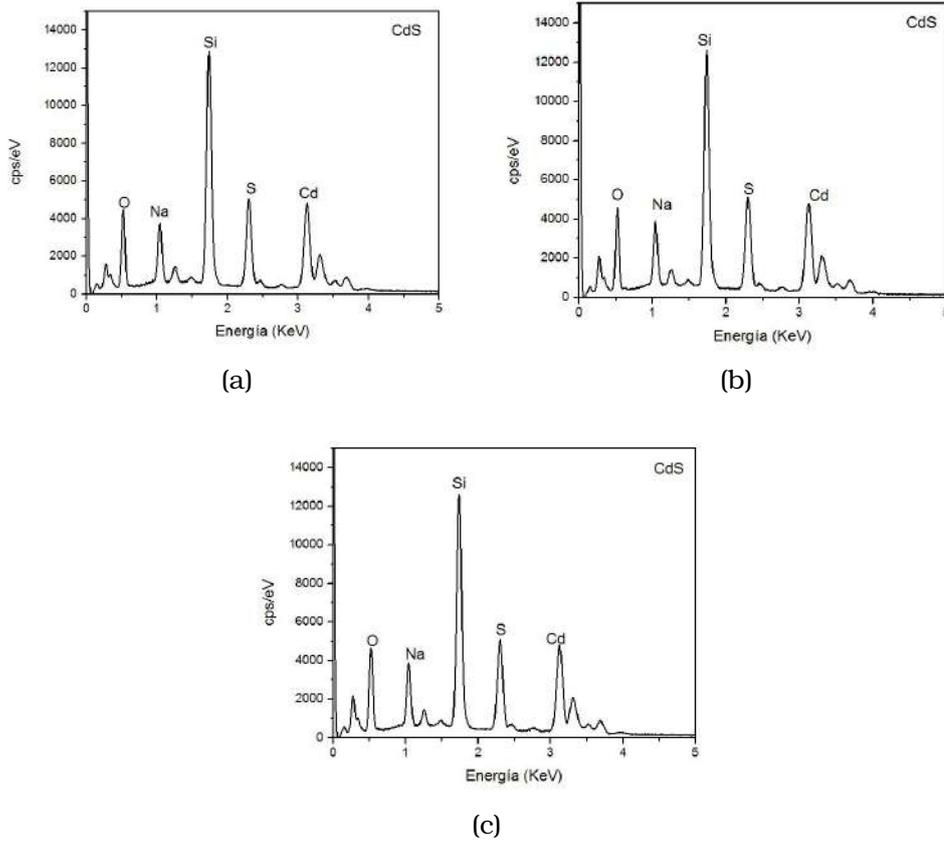


Figura 4.13: EDS de la película de *CdS*. Las señales presentes en esta gráfica representan los tipos de elementos químicos y las cantidades de cada uno.

4 Resultados

CdS:Ag

A continuación se presenta la figura 4.14 donde también se muestra tres distribuciones de energía EDS tomadas de tres regiones distintas de la muestra lo que se observa diferente entre los espectros EDS de CdS puro los de CdS:Ag, es la señal de plata alrededor de los 3eV, esto es una prueba sencilla de la presencia del dopaje o la impurificación con plata de la película de CdS

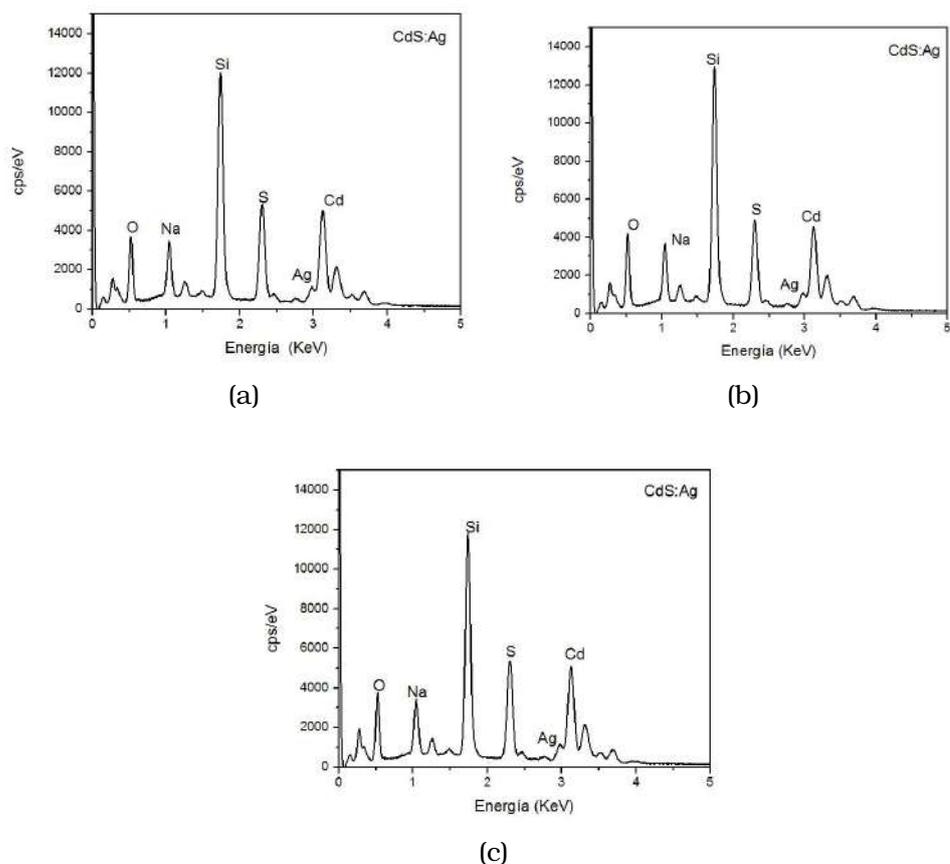


Figura 4.14: EDS de la película de *CdS : Ag*. Las señales presentes en esta gráfica representan los tipos de elementos químicos y las cantidades de cada uno.

4 Resultados

Elemento	(%) Masa	(%) Átomos
Carbono	3.47	10.69
Oxígeno	10.67	24.64
Sodio	3.46	5.56
Silicio	20.59	27.09
Azufre	10.19	11.74
Cadmio	41.73	13.72
Plata	5.56	1.91
Otros	4.33	4.87

Tabla 4.4: En esta tabla se muestra se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en la película. Gráfica 4.14(a).

