

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



“Implantacion de plata por inmersión en películas
semiconductoras de sulfuro de cadmio obtenidas
por baño químico”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Licenciado en Física

PRESENTA

Yakxín Aarón Gutiérrez Moya

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Santos Jesús Castillo
Dra. Josefina Alvarado Rivera

Hermosillo, Sonora. 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

Agradecimiento

Requirio, dedicación y esfuerzo culminar este trabajo sin embargo, todo lo que ha sucedido en este recorrido me ha enseñado mucho. La tesis significa una etapa más de mi vida academica culminada pero representa más que sólo lo que yo he vivido y sacrificado para culminarla.

Quisiera ser agradecido principalmente con mis padres que me dieron todo su apoyo desde el inicio de mi carrera hasta el final, aun que en ocasiones me desesperaban jamas dejaron de apoyarme.

A la persona que mas e de querer agradecerle es a mi profesora la Dra. Josefina Alvarado quien a pesar de mi lento trabajo de redacción y mis dificultades para esta, ella jamas se vio molesta con migo ni mostró desesperación, yo si me desesperaba mucho conmigo mismo, pero ella siempre me dio el animo para seguir avanzando. Realmente le estoy muy agradecido por ello. Al Dr. Santos Castillo le doy las gracias por aceptarme y darme un trabajo de titulación para presentar y me apoyo en todo lo que al desarrollo de este trabajo respecta.

Le estoy Muy agradecido a mi alma mater, por haber formado parte de esta etapa que me formo academicamente y me permitió desarrollarme en la escuela de ciencias físicas.

Así pues un agradecimiento para todos aquellos que estuvieron ahí incondicionalmente para decirme "que no tienes una tesis que redactar", si Suky, estoy hablando de ti, quien considero, has sido una de las amistades que mas ayuda me brindo durante estos últimos pasos hacia el final de mi trabajo de titulación, agradezco mucho todo ese apoyo que siempre me diste.

Introducción

En la actualidad la alta demanda de energía eléctrica, a llevado a la búsqueda de nuevas fuentes de generación de esta. Puesto que los generadores que utilizan combustibles fosiles suelen ser contaminantes y estos combustibles se están agotando, no se pueden tomar como plan a largo plazo. Mientras los generadores nucleares pueden ser mejores y proveer de grandes cantidades de energía, por mas medidas de seguridad que se coloquen, aun esta la posibilidad de que ocurra una catástrofe y estas suelen ser muy contaminantes.

Por esta razón la ciencia y la tecnología, se encuentran en busca de nuevas formas de obtención de este tan necesario recurso por métodos mas amigables con el medio ambiente, que fueran eficientes y escalables. Las celdas solares han sido foco de de progreso en este campo, por esta razon nuevas formas de producción económicas de los materiales utilizados para estas son investigada actualmente.

Las celdas solares son dispositivos que producen electricidad al incidir luz generalmente solar, sobre su superficie. Gran parte de las celdas solare modernas se conforman mediante una unión semiconductor p-n donde los electrones y huecos se difunden a través del semiconductor a dicha, en donde el campo eléctrico existente los desplaza a la región donde estos electrones y huecos son portadores de carga mayoritarios. Este fenómeno de producción de voltaje y corriente se le conoce como efecto fotovoltaico.

La propiedad de estos materiales semiconductores y su calidad juegan un rol muy importante en la eficiencia de las celdas solares basadas en tecnología de películas delgadas. Entre los semiconductores del tipo n utilizados como material ventana en celdas solares de películas delgadas, se encuentra el sulfuro de cadmio (CdS) siendo una de las parejas de heterounión mas prometedora debido a sus propiedades. El CdS es un semiconductor de tipo n con una banda prohibida directa de 2.42eV y absorción en la región del visible del espectro electromagnético. Las peliculas de CdS pueden ser obtenidas mediante diversas técnicas, tales como: evaporación térmica, Erosión catódica, Ablación por lacer, depósito por baño químico, entre otras. El depósito por baño químico (DBQ) es ampliamente utilizada para depositar películas delgadas, puesto a que es una técnica sencilla, económica, escalable y confiable.

En el presente trabajo se utiliza la tecnica de DBQ, para la elaboración de películas delgadas de CdS sobre un sustrato de vidrio, donde el proceso de tratamiento

térmico se realizó a 70°C. Posteriormente se colocan estas películas en una solución, de plata coloidal (comercial) en disolución con agua deionizada, para la implantación de plata sobre la película de CdS y se dejan inmersas en esta por tiempos de 0, 15, 30 y 60 minutos. El proceso realizado para la síntesis de películas de CdS con plata implantada fue realizado de esta manera con fin que fuese sencillo y económico. Finalmente las películas se caracterizaron por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos x (DRX), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos x (XPS) y espectroscopia de UV-Visible.

Índice general

Agradecimiento	III
Introducción	IV
Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	X
1. Marco Teórico	1
1.1. Semiconductores	1
1.2. Tipos de semiconductores	3
1.2.1. Semiconductores tipo p	3
1.2.2. Semiconductores tipo n	4
1.3. Sulfuro de Cadmio	4
1.3.1. Aplicaciones del CdS	5
1.4. Métodos de síntesis	5
1.4.1. Deposito por baño químico (DBQ)	5
1.4.2. Dopaje de películas de CdS con otros cationes	6
1.5. Métodos de dopaje	7
1.5.1. Dopaje con Ag	9
2. Sección Experimental	11
2.1. Materiales	11
2.2. Síntesis por baño químico	11
2.2.1. Intercambio iónico de Cd-Ag	12
2.3. Caracterización	12
2.3.1. UV visible.	12
2.3.2. Difracción de rayos x (DRX)	14
2.3.3. Espectroscopía Raman	16
2.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	17
2.3.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS)	18
3. Resultados	22
3.1. Microscopía electrónica de barrido	22
3.2. Difracción de rayos X	31

3.3. Espectroscopia Raman	34
3.4. Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X	35
3.5. Absorción óptica	38
3.5.1. Calculo de la brecha de energía	40
4. Conclusiones	45
Bibliografía	46

Índice de figuras

1.1. Gráfica de bandas de energía en función de la distancia interatómica. [25]	2
1.2. Diagrama de DBQ, a) termómetro, b) sustrato, c) baño químico, e) soporte y f) placa térmica	6
1.3. Diagrama del equipo de ablación por láser (KrF en este caso)[11]	9
2.1. Espectro Uv-Visible.[26]	13
2.2. Procesos que sufre un az de luz al incidir sobre una muestra, luz refractada, luz reflejada, luz transmitida y luz absorbida.	14
2.3. Espectro general XPS de superficie. [23]	20
3.1. Comparativo morfológico de trabajo a una escala de 100nm de las superficies de las películas delgadas de CdS: a) CdS-p, b) CdS:Ag-15, c) CdS:Ag-30 y d) CdS:Ag-60	23
3.2. Comparativo morfológico a una escala de trabajo de 400nm de las superficies de las películas delgadas de CdS: a) CdS-p, b) CdS:Ag-15, c) CdS:Ag-30 y d) CdS:Ag-60	24
3.3. Gráfica de composición EDS para la muestra de CdS-p.	25
3.4. Gráfica de composición EDS para la muestra de CdS:Ag 15min.	26
3.5. Gráfica de composición EDS para la muestra de CdS:Ag 30min.	27
3.6. Gráfica de composición EDS para la muestra de CdS:Ag 60min.	29
3.7. grafica de difracción de rayos x para las muestras CdS-p y CdS:Ag-60	32
3.8. Graficas de deconvolucion para DRX a) CdS-p y b) CdS:Ag-60	33
3.9. Gráfica Obtenida por la técnica de espectroscopia Raman para todas las muestras.	34
3.10. Gráfica de picos característicos de materiales realizada mediante XPS para todas las muestras.	35
3.11. Espectros de alta resolucion del doblete <i>Cd 3d</i> para todas las muestras.	36
3.12. Espectros de alta resolucion del <i>S 2p</i> para todas las muestras.	37
3.13. Espectros de alta resolucion del doblete <i>Ag 3d</i> para todas las muestras.	38
3.14. Gráfica de absorbancia para todas muestras.	39
3.15. Gráfica de Transmitancia para todas las muestras.	40
3.16. CdS-p, ajuste lineal para la obtención de energía de banda prohibida directa.	41

3.17. CdS:Ag-15, proceso de Tauc y ajuste lineal para la obtención de energía de banda prohibida directa.	42
3.18. CdS:Ag-30, proceso de Tauc y ajuste lineal para la obtención de energía de banda prohibida directa.	43
3.19. CdS:Ag-60, proceso de Tauc y ajuste lineal para la obtención de energía de banda prohibida directa.	44

Índice de tablas

3.1. Porcentaje en masa y atómico de la muestra CdS-p	25
3.2. Porcentaje en masa y atómico de la muestra CdS:Ag-15	27
3.3. Porcentaje en masa y atómico de la muestra CdS:Ag-30	28
3.4. Porcentaje en masa y atómico de la muestra CdS:Ag-60	30
3.5. Tabla comparativa del porcentaje atómico de las muestras	31
3.6. Asignación de Picos de las gráficas de XPS para cada muestra.	38

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. Semiconductores

Los semiconductores son materiales que tienen conductividades eléctricas intermedias entre metales y aislantes. Tienden a clasificarse en aquellos materiales que poseen una brecha de energía bien definida entre las bandas de valencia y conducción. Es decir, donde poseen la banda de valencia completamente llena y la banda de conducción completamente vacía a temperatura de cero Kelvin. Para que los electrones de la banda de valencia pasen hacia la banda de conducción se necesita que se les suministre energía, esta puede ser en forma de calor o mediante la incidencia de luz sobre el material, solo por mencionar algunas.

Estructura de Bandas

Para estudiar las propiedades de conducción de los semiconductores se utiliza el modelo de bandas de energía, basado en la aglomeración de los diferentes niveles de energía de los orbitales atómicos. Se forman tres tipos de bandas:

- Bandas de Electrones de Valencia (BV)
- Banda de Electrones de Conducción (BC)
- Banda Prohibida (BP)

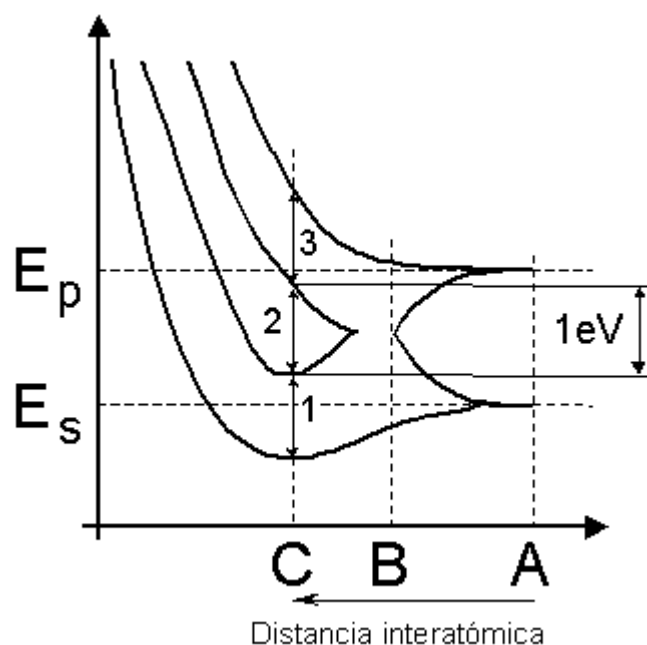


Figura 1.1: Gráfica de bandas de energía en función de la distancia interatómica.