Elemento	(%) Masa	(%) Átomos
Carbono	3.81	11.08
Oxígeno	12.01	26.24
Sodio	3.95	6.01
Silicio	22.24	27.68
Azufre	9.56	10.43
Cadmio	37.80	11.76
Plata	5.77	1.87
Otros	4.86	4.93

Tabla 4.5: En esta tabla se muestra se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en la película. Gráfica 4.14(b).

4 Resultados

Elemento	(%) Masa	(%) Átomos
Carbono	4.5	13.44
Oxígeno	10.44	23.39
Sodio	4.09	6.37
Silicio	20.72	26.45
Azufre	9.79	10.94
Cadmio	40.39	12.88
Plata	5.71	1.90
Otros	4.36	4.63

Tabla 4.6: En esta tabla se muestra se muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes en la película. Gráfica 4.14(c).

4 Resultados

4.1.5. Caracterización XRD

A partir de la gráfica **4.15** donde se presentan dos señales de difracción de rayos X, podemos observar que ambas coinciden en el mismo valor para 2θ , la señal de mayor intensidad (002) se presenta $2\theta = 27$

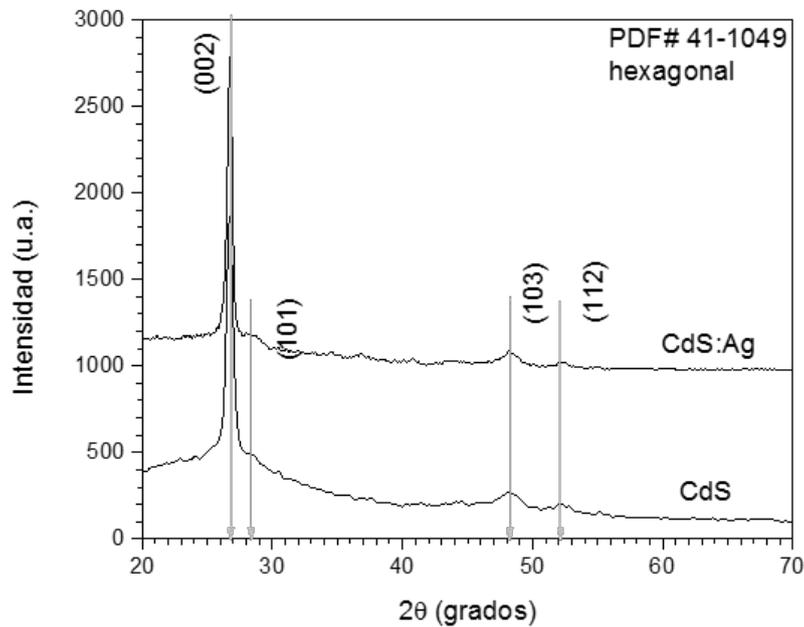


Figura 4.15: Se presenta en esta gráfica los espectros de intensidad, obtenidos a partir de los rayos X reflejados por cada una de las películas por separado, presentadas en esta investigación.

4.2. Nanopartículas de CdS

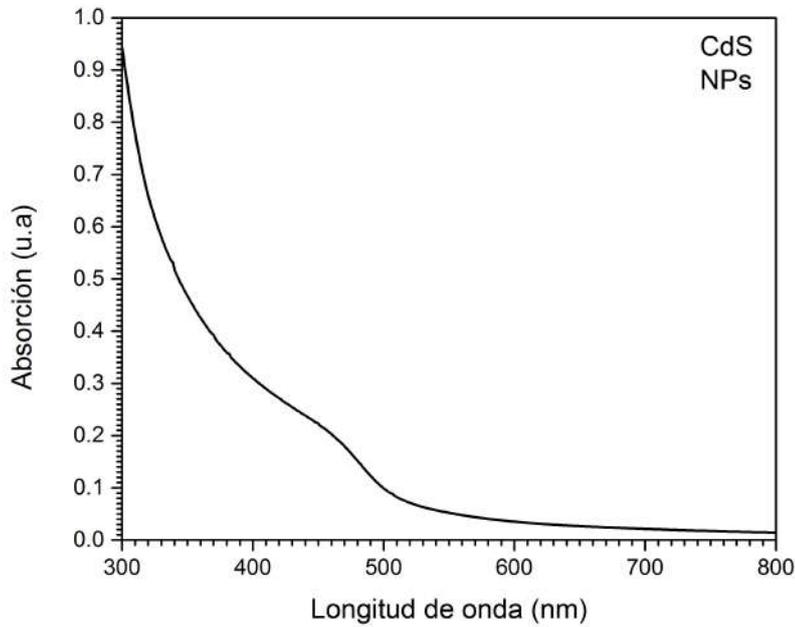


Figura 4.16: Se presenta una gráfica con unidades de absorción contra longitud de onda de películas delgadas de CdS, donde además podemos observar un borde de absorción en un valor de 500nm.

4 Resultados

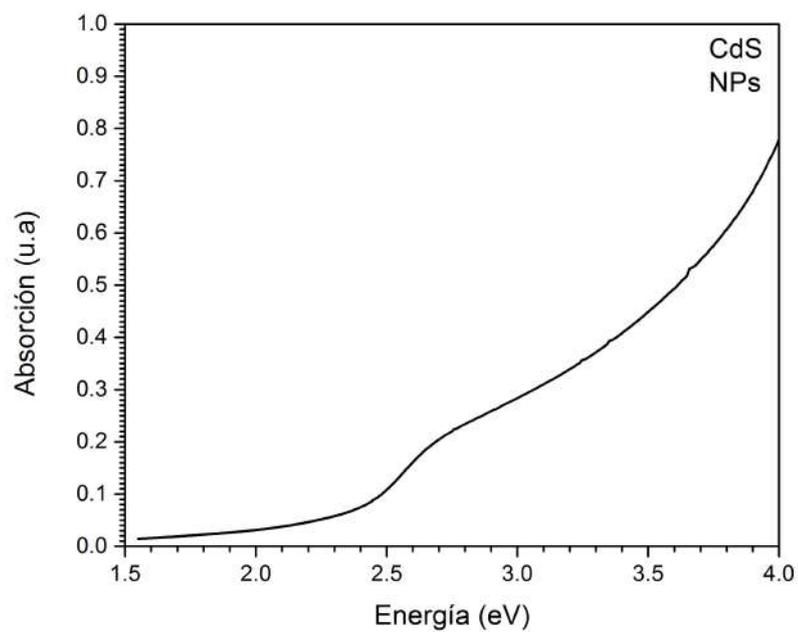


Figura 4.17: Se muestra una representación de la señal resultante al medir la absorción UV-Vis sobre la película, con unidades arbitrarias de absorción contra energía(eV).

4 Resultados

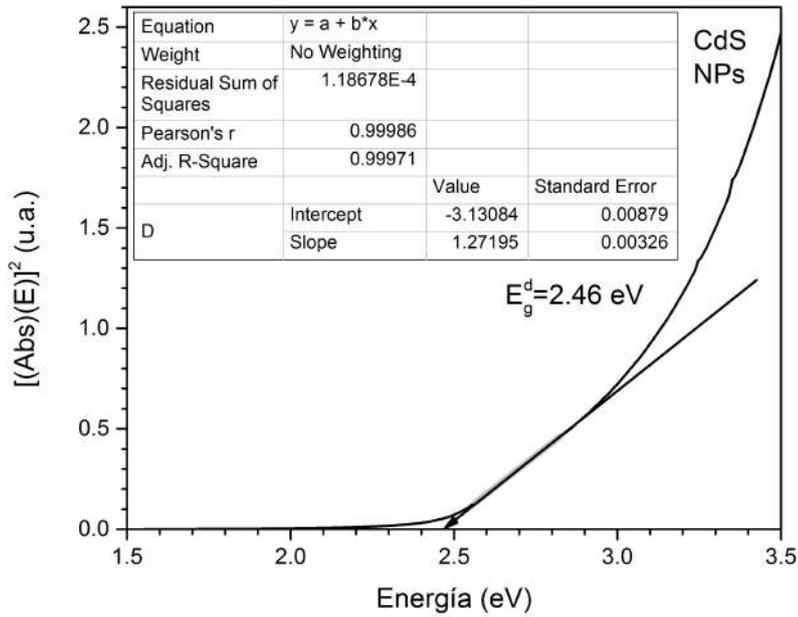


Figura 4.18: En la figura, en esta gráfica se presenta el valor obtenido al calcular el Band Gap directo a partir de la absorción UV-Vis de las películas de CdS, donde se obtuvo un valor de 2.46 eV.

4 Resultados

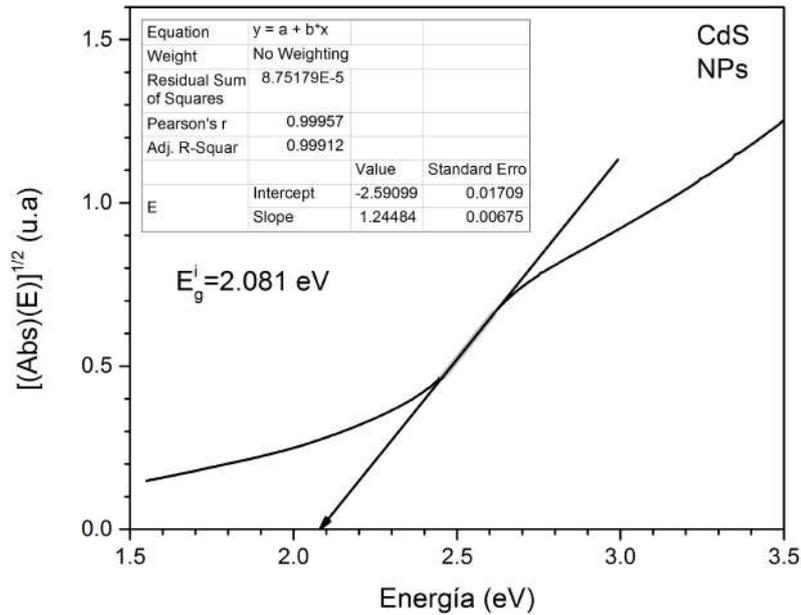


Figura 4.19: En la figura se presenta el Band Gap indirecto resultante de los cálculos realizados a partir de la absorción UV-Vis de las muestras correspondientes a las películas CdS donde se obtuvo un valor de $2,08eV$.

4 Resultados

4.2.1. Caracterización SEM

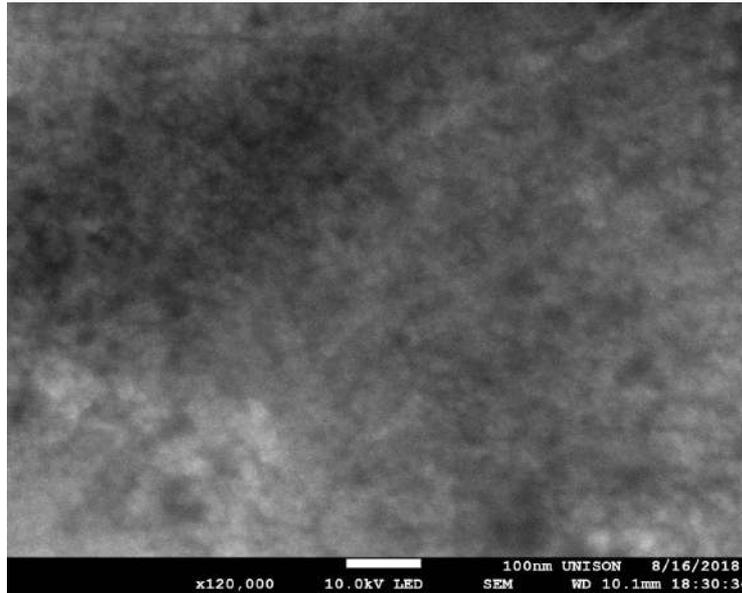


Figura 4.20: Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 120000$.