[25]

La distancia que define la periodicidad de una red cristalina, determina el grado de interacción entre los electrones de los orbitales externos (valencia); de modo que las Bandas de Conducción y de Valencia pueden adoptar diferentes configuraciones, dependiendo si quedan separadas por una banda prohibida, o si resultan solapadas, así como por el grado de ocupación de los orbitales contenidos en cada capa. Tomando en cuenta esto, si la distancia de cristalización se correspondiera con C (ver figura 1.1) las bandas de conducción y de valencia quedarían separadas por una banda prohibida de energía E_g (energía de banda prohibida). Estos materiales no son conductores de modo espontáneo. Si el valor de E_g supera los 2 eV, el material tiende a ser aislante, ya que resulta difícil conseguir que algún electrón de la Banda de Valencia salte a la Banda de Conducción para que facilite el movimiento de carga.

Si la Banda de Conducción y la Banda de Valencia quedan separadas por distancias energéticas de alrededor de 1 eV, como es el caso del Si. Algunos estados en la Banda de Conducción pueden ser ocupados por electrones que hayan saltado desde la Banda de Valencia (esto significa que se han salido de su posición de enlace habitual, o que han roto el enlace). En este caso el material será débilmente conductor, pero sólo a partir de una cierta temperatura, ya que a $0^\circ K$ el material será totalmente aislante. A este tipo de materiales se le denomina Semiconductores.

Si la distancia de cristalización corresponde al caso B (ver figura 1.1) da lugar a un solapamiento de la Banda de Conducción y la de Valencia, y en este caso los

electrones pueden moverse con total libertad, pues romper un enlace para conducir requiere muy poca energía, y a temperaturas fuera de los $0^{\circ}K$ esto sucede de forma natural. Este material es de tipo Conductor. Es posible para un conductor, que las bandas de conducción y de valencia se hallen separadas, pero la Banda de Conducción tenga parte de sus estados ocupados.

1.2. Tipos de semiconductores

Intrínsecos

Son aquellos materiales que presentan una conductividad nula a bajas temperaturas, pero que pueden ser débilmente conductores a temperatura ambiente, debido a que la anchura de la banda prohibida no es elevada, lo que hace que la resistividad del material, sea alta mas no infinita. Algunos de los semiconductores intrínsecos más conocidos son el Silicio (Si), el Germanio (Ge), o el Arseniuro de Galio (AsGa).

En este tipo de semiconductor existe un equilibrio entre el número de electrones libres (n) y el número de huecos libres (p) . Aunque a la temperatura de cero absoluto, la banda de valencia de los semiconductores está totalmente ocupada por electrones, y la banda de conducción permanece vacía, a temperaturas superiores a cero, un cierto número de electrones se excita y pasan a la banda de conducción.

Semiconductores Extrínsecos

Son aquellos en que se ha introducido un elemento contaminante, llamado impureza, generalmente del grupo 13 o 15 de la tabla periódica, que cambia drásticamente las propiedades de conducción del material intrínseco, reduciendo enormemente la resistividad del mismo. Se distinguen dos tipos de semiconductores extrínsecos:

- Tipo p ($n < p$)
- Tipo n ($n > p$)

1.2.1. Semiconductores tipo p

Si el material contaminante es del grupo 13 (B, Al, Ga, In), los átomos de dicho material completan solamente tres enlaces covalentes, quedando un enlace covalente incompleto. Este enlace que puede ser completado por un electrón de un orbital vecino de un átomo de Si con una pequeña aportación de energía del entorno, generando así un hueco. La consecuencia de impurificar con este tipo de materiales, llamados aceptores, es la aparición de un hueco por cada átomo de impureza introducido en el cristal. El semiconductor tiene entonces un exceso de huecos ($n < p$), siendo así un semiconductor de tipo p.

1.2.2. Semiconductores tipo n

Si la impureza es del grupo 15 (P, As, Sb) se completarían los cuatro enlaces covalentes con los cuatro átomos vecinos de Si, sobrando un electrón débilmente ligado, que podría pasar a la banda de conducción. Este tipo de material recibe el nombre de donador y al existir un exceso de electrones ($n > p$) el semiconductor es del tipo n.

1.3. Sulfuro de Cadmio

El sulfuro de cadmio, CdS, es un compuesto semiconductor del grupo 12-16 de la tabla periódica, algunas de las causas de su popularidad son que su energía de brecha prohibida (E_g) corresponde con la región visible del espectro electromagnético, su alto coeficiente de absorción con un tipo directo de transiciones permitidas y su alta fotosensibilidad, por lo que ha sido considerado el más prometedor en el campo de conversión de energía fotovoltaica. Una de sus propiedades, muy importante para este trabajo, es su insolubilidad en agua, ya que presenta una constante del producto de solubilidad (K_{ps}) de 2×10^{-28} , lo que define el estado de equilibrio para su solubilidad en agua. Así, la precipitación del CdS ocurrirá cuando el producto iónico del Cd^{+2} y S^{-2} exceda el valor de su K_{ps} y como su valor es muy pequeño el depósito del material será posible incluso a muy bajas concentraciones de los iones reactivos. Obviamente, esto es muy importante para la síntesis de este material mediante DBQ debido a que el depósito se da en una solución acuosa.

Fue en 1969 cuando E. Andirovich y colaboradores[1] publicaron por primera vez la fabricación de una heterounión del tipo CdS/CdTe con una eficiencia de conversión del 1 % depositada sobre vidrio conductor con una capa de SnO_2 . Hasta 1992 Bonnet y Rabenhorst[2] reportaron la misma estructura con una eficiencia del 5 % depositada por transporte de vapor a temperaturas altas sobre sustratos de Molibdeno.

En mayo de 1993 se dio un gran avance para celdas solares de películas delgadas (CSPD) de CdS/CdTe reportado por el grupo de C. Ferekides y colaboradores[3] de la Universidad del Sur de Florida, quienes fabricaron una CSPD de CdS/CdTe con una eficiencia de conversión del 15.8 %. La que hasta este momento posee la eficiencia record a nivel mundial para este tipo de heterounión. En este trabajo el CdS fue crecido por deposición por baño químico (DBQ) y el CdTe por CSVT, en sustratos de vidrio cubiertos con SnO_2 depositadas por deposición de vapor químico (CVD). En 1996 un grupo del NREL informa en el 26th IEEE Photovoltaic Especial Conference, la eficiencia de conversión más alta reportada hasta la fecha en CS de películas delgadas 17.7 %, obtenida en celdas tipo $CdS/CuInGaSe_2$ depositadas por PVD. En el 2001 X. Wu y colaboradores[4] de la Nacional Renewable Energy Laboratory (NREL) USA, reportan en la 17^a Conferencia de Energía Solar Fotovoltaica, la

obtención de CS del tipo CTO/ZTO/CdS/CdTe con una eficiencia de conversión del 16.5 %.

1.3.1. Aplicaciones del CdS

Se comercializa como punto cuántico (por su nanoestructura semiconductor) y se utiliza en optoelectrónica (diodos laser, lectores de CD, códigos de barras, pantallas de televisor, monitores, etc), biomedicina (análisis), en semiconductores, fotoconductores, placas solares, fotomultiplicadores, detectores de radiación entre otros.

También se utiliza como pigmento amarillo en la industria de la cerámica, plástico, jabones, caucho, papel, vidrio, tintas de impresión, textiles y fuegos artificiales.

1.4. Métodos de síntesis

Compuestos de películas delgadas son depositados en sustratos por diferentes técnicas de fabricación, baño químico (DBQ), deposición de vapor químico (DVQ), evaporación térmica, evaporación asistida por haz de iones, spin on glass y evaporación catódica son algunas de las técnicas usadas para esta tarea. De las técnicas mencionadas se hará énfasis en el depósito por baño químico, método empleado en el desarrollo de este trabajo.

1.4.1. Deposito por baño químico (DBQ)

En esta técnica, se parte de una solución acuosa de sales de los elementos de compuesto que se desea obtener. El sustrato es sumergido en esta solución y a la vez la solución es sometida a calentamiento constante por un tiempo determinado, siendo estos los parámetros de depósito que influyen las propiedades de la película, juntos con las concentraciones de elementos en la solución. En las regiones cercanas a la superficie del sustrato, ocurren las reacciones químicas que conducen a la formación de partículas pequeñas del producto insoluble deseado que se depositarán sobre el sustrato, conformando así, la película. En la figura 1.1, se muestra una representación esquemática de un experimento de baño químico.

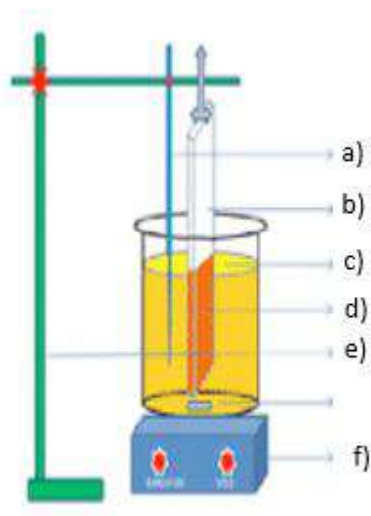


Figura 1.2: Diagrama de DBQ, a) termómetro, b) sustrato, c) baño químico, e) soporte y f) placa térmica

Como se ha mencionado, los compuestos que pueden ser depositados deben ser relativamente insolubles en agua, químicamente estables en la solución y presentar una precipitación simple en una reacción iónica. Los elementos que forman esta solución serían, un compuesto que aporte los iones metálicos, un agente complejante y uno que proporcione iones OH^- para regular el pH. Dado que al ser productos insolubles, si las reacciones ocurren rápidamente solo se obtendrán grandes aglomerados de partículas. Para evitar esta situación, se recurre al uso de un compuesto que hará la función de solvatar al ion metálico, controlando así las velocidades de reacción y la formación de la película sobre el sustrato.

1.4.2. Dopaje de películas de CdS con otros cationes

Comúnmente las películas delgadas de CdS son impurificadas o dopadas con algún otro ion con la finalidad de optimizar su capacidad de absorción, aumentando con esto la cantidad de portadores de carga o huecos según sea el caso. Los elementos utilizados con este fin suelen ubicarse dentro de los grupos 2-16 de la tabla periódica, donde se localizan los alcalinotérreos, metales de transición y grupo principal.