4 Resultados

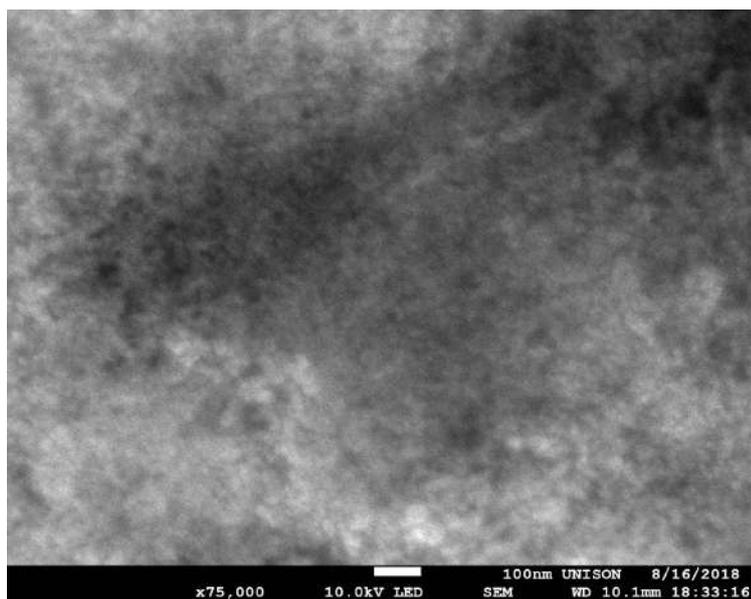


Figura 4.21: Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 75000$.

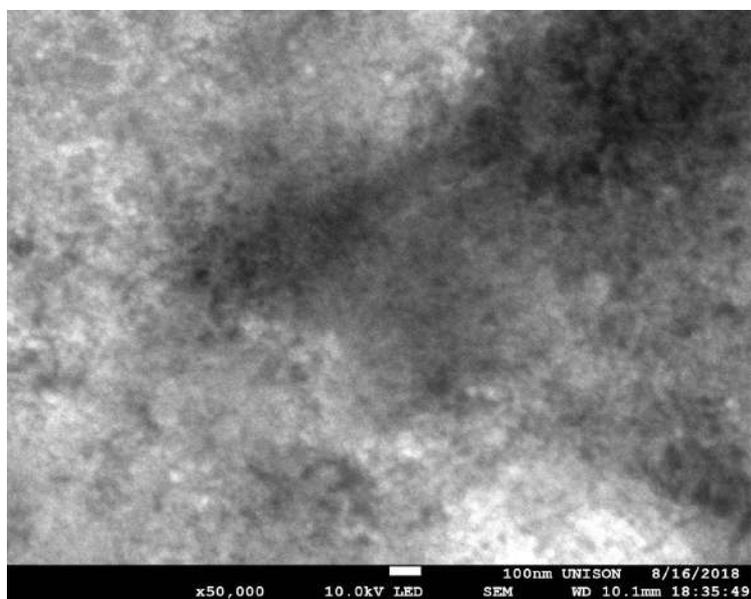


Figura 4.22: Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 50000$.

4 Resultados

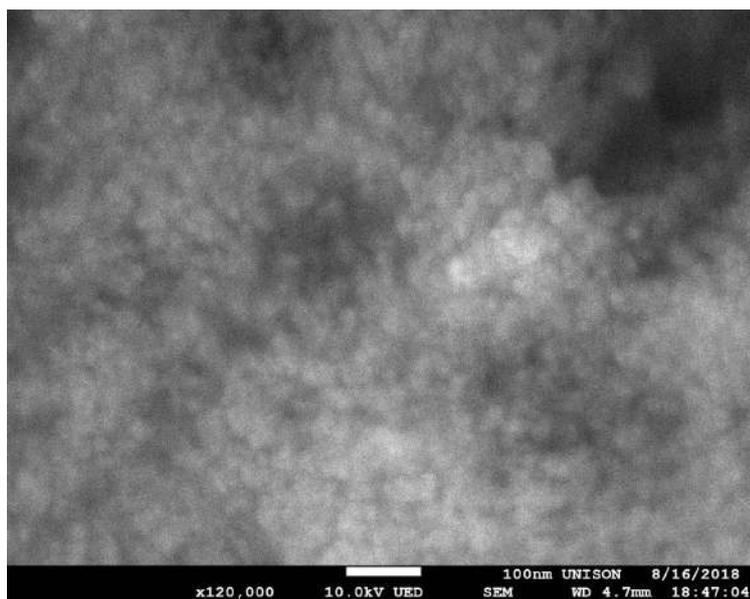


Figura 4.23: Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 120000$.

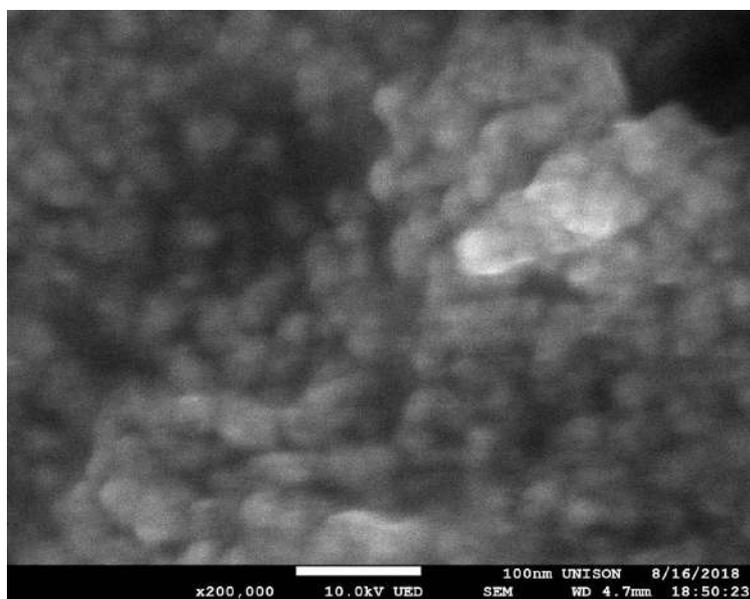


Figura 4.24: Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 200000$.

4 Resultados

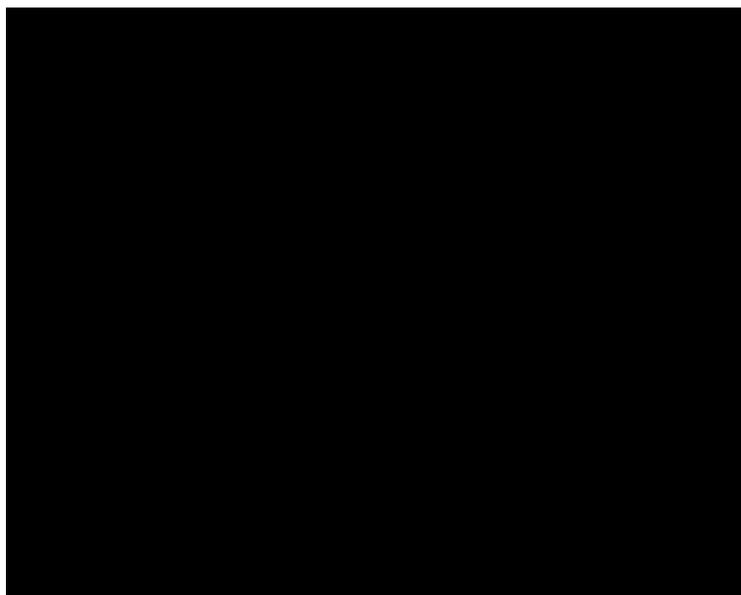


Figura 4.25: Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 120000$.

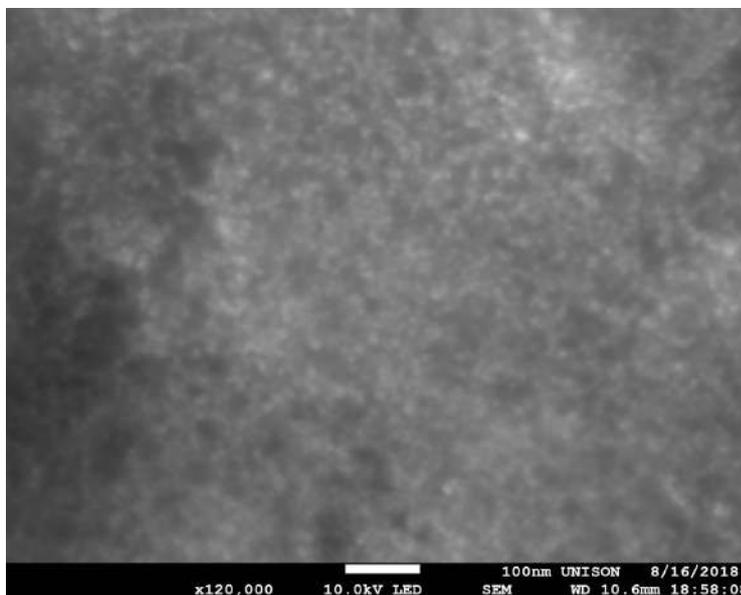


Figura 4.26: Imagen SEM de la muestra coloidal con amplificación de aproximadamente $\times 120000$.

4 Resultados

4.2.2. Caracterización TEM

A continuación se muestra una micrografía TEM con una escala de referencia 200nm donde se alcanzan a ver contrastes blancos dentro de un fondo negro de material; pero sin lograr observar formas y tamaños claramente.

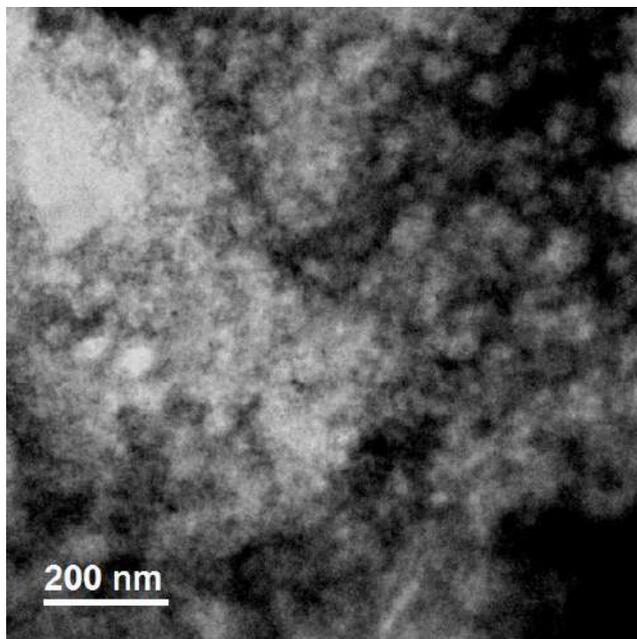


Figura 4.27: En esta figura se presenta una micrografía TEM con una escala de referencia de 200nm .

4 Resultados

En la figura **4.28** se presenta una micrografía donde se logran observar puntos que los identificamos con las nanopartículas y que nos permiten tener una idea de los tamaños y el número de partículas presentes en la micrografía de la muestra.

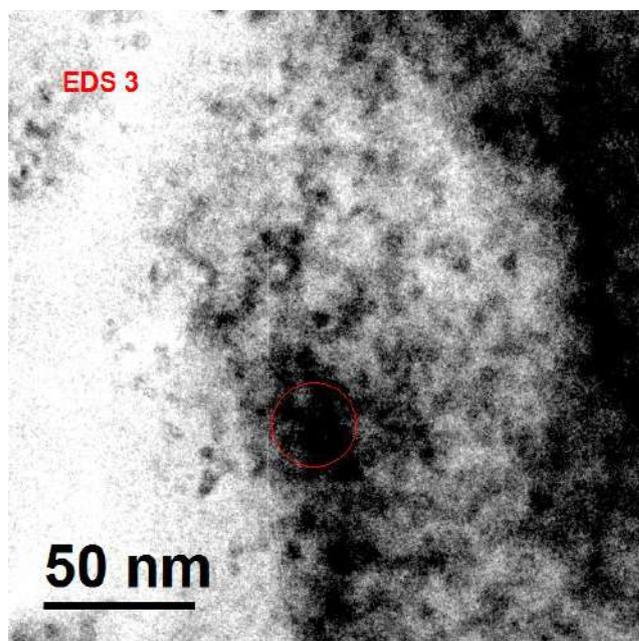


Figura 4.28: En esta figura se presenta una micrografía HR TEM con escala de referencia de $50nm$.

4 Resultados

A continuación se muestra la figura **4.29** donde se logran observar círculos que los identificamos con las nanopartículas y que nos permiten tener una idea de los tamaños, las formas y el número de partículas presentes.