Estos dopajes hacen que la película delgada pueda mejorar sus propiedades de semiconductor tipo n, o modificarlas para convertirlo en semiconductor tipo p, esto dependiendo de las características que adquiera después del dopaje. Los cationes más utilizados para el dopaje de CdS suelen ser Zn (Zinc) dando un material tipo p, Cu (cobre) material tipo p, entre otros.

Las películas de sulfuro de cadmio son comúnmente dopadas con cobre y Zinc, entre algunos otros elementos, y de esta forma obtener materiales tipo $M_xCd_{1-x}S$, ya sea tipo p o n según sea la ionización que adquiera el cadmio al final de esta. Comúnmente estos dopantes suelen ser materiales que se encuentran entre los grupos 2-16 de la tabla periodica cobre (Cu), plata (Ag), Manganeseo (Mn), entre otros con estado de oxidación 1+, también se suele combinar con compuestos en intersticios de la celda de CdS tales como el ZnO , ZnS . Esto con la finalidad de disminuir la energía de la banda prohibida.

1.5. Métodos de dopaje

En esta sección se mencionarán aquellos métodos comúnmente empleados para la síntesis e impurificación de películas delgadas de CdS. El método de dopaje se refiere entonces, a cómo se consiguió introducir al elemento dopante en la estructura de la película delgada de CdS, y para lo existen diversos equipos y métodos que se describirán a continuación.

Evaporación

Este método radica en llevar a cabo la ebullición o sublimación del material deseado, al que se denomina fuente. Esta etapa puede llevarse a cabo de dos formas: evaporar un óxido (como por ejemplo SnO_2 , In_2O_3 , Cd_2SnO_4), o evaporar un material en presencia de oxígeno obteniéndose láminas deficientes de oxígeno en el caso de partículas de óxido. El vapor producido se hace llegar hasta nuestro objetivo (sustrato) generando una condensación del vapor, y por tanto, solidificando una película sobre nuestro sustrato. De este precede una variante llamada Evaporación Reactiva la cual radica en una reacción química entre los constituyentes evaporados y el gas que se encuentra en la atmósfera de la cámara (gas reactivo), depositándose a una baja velocidad. Se acostumbra activar la reacción mencionada térmicamente o por medio de radiación ultravioleta y bombardeo electrónico o iónico.

Crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE)

Este tipo de depósito se realiza mediante el bombardeo de haces moleculares sobre un sustrato monocristalino que es mantenido a una temperatura constante. Las moléculas o átomos de los haces son generados mediante la sublimación o evaporación de fuentes puras sólidas o líquidas, respectivamente.

En esta síntesis existen tres procesos implicados:

- El primero compete a la absorción sobre el sustrato de las moléculas o átomos existentes en la atmósfera residual correspondiente a la cámara de crecimiento. Es sustancial tener en cuenta que un aumento en la temperatura del sistema

podría causar la desorción de los gases adsorbidos sobre las paredes del sistema, y por ende elevar la contaminación (esto es la base del dopaje residual de las capas). Este inoportuno es prevenido mediante el uso de criopaneles colocados en las paredes de la cámara.

- El segundo es correspondiente a la interacción entre el material evaporado con las moléculas o átomos presentes en la cámara de crecimiento a una presión establecida. Esta interacción puede llevar a reacciones químicas entre los materiales evaporados y el ambiente, las cuales podrían alterar la calidad del material obtenido.
- El tercer y último proceso compete al mecanismo de crecimiento.

Los sistemas empleados en esta técnica pueden ser de dos tipos, fijos o extensibles, según se atienda a la posibilidad de ampliación en tamaño, existiendo la necesidad de movimiento entre las distintas partes del equipo por medio de rieles.

Erosión catódica (Sputtering)

De igual manera que un sólido o líquido se calienta a una temperatura suficiente para dar la energía necesaria logrando el desprendimiento individual de partículas de la superficie mediante agitación térmica e induciendo la salida de los átomos superficiales (evaporación), si un sólido o líquido es bombardeado con partículas atómicas altamente energéticas (normalmente iones generados mediante el impacto de electrones energéticos con los átomos de gas en la atmósfera, plasma), es posible que consigan la energía suficiente mediante las colisiones para escapar de la superficie. Este proceso es conocido como erosión catódica o "Sputtering". Análogo al proceso de evaporación, mediante "sputtering" también es posible recubrir superficies.

Ablación por láser

Esta técnica de deposición se caracteriza por la irradiación por láser de alta intensidad de un blanco sólido de un material ionizado. El haz de láser suele ser de una longitud de onda concordante a la radiación ultravioleta (siendo el que más se utiliza el de KrF (248nm) debido a su pulso láser de salida de alta energía). La ablación del material se lleva a cabo siempre en dirección perpendicular a la superficie del blanco cualquiera que sea la dirección del láser y la composición del plasma generado. A pesar de las escasas limitaciones de la técnica, como pueden ser

la aglomeración de partículas en la superficie de la lámina o la irregularidad de los grosores obtenidos, ofrece ventajas que la vuelven muy factible:

- la composición de la película es muy parecida a la del objetivo empleado en el proceso.

- baja temperatura de cristalización (en consecuencia de la alta energía de excitación de los fotofragmentos presentes en el plasma producido por láser).
- alta velocidad de deposición.

Es focalizar el haz de láser en dirección a la lente de graduación ultravioleta y entra en el sistema a través de un orificio de cuarzo. Al incidir el haz sobre el blanco lo hace con un ángulo determinado. Es posible variar la densidad de energía del haz incidente para con esto modificar el tamaño de la traza luminosa del láser. Utilizando un medidor de energía es posible controlar la estabilidad de la energía del haz entrante.

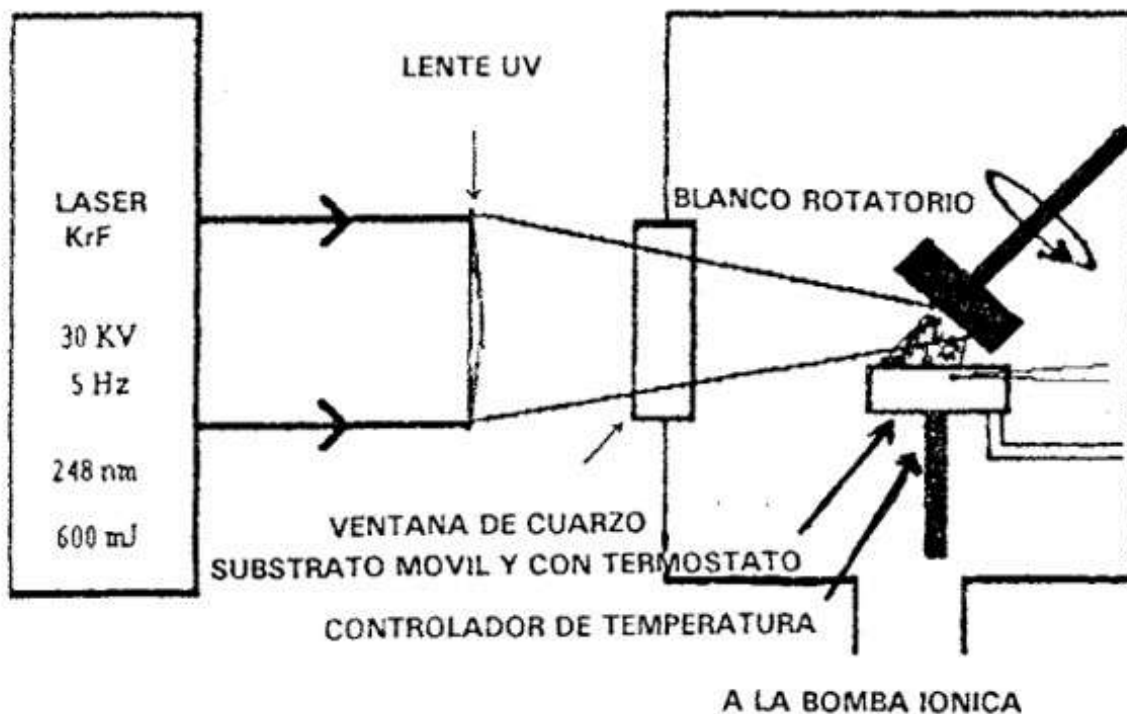


Figura 1.3: Diagrama del equipo de ablación por láser (KrF en este caso)[11]

1.5.1. Dopaje con Ag

En la literatura de películas delgadas de CdS a las cuales se les a dopado con Ag, específicamente en las elaboradas por método de sublimación en espacio cerrado (CSS por sus siglas en ingles) se reporta, un cambio en la morfología superficial del material, esto se debe a que aun cuando la plata se difunde dentro de las películas de CdS quedan residuos que se alojan en la superficie del mismo. Obteniendo con

esto una disminución en la respuesta resistiva en comparación con el CdS puro, esto sin afectar significativamente a la transparencia de las mismas. [20]

En algunas películas elaboradas por el método de evaporación térmica utilizando técnica de condensación en gas inerte (IGC por sus siglas en inglés). Se han observado características del material de CdS:Ag donde se ven una pequeña disminución en los portadores de carga para dopajes en porcentajes bajos (cercaos al 1 % de Ag) y un aumento para dopajes en porcentajes más altos (cercaos al 5 % de Ag) observando con esto que el tiempo de recombinación de los portadores de carga aumenta significativamente a un mayor porcentaje de dopaje. [21]

Esto le da a las películas de CdS:Ag una candidatura prometedora en dispositivos de recolección fotovoltaica y fotodetectores.

Capítulo 2

Sección Experimental

2.1. Materiales

Para la elaboración de películas delgadas de CdS, son necesarios los siguientes materiales:

- Sustrato de vidrio [Corning]
- Nitrato de Cadmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [0.1M].....10ml
- Citrato de Sodio $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ [0.5M]5ml
- KOH [0.3M]2.5ml
- Buffer [10 pH]2.5ml
- Tiourea $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ [0.5M]5ml
- H_2O [tridestilada]20ml

2.2. Síntesis por baño químico

Cada solución se mide por separado en vasos de precipitado de 10ml, el volumen de agua a usar se medirá en una probeta de 100ml. seguido de esto los precursores se mezclaron en el orden que aparece en la lista anterior en un vaso de precipitado de 100ml.

Inmediatamente después se colocan dentro del vaso dos sustratos de vidrio, evitando que queden empalmados uno sobre el otro ni pegados a las paredes del recipiente, dichos sustratos son previamente enjuagados con agua tridestilada.

A continuación, la solución se coloca en un baño caliente a una temperatura de 50°C durante tres horas.

Terminado este tiempo los sustratos se retiran con el debido cuidado y se enjuagan con agua tridestilada para eliminar residuos.

2.2.1. Intercambio iónico de Cd-Ag

Las nanopartículas de plata utilizadas, Proviene de la Plata coloidal comercial comúnmente utilizada para la desinfección de alimentos, la cual viene dispersa en una solución de agua bidestilada y gnetinas, con plata al 0.35 %.