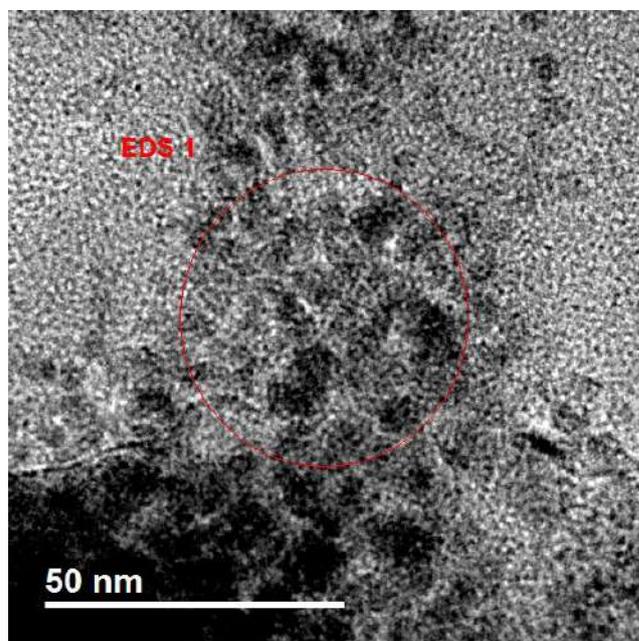


Figura 4.29: En esta figura se presenta una micrografía HR TEM con una escala de referencia de 50nm , donde ya se puede observar tamaños y formas.

4 Resultados

Enseguida, se presenta la figura **4.30** donde es posible observar regiones con material cristalizado correspondientes a nanopartículas con tamaños mucho menores a 10nm , a partir de los cuales se calculan distancias interplanares e índices de Miller que nos ayudan a identificar la estructura cristalografica del material, comparando los resultados con bases de datos establecidas.

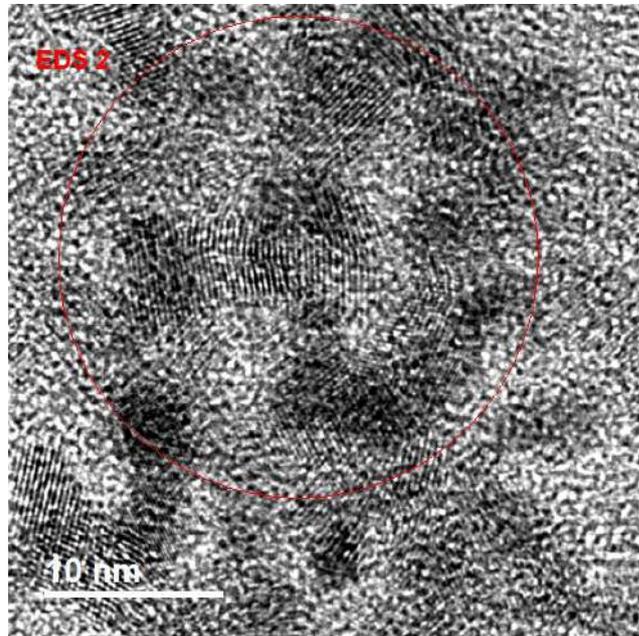


Figura 4.30: En esta micrografía HR-TEM, podemos observar las regiones del material cristalizado con una escala de referencencia 10nm y la cual nos permite verificar que la escala de las partículas es menor a los 10nm y la cristalinidad de las nanopartículas.

4 Resultados

En la siguiente micrografía mostrada en la figura 4.2.2 donde se presenta una escala de referencia de 10nm también podemos observar material cristalizado con tamaños menores o iguales a los 10nm y fue posible medir una de las nanopartículas la cual resultó un tamaño de $7,57\text{nm}$ y que se muestra en la imagen.

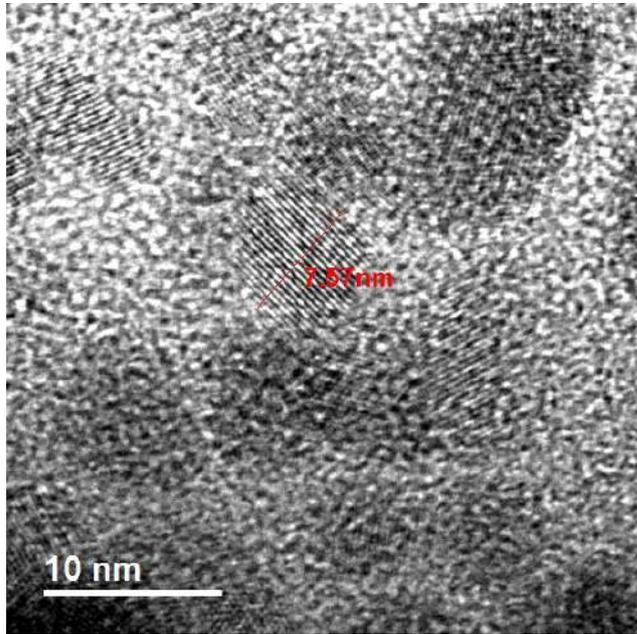


Figura 4.31: En esta figura se muestra un micrografía HR TEM con una escala de referencia de nanopartículas menores a 10nm donde podemos observar.

4 Resultados

En la figura **4.32** se presentan un patrón de difracción obtenido mediante el trabajo de procesamiento de imágenes y a partir de la micrografía presentada en la figura X

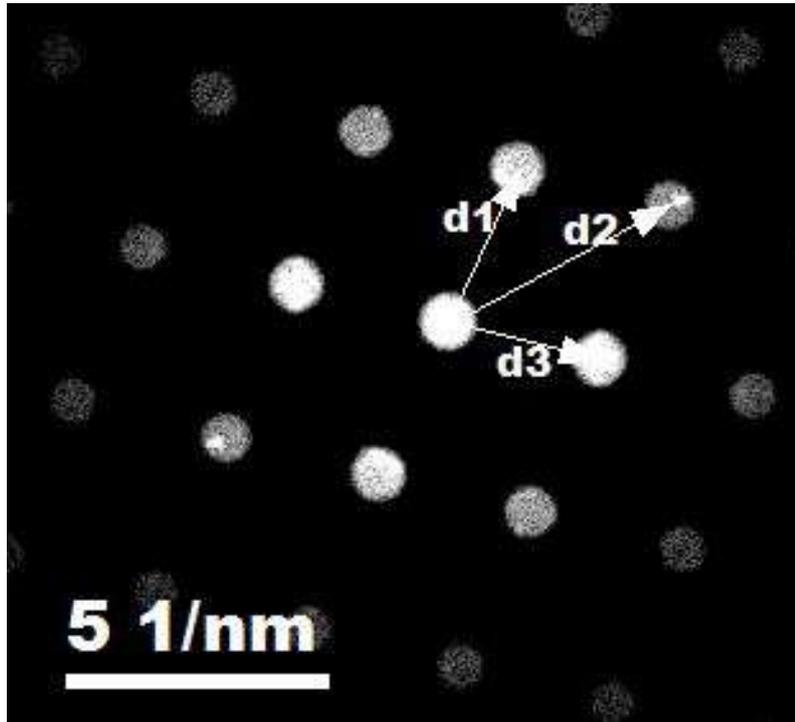


Figura 4.32: En esta figura se muestran las distancias interplanares. $d_1 = 3,26277 \frac{1}{nm}$, $d_2 = 4,74383 \frac{1}{nm}$ y $d_3 = 2,92738 \frac{1}{nm}$

4 Resultados

En la gráfica **4.33** podemos observar un patrón de difracción con una escala de referencia de $5 \frac{1}{nm}$, el cual fue obtenido a partir del procesamiento de imágenes, en lo cual nos apoyamos en un software conocido como Gatan.