Se colocan dos gotas ($2\text{gotas} \sim \frac{1}{10}\text{ml}$) de nanopartículas de plata en un vial de 50ml (previamente lavado), aforando con agua desionizada hasta los 20ml, a continuación se sumerge el sustrato de CdS dentro de la solución y se tapa el vial.

Pasado el tiempo pertinente (15, 30 y 60 minutos), durante este tiempo se llevara a cabo el intercambio, se extrae el sustrato del vial y se enjuaga con agua deionizada.

2.3. Caracterización

En este trabajo de tesis se utilizaron varias técnicas para el análisis y la caracterización de los sistemas realizados, dentro de esta sección nos tomamos el tiempo de explicar a grandes rasgos los aspectos generales de la técnica para el mejor entendimiento del análisis de resultados en el próximo capítulo.

2.3.1. UV visible.

La técnica de espectrofotometría UV-Vis consiste en un haz de luz dirigido perpendicularmente a la superficie de una muestra, donde se determina el porcentaje de radiación electromagnética transmitida en función de la longitud de onda (energía) de la misma, y con esta información se calculan propiedades ópticas (coeficiente de absorción, índice de refracción) y eléctricas (Ancho de banda prohibida) de la película delgada de la muestra.

El rango de longitudes de onda para el espectro UV-Visible se comprende desde 200 a 400 nm para UV y de 400 a más de 800 nm para el Visible. El coeficiente de absorción determina la intensidad de radiación absorbida en la muestra (junto con la concentración de ésta). El coeficiente de absorción depende de la naturaleza del material y de la longitud de onda de la radiación absorbida. Los materiales semiconductores tienen un borde de absorción en su coeficiente de absorción, debido a que una radiación con energía por debajo de la banda prohibida no tiene energía suficiente para excitar un electrón de la banda de valencia a la de conducción, como consecuencia esta radiación no es absorbida. El ancho de banda prohibida de un semiconductor se puede obtener por medio de esta técnica, a partir del porcentaje de Transmitancia óptica y el coeficiente de absorción de acuerdo con la ecuación:

$$\alpha^2 = -\frac{1}{d}[\ln(T)]^2 \simeq A(h\nu - E_g)^2$$

En donde α^2 es el coeficiente de absorción obtenido, d es el espesor de la película, T es el porcentaje de transmitancia obtenido, A es constante que depende del semiconductor, h es la constante de Plank ($4.135 \times 10^{-15} \text{eV} \cdot \text{s}$), y ν es la frecuencia que se relaciona directamente con la velocidad de la luz en el vacío y la longitud de onda que interviene en la medición ($\nu = c/\lambda$). Para obtener la energía de la brecha prohibida es necesario graficar el coeficiente de absorción en la ordenada contra $h\nu$ (energía), entonces la intersección de la tangente al borde de absorción con el eje de abscisas se obtiene una estimación de la energía de banda prohibida, de transición directa

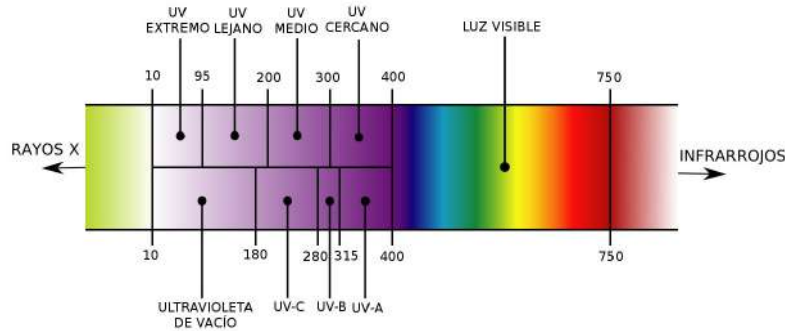


Figura 2.1: Espectro Uv-Visible.[26]

Ley de Lambert-Beer

Al hacer incidir un haz de luz con una intensidad P_λ contra una película delgada con superficie A , la cual tiene un grosor l y con una concentración de moléculas por unidad de volumen ($\#moleculas/cm^3$) K . El número de moléculas impactadas por el haz incidente de intensidad P_λ está dado por $KAdl$, el área efectiva de las partículas es de la forma $\xi KAdl$.

La probabilidad de que el haz de luz incidente sea absorbido o reflejado es de la forma:

$$\frac{dP_\lambda}{P_\lambda} = -\xi \frac{KAdl}{A}$$

dP_λ es el cambio en la intensidad del haz de luz a lo largo dl . Ahora pues integrando ambos lados de la ecuación anterior:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP_\lambda}{P_\lambda} = \int_0^l -\xi K dl$$

$$\ln(P) - \ln(P_0) = -\xi Kl$$

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\xi Kl$$

$$P = P_0 e^{-\xi kl} = P_0 e^{-\gamma l}$$

Donde el coeficiente $\gamma = \xi K$ el cual es llamado coeficiente de atenuación y es normalmente expresado en unidades de cm^{-1} . La intensidad de el haz de luz decae exponencialmente con el grosor de la muestra.

La transmitancia se define como:

$$T = \frac{P(\nu)}{P_0(\nu)}$$

Y la absorbancia es:

$$A = \log(T^{-1}) = \log\left(\frac{P_0(\nu)}{P(\nu)}\right) = \log\left(\frac{P_0(\nu)}{P_0(\nu)e^{-\gamma l}}\right)$$

$$A = \log(e^{\gamma l})$$

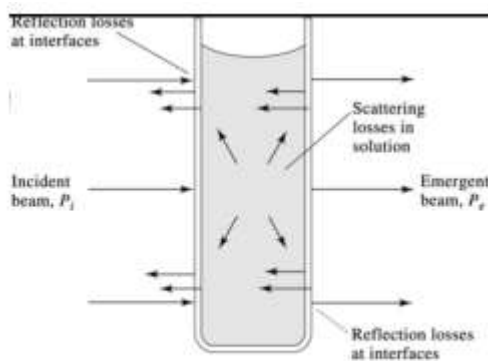


Figura 2.2: Procesos que sufre un haz de luz al incidir sobre una muestra, luz refractada, luz reflejada, luz transmitida y luz absorbida.

2.3.2. Difracción de rayos x (DRX)

Los rayos x son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos x es el angstrom (\AA), pero los usados en difracción tienen longitudes de onda

en el rango 0.5-2.5 Å, mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å.

Espectro continuo.

El espectro continuo de los rayos x se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos x.

Los rayos x emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad las cuales dependen del voltaje del tubo. La intensidad es cero hasta cierta longitud de onda, llamada λ_{lim} , aumenta rápidamente hasta un máximo y entonces decrece sin un límite abrupto en la parte de larga longitud de onda. Esta radiación se denomina radiación continua o blanca, ya que se compone por muchas longitudes de onda, en similitud con la luz blanca.

Espectro característico.

Se le llama espectro catacterístico cuando el voltaje de un tubo de rayos x supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda superpuestas sobre el espectro continuo. Dado que son picos estrechos y que la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan líneas características. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc en orden de λ creciente y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco.

Únicamente las líneas K son útiles en difracción, ya que las λ más largas son absorbidas con demasiada facilidad. Hay varias líneas en el conjunto K, pero solo las tres más intensas se observan en el trabajo de difracción habitual: son $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ y $K\beta_1$; para M_0 las λ son aproximadamente:

$$K\alpha_1 : 0.709\text{Å}$$

$$K\alpha_2 : 0.71\text{Å}$$

$$K\beta_1 : 0.632\text{Å}$$

Las líneas de rayos x características fueron sistematizadas por Moseley, este encontró que la longitud de onda de una línea particular descendía conforme el número atómico del emisor aumentaba. Encontró una relación lineal entre la raíz cuadrada de la frecuencia y el número atómico Z:

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma)$$

donde C y σ son constantes.

Mientras que el espectro continuo tiene su origen en la deceleración de los electrones que inciden sobre el blanco de un tubo de rayos x, el origen del espectro característico está en los átomos mismos del blanco. Para comprender este fenómeno es suficiente considerar un átomo como un núcleo central rodeado por electrones formando capas donde los términos K,L,M... corresponden al número cuántico principal $n = 1, 2, 3, \dots$. Si uno de los electrones que bombardean el blanco posee suficiente energía cinética puede arrancar un electrón de la capa K dejando el átomo en un estado excitado de alta energía. Uno de los electrones en niveles superiores cae inmediatamente en la vacante generada emitiendo energía en el proceso; la energía emitida tiene una λ definida, es de hecho radiación K.

2.3.3. Espectroscopía Raman

Técnica de espectrometría Raman es utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Esta técnica se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que comúnmente procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. El haz de luz interactúa con un modo vibracional, por lo que la energía de los fotones provenientes del láser se desplaza hacia arriba o hacia abajo. La luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador.

Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector.

El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes.

La dispersión Raman espontánea es generalmente muy débil y, como resultado, la principal dificultad de la espectrometría Raman es separar la luz débil dispersada inelásticamente de la luz intensa láser por dispersión de Rayleigh. Históricamente, los espectrómetros Raman utilizaban rejillas de difracción holográfica y múltiples etapas de dispersión para lograr un alto grado de rechazo láser. En el pasado, los detectores de elección para las configuraciones de dispersión Raman eran los fotomultiplicadores, lo que daba lugar a largos tiempos de adquisición. Sin embargo, la instrumentación moderna en casi todo el mundo emplea filtros de muesca o borde para rechazar el láser, así como espectrógrafos y detectores CCD.

Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarizabilidad molecular, o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional. La cantidad del desplazamiento de

polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman, siempre que el desplazamiento Raman sea igual al nivel vibracional que está involucrado.

2.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

A grandes rasgos, un microscopio electrónico de barrido, (SEM por sus siglas en inglés), funciona de la siguiente manera. En una cámara en forma de columna con alto vacío, tenemos un emisor de electrones, parecido a un filamento como el de las bombillas, una diferencia de potencial hace que los electrones del filamento se dirijan hacia el polo opuesto. Esto genera un haz de electrones cuyo voltaje podemos controlar. La energía de los electrones generados puede variar entre los 0,1 a 300 KeV. Habitualmente los voltajes (diferencias de potencial) varían entre los 1.000 V a los 30.000 Voltios.

El ánodo nos permite acelerar estos electrones y aumentar o reducir el poder penetrante de los mismos en la muestra. Incrementando el voltaje de los electrones conseguiremos reducir el diámetro del haz electrónico consiguiendo mejor resolución.

Además, dentro de esta columna al vacío se disponen diversos electroimanes, también ajustables, que permiten enfocar los electrones. Son las llamadas lentes magnéticas. Su función es la de orientar y concentrar el haz de electrones del filamento. En un SEM podemos enfocar, corregir astigmatismo (provoca imágenes distorsionadas, estiradas), aumentar la profundidad de campo, corregir aberraciones esféricas y cromáticas...