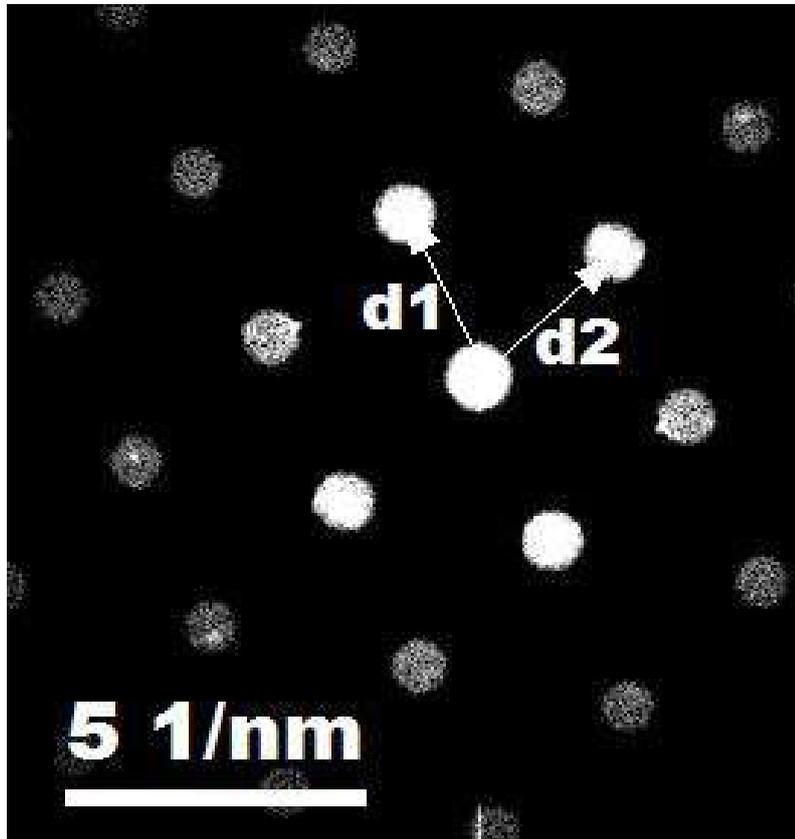


Figura 4.33: En la figura se muestran los inversos de las distancias interplanares. $d_1 = 2,8858 \frac{1}{nm}$ y $d_2 = 3,01379 \frac{1}{nm}$

4 Resultados

4.2.3. Caracterización EDS

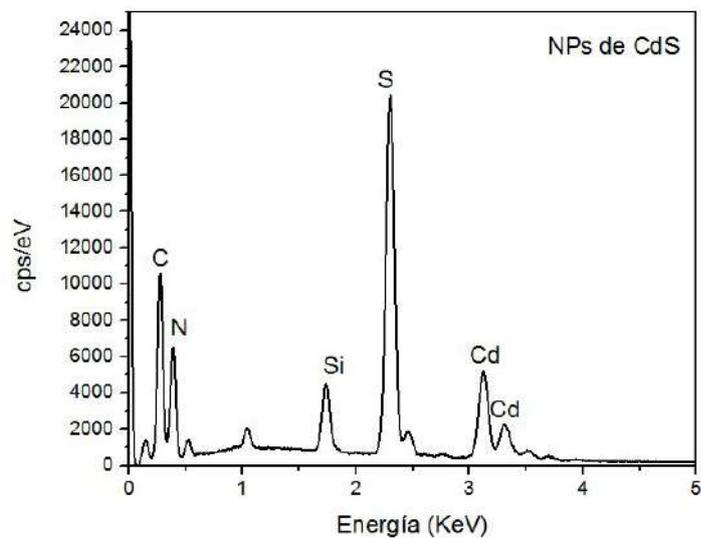


Figura 4.34: EDS obtenido de la muestra coloidal con la que se elaboró las películas.

4 Resultados

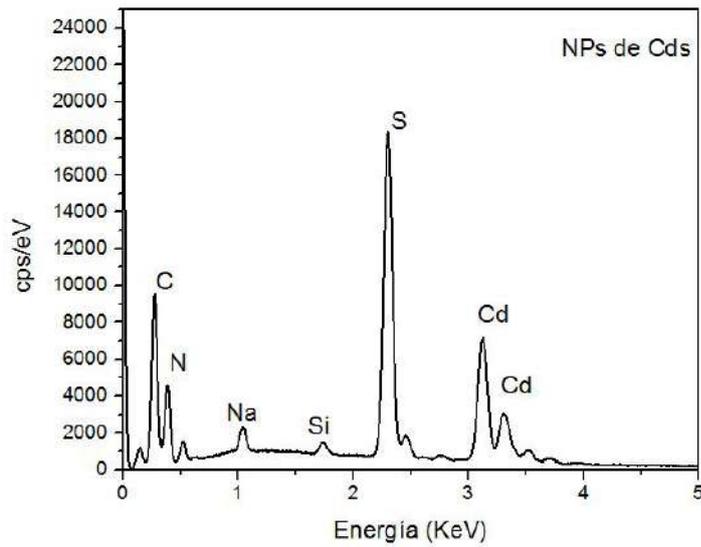


Figura 4.35: EDS obtenido de la muestra coloidal con la que se elaboró las películas