Las bobinas de barrido, mueven este haz para producir imagen, es decir, "barren" con el haz de electrones la superficie muestra para generar una imagen como la de televisión, hecha punto por punto y línea tras línea.

El haz de electrones sale de la última lente magnética para penetrar en la cámara de la muestra donde impacta sobre ella y genera diversos efectos y emisiones.

Electrones secundarios (ES). Cuando el haz de electrones primarios (muy energéticos) incide sobre la muestra se emiten electrones con energías inferiores a los 50 eV. Estos electrones, llamados secundarios (ES), tienen energías bajas (de 3 a 5 eV) y proceden de las capas electrónicas de los átomos de la muestra. Estos electrones son los que, con los detectores adecuados, nos ofrecen la imagen topográfica de la muestra. Los electrones "arrancados" del átomo dejan vacantes (vacíos) que se llenan con electrones de capas más externas. Esta transición emite energía en forma de rayos x con un valor característico del elemento en el que sucede este salto.

Electrones retrodispersados (ERD). Cuando el haz incide sobre la superficie de la muestra hay diversos electrones del mismo que "rebotan" (dispersión elástica) y escapan de la misma. Suelen tener una energía superior a los 50eV. Se producen muchos más ERD que ES, el doble o más (hasta 5 o 6 veces más). Veremos más adelante la importancia de estos electrones y su relación con el análisis topográfico de las muestras.

Electrones Auger. Son electrones emitidos como resultado del proceso de desexcitación (retorno al nivel energético más bajo) de otro electrón, sin emitir energía. Esta energía no emitida como rayos x o fluorescencia se utiliza para emitir otro electrón.

Electrones transmitidos. Estos electrones suelen salir para muestras muy delgadas. Los electrones del haz se transmiten a través de la muestra y lo que se recoge es la imagen de la interacción de los electrones. Esta técnica microscópica se llama microscopia electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés).

Rayos x característicos. Tal como hemos dicho antes, los fotones de rayos X (energía) desprendidos en la interacción de los ES son característicos de cada elemento. Por esta razón, si podemos detectarlos podremos saber qué elementos forman parte de nuestra muestra o mineral. Pero para ello necesitamos un detector especial. A esta técnica se la llama espectroscopía dispersiva de energía rayos x (EDS). La precisión de un espectro EDS se ve afectada por diversos factores, entre ellos el hecho de que muchos elementos químicos presentan cierta superposición de picos (energías de rayos x emitidos muy parecidas) y la naturaleza de la muestra. Los rayos x pueden ser generados por cualquier átomo en la muestra que esté cerca de la zona (área) analizada. Estos rayos x son emitidos en cualquier dirección, por lo que algunos no puedan escapar de la muestra. Esto depende de la energía de los rayos x emitidos y de la densidad del material que deben atravesar. En el caso de minerales, si las muestras no son planas, pulidas y uniformes los resultados pueden verse alterados. Por esta razón lo “ideal” sería trabajar sobre muestras pulidas y planas perpendiculares al haz electrónico.

Normalmente se utilizan patrones conocidos, como puede ser el cobalto, para establecer una referencia con la que comparar los rayos x emitidos por los elementos de la muestra. Como habitualmente las muestras minerales no son planas y homogéneas, los resultados de los análisis SEM-EDS suelen ser semi cuantitativos, o sea, no obtendremos resultados exactos y comparables, pero sí nos darán idea de proporciones y porcentajes entre los elementos de nuestra muestra.

Catodoluminiscencia (CL). Este efecto se presenta cuando el haz de electrones incide sobre la muestra y esta emite luz visible. Sólo se produce cuando la estructura cristalina del mineral presenta algún tipo de defecto estructural, un hecho muy común en los minerales naturales. Si nuestro aparato posee un detector adecuado podemos obtener información composicional, distribución de los minerales dentro de la muestra, etc.

2.3.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS por sus siglas en inglés) ó ESCA (espectroscopia electrónica para análisis químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día.

Para la interfase bidimensional sólido/vacío, la superficie del sólido se puede definir como la capa atómica más externa. En la práctica, esta capa no es estable con el tiempo y sufre diversas reacciones físico químicas con la atmósfera que la rodea. Así, una "superficie real" consistiría en una capa de reacción contaminada (a menudo por óxidos) de unos 5-10 nanómetros (nm) de espesor, con una rugosidad más o menos pronunciada. Esta capa, relativamente estable a temperatura ambiente, constituye la "superficie práctica".

La incidencia de un fotón de energía $h\nu$ sobre los átomos situado más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura:

$$EB = h\nu - EK - W$$

donde $h\nu$ es la energía de los fotones, EK la energía cinética del fotoelectrón producido, W la función de trabajo del espectrómetro y EB , la energía de ligadura (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico). Una vez se ha emitido el fotoelectrón, el átomo se relaja, emitiendo un fotón o un electrón (electrón Auger).

En los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, y una energía adicional es necesaria para remover un electrón de la misma, esta energía extra es denominada función de trabajo. Cuando un sólido es irradiado por rayos x, también puede ocurrir la emisión de electrones Auger. Estos electrones se diferencian de los fotoelectrones, y se caracterizan porque su energía es independiente de la energía de irradiación.

La energía de ligadura de los picos asociados a la emisión de fotoelectrones está muy bien definida permitiendo identificar el estado de oxidación de cationes y aniones. Así átomos no equivalentes del mismo elemento (diferencia en el estado de oxidación, en las moléculas que lo rodean o en la posición en la red) provocan un cambio apreciable (típicamente entre 1-3 eV) en la energía de ligadura llamado desplazamiento químico.

En la figura 2.3 se presenta un espectro de XPS. En el eje horizontal se muestran valores de energía de enlace. El eje vertical representa la intensidad o cuentas medidas.

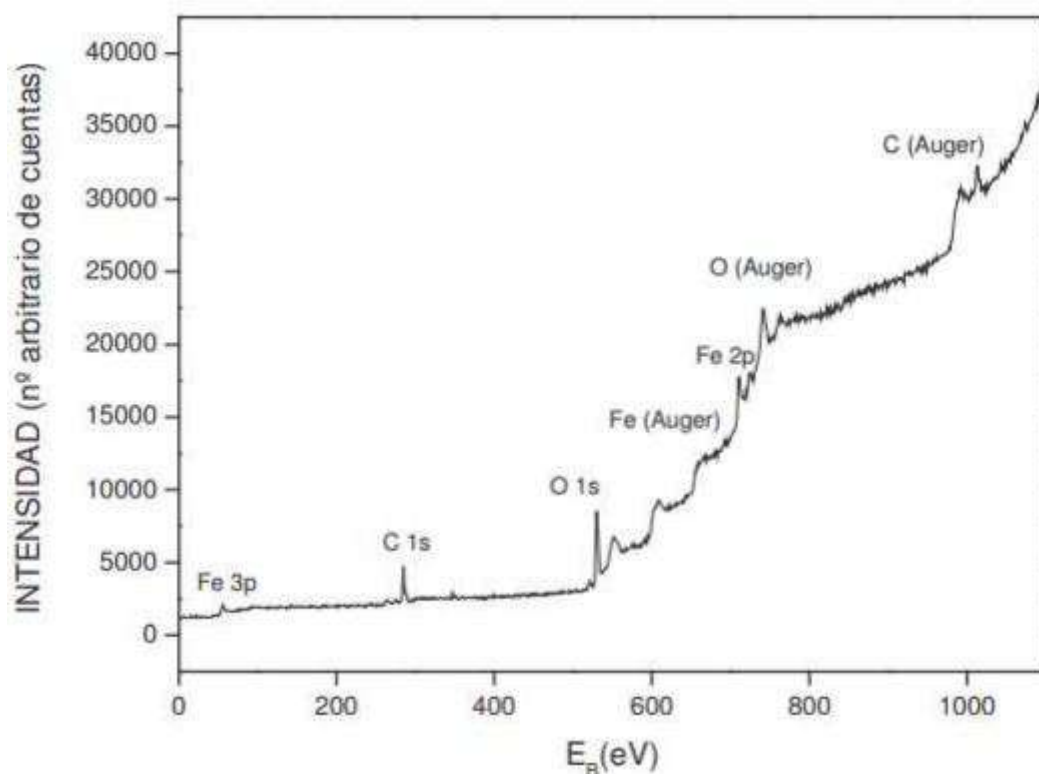


Figura 2.3: Espectro general XPS de superficie. [23]

La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1 %.
- Determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error $\pm 10\%$).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información de grupos orgánicos utilizando reacciones derivadas.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidad de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.
- Estudio sobre superficies hidratadas (congeladas).

Los componentes primarios de un instrumento XPS son el sistema de vacío, la fuente de rayos x, un analizador de energía del electrón y un sistema de datos.

La parte central del equipo lo construye la cámara principal de vacío en la que la muestra es analizada. La realización del experimento en condiciones de vacío se debe a:

- Los fotoelectrones han de viajar desde la muestra hasta el detector son colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa.
- Algunos componentes tales como la fuente de rayos x requieren condiciones de vacío para mantener la operatividad.
- La composición superficial de la muestra ha de permanecer invariable durante el experimento.

Las muestras son introducidas en una primera cámara donde se procede a vaciar la atmósfera existente y acercarse a un vacío de 10-torr. Alcanzar el ultra-alto vacío es una operación lenta, cuya duración oscila entre varios minutos y horas.

La colocación de la muestra en el interior de la cámara se realiza mediante una barra unida a un porta muestras. Dentro de la cámara principal, la muestra puede ser orientada en distintas posiciones y se puede elegir zona de la superficie a trabajar, todo ello es controlado mediante una cámara de vídeo.

La fuente de rayos x más utilizadas son las que emplean átomos de Al o Mg, otros ánodos son Si, Zr, Ag, Ti, Cr.

La radiación x es monocromatizada antes de llegar a la muestra mediante el uso de un cristal de cuarzo. Esto permite aprovechar el rango de energía en que la intensidad de la radiación x es máxima (normalmente un ancho de 1-2eV), evitar los picos satélites de fluorescencia de rayos x, e impedir que electrones de alta energía provoquen golpes de calor a la muestra y la degraden.

El área de muestra que puede ser irradiada por los rayos x varía entre zonas circulares de unos pocos centímetros de diámetro hasta unas 50 micras. Esta focalización depende de la geometría de la fuente y del tipo de cañón utilizado para estimular la emisión de rayos x.

La utilización de un monocromador disminuye la intensidad de rayos x que alcanzan a la muestra. Esta disminución en el flujo energético es compensada en el sistema analizador, constituido por lentes eficaces de captación de radiación, un analizador de energía y un sistema detector multicanal.

Capítulo 3

Resultados

A continuación se presentarán los resultados obtenidos de la caracterización de las películas sintetizadas y el efecto en la composición, morfología y propiedades de la implantación de iones de plata a diferentes tiempos de inmersión.