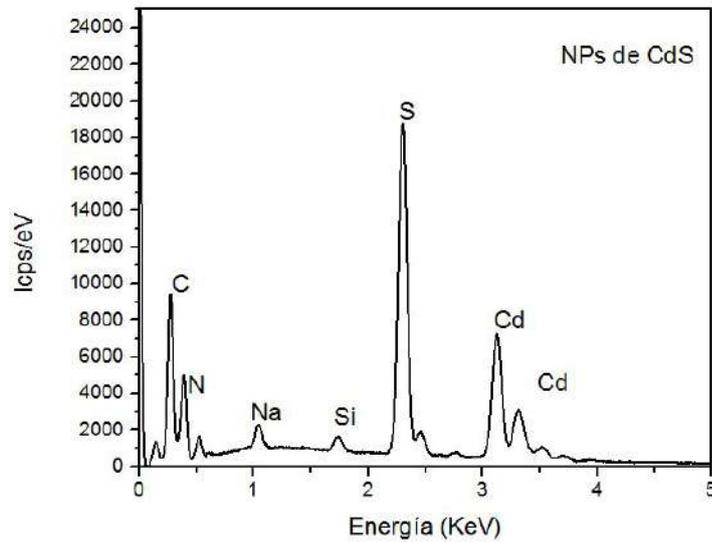


Figura 4.36: EDS obtenido de la muestra coloidal con la que se elaboró las películas.

4 Resultados

Conclusiones y perspectivas

En el presente trabajo de tesis se fabricaron películas delgadas de CdS y CdS:Ag sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica de deposición por baño químico. Las películas se caracterizaron utilizando XRD, UV-Vis, SEM, RAMAN y EDS. Se dopó una de las películas de sulfuro de cadmio con nanopartículas de plata mediante un baño químico, con el objetivo de hacer comparación entre las mismas y su contraparte sin dopar.

Se logró adherir o implantar una placa de partículas de plata sobre una película delgada de Sulfuro de Cadmio por un proceso de inmersión en una solución de plata coloidal. No hubo cambio sensible en la brecha de energías prohibidas de ambos materiales, la película dopada y la no dopada. Aplicando la caracterización RAMAN se observó una amplificación muy intensa en la correspondiente a la frecuencia longitudinal óptica para el Sulfuro de Cadmio dopado con Plata en 295cm^{-1} .

Con La microscopia electrónica de barrido (SEM) se observaron cúmulos de plata sobre un fondo de Sulfuro de Cadmio. Se piensa que la transmisión se vio afectada por efecto reflejantes, dado que la transmisión fue mayor en la película no dopada en un rango de 500nm y 800nm . En la caracterización EDS se confirmó la presencia de Plata en las películas dopadas y ver cuál es su proporción. En

5 Conclusiones y perspectivas

la caracterización XRD se observó un pico en $2\theta = 27$. Las películas dopadas mostraron una mayor absorción de radiación electromagnética en el rango del visible, el cual es al que se encuentran expuestas normalmente al formar parte de un dispositivo de celda fotovoltaica. Se analizó el efecto de la presencia de una impureza, nanopartículas de plata, que como se vio en el apartado correspondiente a la caracterización EDS fue de aproximadamente 2% – 3% en proporción atómica.

Como perspectiva se piensa en la opción de someter a las películas dopadas de Plata a un tratamiento en el que se busca hacer el dopaje no tan superficial, introducirlas en un aparato llamada mufla que es una cámara cerrada construida con materiales refractarios. Se compone de una puerta por la que se accede al interior de la cámara de cocción, en la que existe un pequeño orificio de observación. Se planteará la caracterización de las películas dopadas más profundamente.

5 Conclusiones y perspectivas

Bibliografía

[WEB, a] https://www.cio.mx/microscopia_SEM.php. Consultado el 11 de septiembre del 2018.

[WEB, b] https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/HH-XRF/Misc/Periodic_Table_and_X-ray_Energies.pdf. Consultado el 1 de septiembre del 2018.

[WEB, c] Absorption and transmission of light and the beer-lambert law. <https://www.physics.uoguelph.ca/~garrettp/teaching/PHY-1070/lecture-21.pdf>. Consultado el 18 de Julio del 2018.

[WEB, d] Electricity- conductors, insulators and semiconductors. <https://www.britannica.com/science/electricity/Conductors-insulators-and-semiconductors#ref307144>. Consultado el 18 de Julio del 2018.

[WEB, e] Espectroscopia ultravioleta-visible. <http://ocw.uc3m.es/ingenieria-quimica/quimica-ii/practicas-1/PR-F-Anexos.pdf>. Consultado el 18 de Julio del 2018.

Bibliografía

- [WEB, 2018] (2018). "what raman spectroscopy is? ". <https://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html>. Consultado el 15 de Julio del 2018.
- [Ahire et al., 2007] Ahire, R. R., Sagade, A. A., Deshpande, N. G., Chavhan, S. D., Sharma, R., and Singh, F. (2007). Engineering of nanocrystalline cadmium sulfide thin films by using swift heavy ions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(16):4850.
- [Dzhafarov et al., 1999] Dzhafarov, T. D., Serin, M., Ören, D., Süngü, B., and Sadigov, M. S. (1999). The effect of ag photodiffusion on characteristics of ag-cds diode structures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 32(5):L5.
- [Hariech et al., 2018] Hariech, S., Aida, M. S., Bougdira, J., Belmahi, M., Medjahdi, G., Genève, D., Attaf, N., and Rinnert, H. (2018). Cadmium sulfide thin films growth by chemical bath deposition. *Journal of Semiconductors*, 39(3):034004.
- [Pinochet and Tarrach, 2001] Pinochet, J. and Tarrach, G. (2001). Los semiconductores y sus aplicaciones. *Pontificia Universidad Católica de Chile*.
- [Singh et al., 2017] Singh, B., Singh, J., Kaur, R., Moudgila, R. K., and Tripathi, S. K. (2017). Quantitative measurement of transport properties: Ag-doped nanocrystalline cds thin films. *RSC advances*, 7:53951.
- [Trajić et al., 2014] Trajić, J., Gilić, M., Romčević, N., Romčević, M., Stanišić, G., Lazarević, Z., Joksimović, D., and Yahia, I. S. (2014). Far-infrared investigations of the surface modes in cds thin films. *Physica Scripta*, 2014(T162):014031.
- [Woodford, 2018] Woodford, C. (2018). "how do electron microscopes work?". <https://www.explainthatstuff.com/electronmicroscopes.html>. Consultado el 1 de Julio del 2018.

Bibliografia