3.1. Microscopía electrónica de barrido

La morfología de la película fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido, las imágenes o micrografías que se muestran en la figura 3.1 comparan los cambios morfológicos para la capa de CdS base (de referencia) mostrada en a), mientras que las otras imágenes b), c), d) corresponden a la implantación de plata metálica con tiempos de inmersión de 15, 30 y 60 minutos, respectivamente (a las que llamaremos a) CdS-p, b) CdS:Ag-15, c) CdS:Ag-30 y d) CdS:Ag-60).

En la morfología del CdS base (CdS-p), hay un fondo plano y escasos agregados granulares de distintos tamaños, mientras que en la morfología del CdS con implantación de plata por 15 minutos (CdS:Ag-15), se promueve la formación de agregados granulares muy grandes dispersos. Para el tiempo de 30 minutos de inmersión (CdS:Ag-30), aparecen diminutas formaciones vistas en contraste de color blanco y los denominados pin-holes, finalmente en la imagen correspondiente a 60 minutos (CdS:Ag-60), la mayor tiempo de inmersión en la solución de plata, se homogeniza al morfología granular tanto para el material de fondo como para la plata implantada.

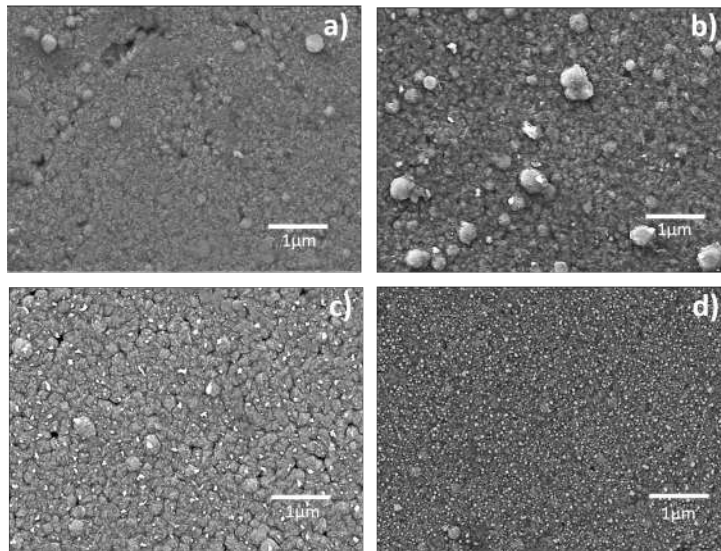


Figura 3.1: Comparativo morfológico de trabajo a una escala de 100nm de las superficies de las películas delgadas de CdS: a) CdS-p, b) CdS:Ag-15, c) CdS:Ag-30 y d) CdS:Ag-60

La figura 3.2 muestra una evolución similar a la anterior, pero con una mayor magnificación, como puede ser observado en la escala de trabajo de 400nm. Las micrografías que se muestran comparan los cambios morfológicos para la película de a) CdS-p, b) CdS:Ag-15, c) CdS:Ag-30 y d) CdS:Ag-60. A esta escala de magnificación la morfología de la capa de CdS-p muestra formaciones aciculares. Mientras que para CdS:Ag-15 se observa una formación de gránulos blancos, aislados, la cual tiende a homogeneizarse en la muestra de CdS:Ag-30 y finalmente para CdS:Ag-60 queda un contraste bien definido entre el material de fondo y la distribución granular de 40 a 50nm.

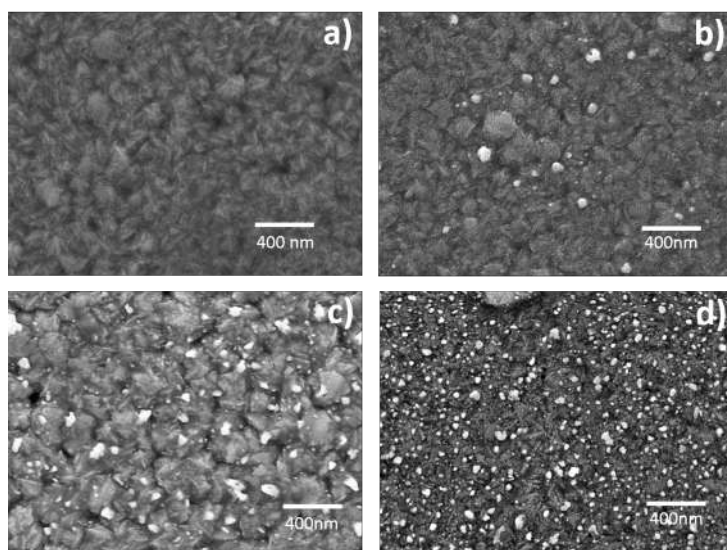


Figura 3.2: Comparativo morfológico a una escala de trabajo de 400nm de las superficies de las películas delgadas de CdS: a) CdS-p, b) CdS:Ag-15, c) CdS:Ag-30 y d) CdS:Ag-60

El análisis químico elemental de las películas se realizó mediante espectroscopía de dispersión de energías (EDS, del inglés). En la Figura 3.3 se presenta el espectro obtenido observándose los diferentes picos asociados a los elementos presentes en la muestra. Además de C (carbono), Cd (cadmio) y S (azufre) se encuentra O (oxígeno), Mg (magnesio), Al (aluminio), Ca (calcio) y Si (Silicio) que probablemente corresponden al sustrato de vidrio donde se soporta la película. Ya que dichos elementos son característicos de vidrios sódico-cálcicos. La composición elemental se presenta en la Tabla 3.1, la concentración en %atómico de Cd y S es 11.45 y 9.47, respectivamente. De acuerdo, a su fórmula química CdS la relación entre ellos es de 1, en este caso hay una mayor cantidad de Cd que puede asociarse a que pudo suceder la oxidación de la superficie por el ambiente.

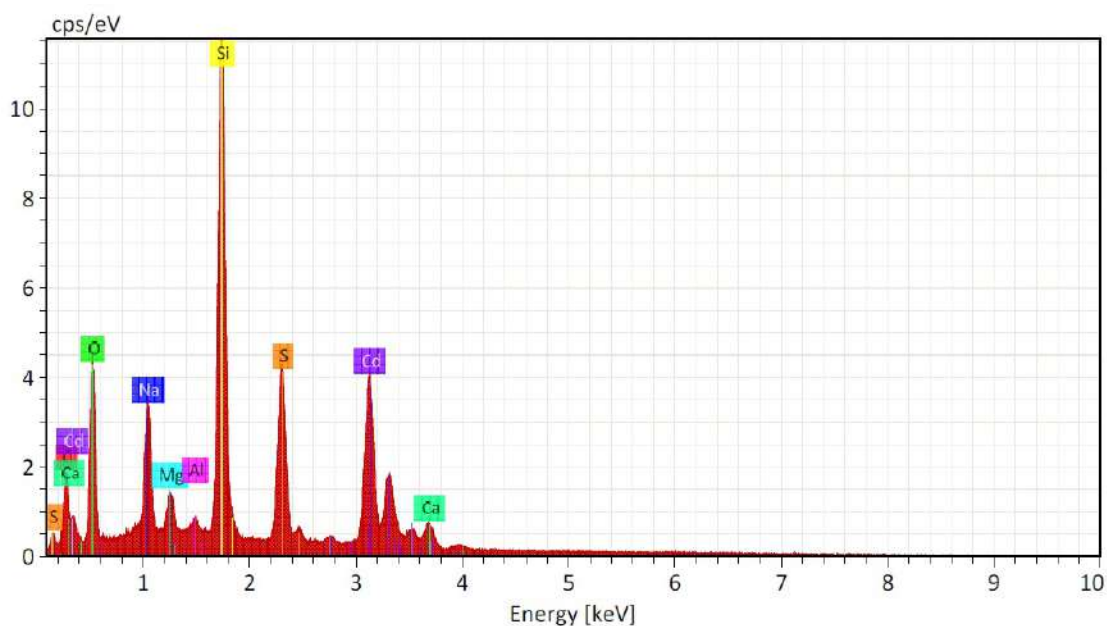


Figura 3.3: Gráfica de composición EDS para la muestra de CdS-p.

Elemento	Numero atómico	% masa	% atómico
Carbono	6	5.54	14.87
Oxigeno	8	14.05	28.29
Sodio	11	4.26	5.96
Magnesio	12	1.17	1.55
Aluminio	13	0.41	0.49
Silicio	14	22.37	25.65
Sulfuro	16	9.43	9.47
Calcio	20	2.83	2.27
Cadmio	48	39.95	11.45

Tabla 3.1: Porcentaje en masa y atómico de la muestra CdS-p

El espectro de la muestra CdS:Ag-15 se presenta en la Figura 3.4, donde además de los elementos antes mencionados se puede identificar el pico correspondiente a la plata alrededor de 3 keV. También se pueden ver los elementos que se asocian al sustrato de vidrio.

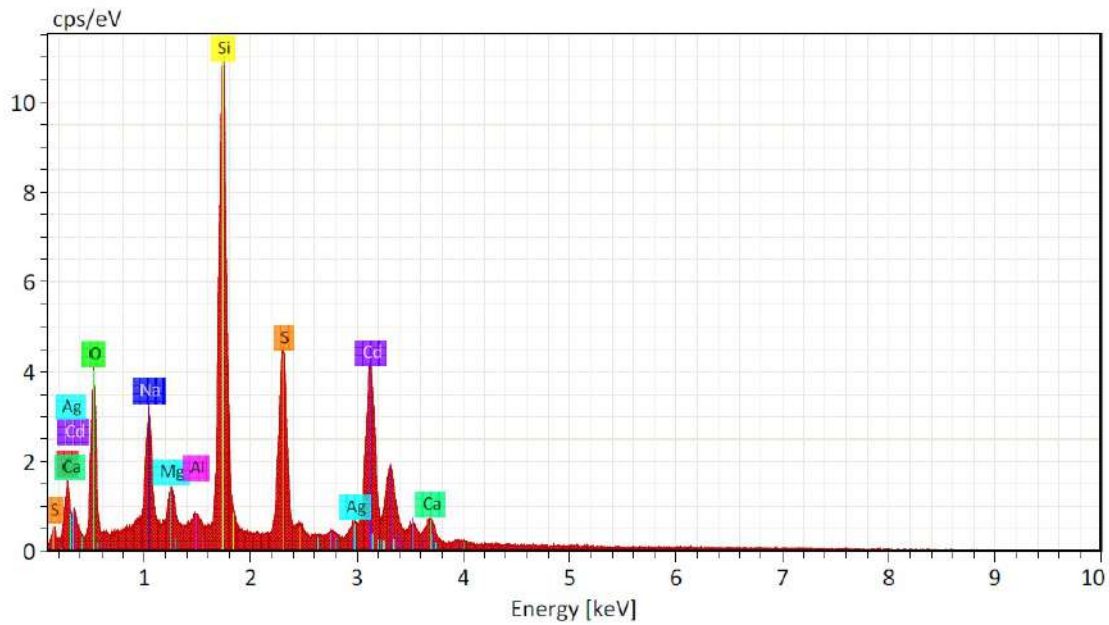


Figura 3.4: Gráfica de composición EDS para la muestra de CdS:Ag 15min.

En la Tabla 3.2 se enlista la composición de la película CdS:Ag-15, se puede identificar que la concentración de plata implantada es pequeña de 2.53% en peso o 0.8% atómico. Al igual que en el caso anterior la concentración en% atómico de Cd es ligeramente mayor al S, por lo que es posible que también haya ocurrido oxidación.

Elemento	Numero atómico	% masa	% atómico
Carbono	6	4.20	11.96
Oxigeno	8	12.77	27.29
Sodio	11	3.79	5.64
Magnesio	12	1.13	1.58
Aluminio	13	0.39	0.50
Silicio	14	22.39	27.27
Sulfuro	16	9.75	10.40
Calcio	20	2.68	2.29
Cadmio	48	40.37	12.28
Plata	47	2.53	0.80

Tabla 3.2: Porcentaje en masa y atómico de la muestra CdS:Ag-15

El espectro de la muestra CdS:Ag-30 se presenta en la Figura 3.5, donde de igual manera se identifican los elementos antes mencionados así como el pico correspondiente a la plata alrededor de 3 keV. Del mismo modo se observan los elementos que se asocian al sustrato de vidrio.

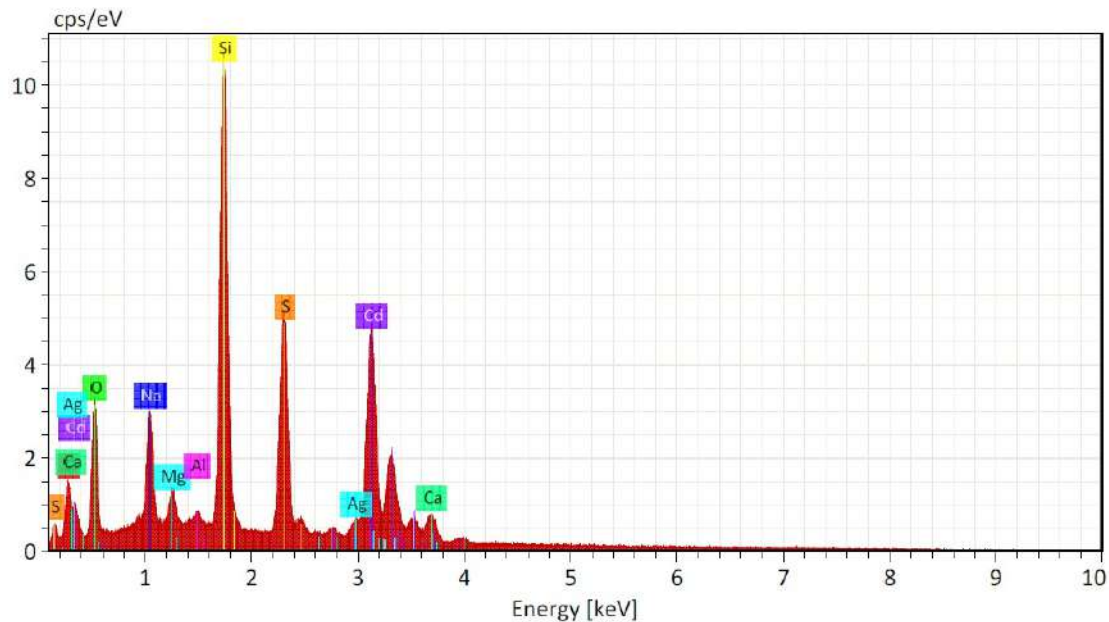


Figura 3.5: Gráfica de composición EDS para la muestra de CdS:Ag 30min.

En la Tabla 3.3 se enlista la composición de la película CdS:Ag-30, se puede identificar que la concentración de plata implantada la cual sigue siendo pequeña de 2.53 % en peso o 0.87 % atómico. Al igual que en el caso anterior la concentración en % atómico de Cd es ligeramente mayor al S, por lo que es posible que también haya ocurrido oxidación.

Elemento	numero atómico	% masa	% atómico
Carbono	6	3.73	11.52
Oxigeno	8	10.19	23.63
Sodio	11	3.61	5.83
Magnesio	12	0.90	1.37
Aluminio	13	0.34	0.47
Silicio	14	19.81	26.17
Sulfuro	16	10.90	12.61
Calcio	20	2.84	2.63
Cadmio	48	45.14	14.90
Plata	47	2.53	0.87

Tabla 3.3: Porcentaje en masa y atómico de la muestra CdS:Ag-30

El espectro de la muestra CdS:Ag-60 se presenta en la Figura 3.5, donde de igual manera se identifican los elementos antes mencionados así como el pico correspondiente a la plata alrededor de 3 keV. Del mismo modo se observan los elementos que se asocian al sustrato de vidrio.

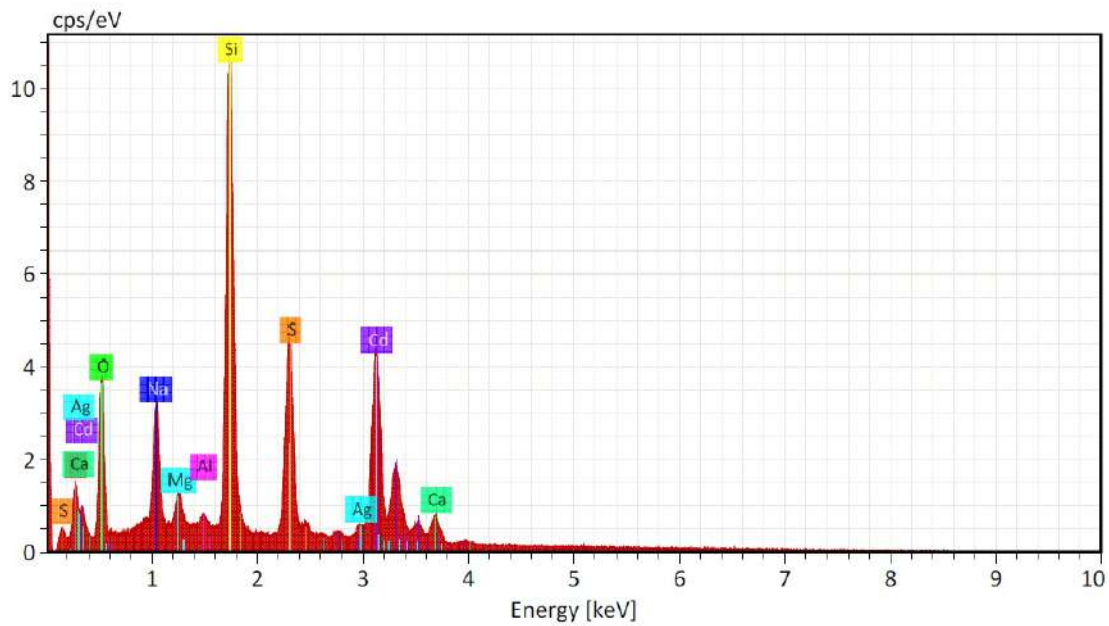


Figura 3.6: Gráfica de composición EDS para la muestra de CdS:Ag 60min.

En la Tabla 3.4 se enlista la composición de la película CdS:Ag-30, se puede identificar que la concentración de plata implantada la cual se vio disminuida ligeramente hasta 2.20 % en peso o 0.72 % atómico. Al igual que en el caso anterior la concentración en % atómico de Cd es ligeramente mayor al S, por lo que es posible que también haya ocurrido oxidación.

Elemento	Numero atómico	% masa	% atómico
Carbono	6	3.99	11.77
Oxigeno	8	12.07	26.73
Sodio	11	3.74	5.76
Magnesio	12	0.86	1.26
Aluminio	13	0.32	0.42
Silicio	14	20.55	25.91
Sulfuro	16	10.25	11.32
Calcio	20	2.84	2.51
Cadmio	48	43.17	13.60
Plata	47	2.20	0.72

Tabla 3.4: Porcentaje en masa y atómico de la muestra CdS:Ag-60

A manera de resumen, en la Tabla 3.5 se encuentran las composiciones de todas las muestras en % atómico. En cuanto a las muestras con plata, la concentración se mantiene similar para tiempos de inmersión de 15 y 30 minutos, mientras que para 60 minutos la concentración disminuye. Este fenómeno pudo ser ocasionado por efecto de saturación de la superficie y redisolución de la plata en la solución.

% atómico				
Elemento	CdS-p	CdS:Ag-15min	CdS:Ag-30min	CdS:Ag-60min
Carbono	14.87	11.96	11.52	11.77
Oxigeno	28.29	27.29	23.63	26.73
Sodio	5.96	5.64	5.83	5.76
Magnesio	1.55	1.58	1.37	1.26
Aluminio	0.49	0.50	0.47	0.42
Silicio	25.65	27.27	26.17	25.91
Sulfuro	9.47	10.40	12.61	11.32
Calcio	2.27	2.29	2.63	2.51
Cadmio	11.45	12.28	14.90	13.60
Plata	0	0.80	0.87	0.72

Tabla 3.5: Tabla comparativa del porcentaje atómico de las muestras

3.2. Difracción de rayos X

En la Figura 3.7 se muestran dos gráficas de difracción de Rayos x correspondientes a la película semiconductor de Sulfuro de Cadmio pura (línea negra) y CdS:Ag-60 (línea gris) la gráfica superior fue realizada en la película dopada superficialmente con plata. Como se puede observar la cristalinidad es muy similar, lo cual indica que la presencia de plata no produce efecto modificador en el patrón de difracción, sin embargo, otras caracterizaciones si revelaron la presencia de la plata como lo es el caso del SEM-EDS.

Dado que el pico principal de nuestro análisis se localiza en 26.7° de 2θ la cual corresponde al plano cristalográfico (002) correspondiente a la fase hexagonal (wurtzite) para el CdS reportado en la literatura.[23]

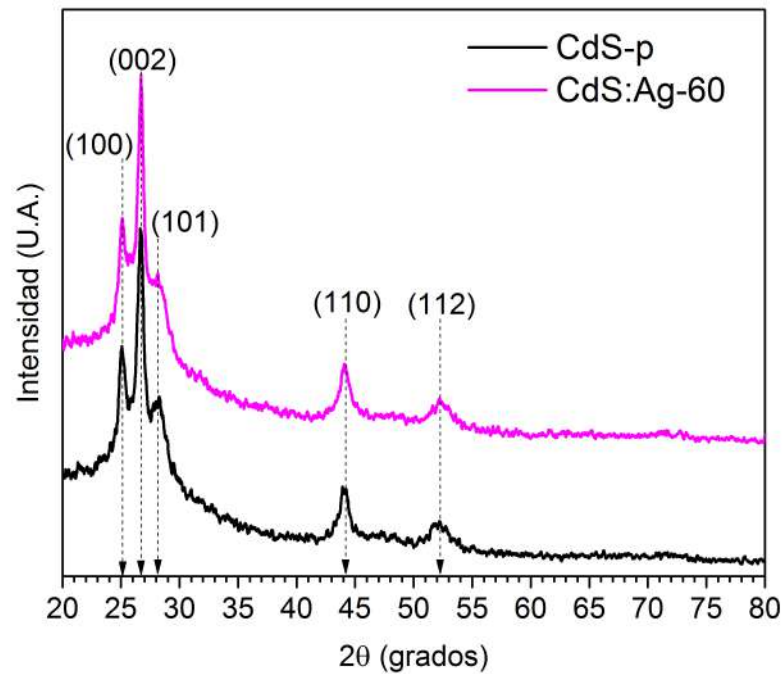


Figura 3.7: grafica de difracción de rayos x para las muestras CdS-p y CdS:Ag-60

A continuación, se estimará el tamaño de los nanocristales que componen a cada uno de los dos materiales elaborados en esta tesis, en la Figura 3.8 parte a) se muestra una magnificación de la señal principal de difracción de rayos-x para la película de CdS, a la cual se le realizó un proceso de deconvolución con el objetivo de estimar el ancho medio del pico principal y las direcciones cristalográficas que participan en la formación de ese pico. En la parte b) de la figura se realiza el mismo proceso de deconvolución para la película dopada o implantada con plata.

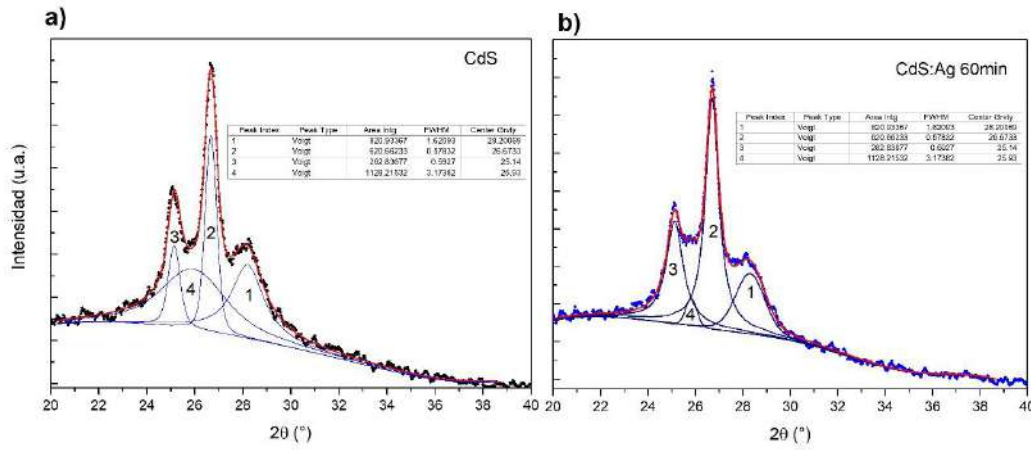


Figura 3.8: Graficas de deconvolucion para DRX a) CdS-p y b) CdS:Ag-60

El modelo matemático para la estimación del tamaño de los cristalitas o nanocristales que forman las películas que se están investigando se denomina fórmula de Debye-Scherrer, la cual determina una relación inversamente proporcional entre el tamaño τ y el ancho medio del pico principal β , siendo la ubicación del máximo del pico en 2θ ; λ es la longitud de onda del haz de rayos-x utilizado.

Para el caso de la película de CdS se tiene:

$$\tau = \frac{(0.9)\lambda}{\beta(\cos\theta)}$$

$$\tau = \frac{(0.9)(1.54\text{\AA})}{(0.01029)(\cos(13.35^\circ))}$$

$$\tau = 138.43\text{\AA} \cong 14\text{nm}$$

y para el caso de la película de CdS:Ag se tiene:

$$\tau = \frac{(0.9)\lambda}{\beta(\cos\theta)}$$

$$\tau = \frac{(0.9)(1.54\text{\AA})}{(0.0099)(\cos(13.32^\circ))}$$

$$\tau = 158.25\text{\AA} \cong 16\text{nm}$$

3.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia o dispersión Raman, nos permite visualizar modos vibracionales de las moléculas o enlaces que se forman en los materiales, en este caso se muestra en la Figura 3.9 la formación de la señal 1LO correspondiente a las vibraciones longitudinales ópticas del sulfuro de cadmio, la cual está localizada con un valor de 297cm^{-1} el cual se encuentra reportado en 300cm^{-1} en la literatura científica. Las señales o dispersiones correspondientes a un segundo y a un tercer armónico (2LO y 3LO) también han sido reportadas en la literatura científica. [27]

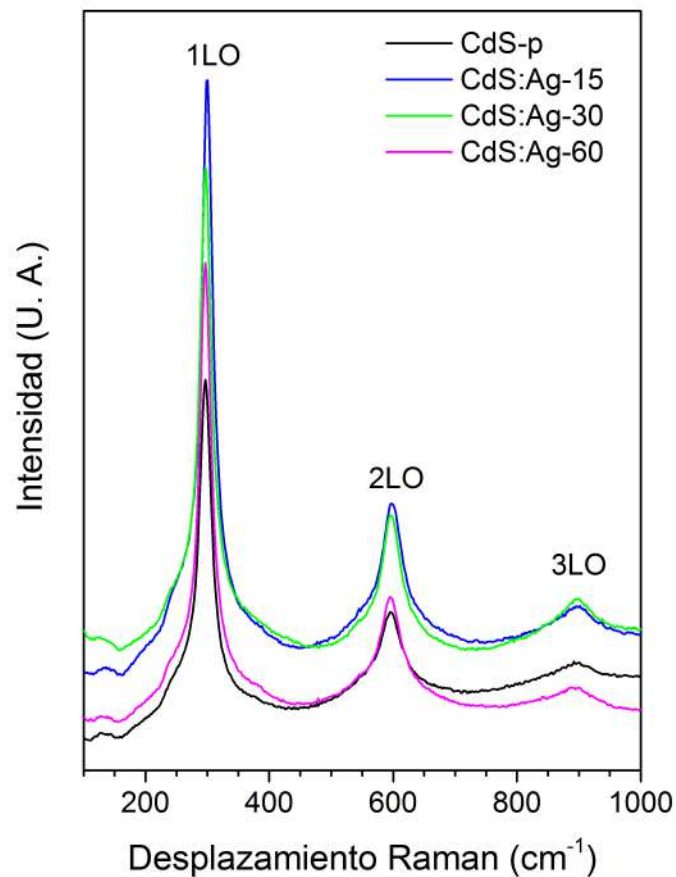


Figura 3.9: Gráfica Obtenida por la técnica de espectroscopia Raman para todas las muestras.

3.4. Espectroscopia de electrones fotoemitidos por rayos X

Con el fin de monitorear la incorporación o la implantación de plata en la película de CdS, se realizó análisis químico elemental de superficies por medio de XPS. Los resultados de los análisis de amplio rango de todas las muestras se presentan en la Figura 3.10, donde se puede apreciar los picos fotoeléctricos correspondientes a S, Cd, O, Ag, Na, C. Todos los espectros fueron ajustados con referencia de carga al pico C 1s a 284.8 eV. Se puede observar que los picos más intensos corresponden al doblete Cd $3d_{5/2}$ y Cd $3d_{3/2}$ que son las señales principales para este elemento. En el caso del azufre podemos identificar el pico principal S 2p alrededor de 160 eV, y para las muestras con implantación de plata se observa claramente la presencia de los picos Ag $3d_{5/2}$ y Ag $3d_{3/2}$, confirmando la implantación de este elemento en la superficie de las películas. La presencia de oxígeno y sodio se considera que puede deberse a contaminación ambiental y/o compuestos residuales de la síntesis en la superficie.

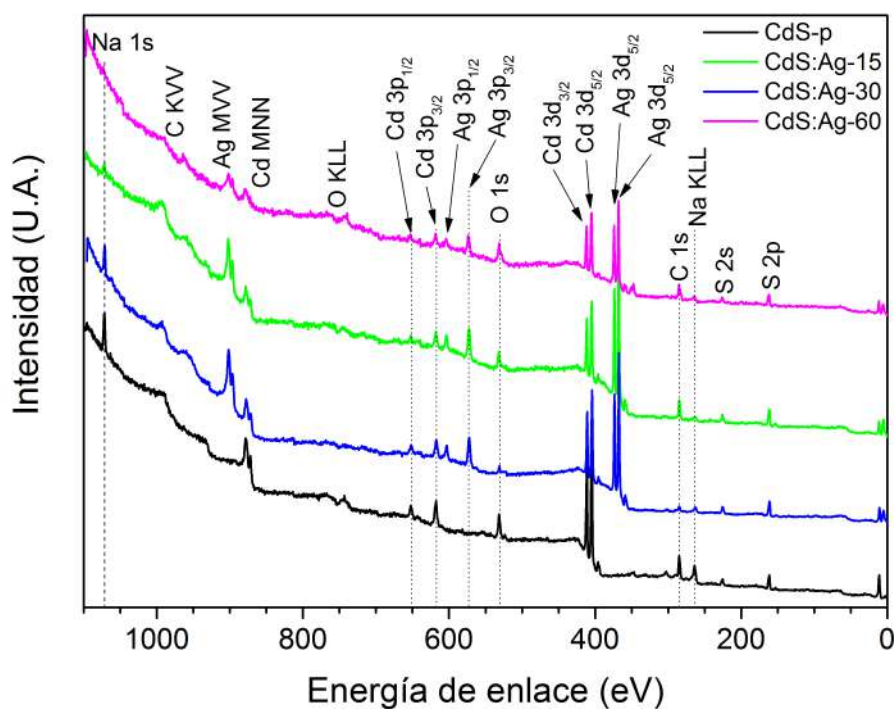


Figura 3.10: Gráfica de picos característicos de materiales realizada mediante XPS para todas las muestras.

En la Figura 3.11 se presentan los espectros de alta resolución del doblete Cd 3d para todas las muestras. Para la película de CdS los picos fotoelectrónicos Cd $3d_{5/2}$ y Cd $3d_{3/2}$ se ubican a 404.8 y 411.6 eV, respectivamente. Estos valores se encuentran ligeramente desplazados hacia menores valores de energía de enlace con respecto a lo reportado para CdS de 405.3 y 412 eV [15,16]. Se puede observar que la posición de los picos se mantiene similar y solo ay un ligero desplazamiento a menores energías de enlace para la muestra CdS:Ag 30min, los valores se presentan en la Tabla 3.6. Esto puede deberse a que la superficie de la película puede estar oxidada ya que se detectó la presencia de oxígeno en los espectros de amplio rango (Figura 3.10).

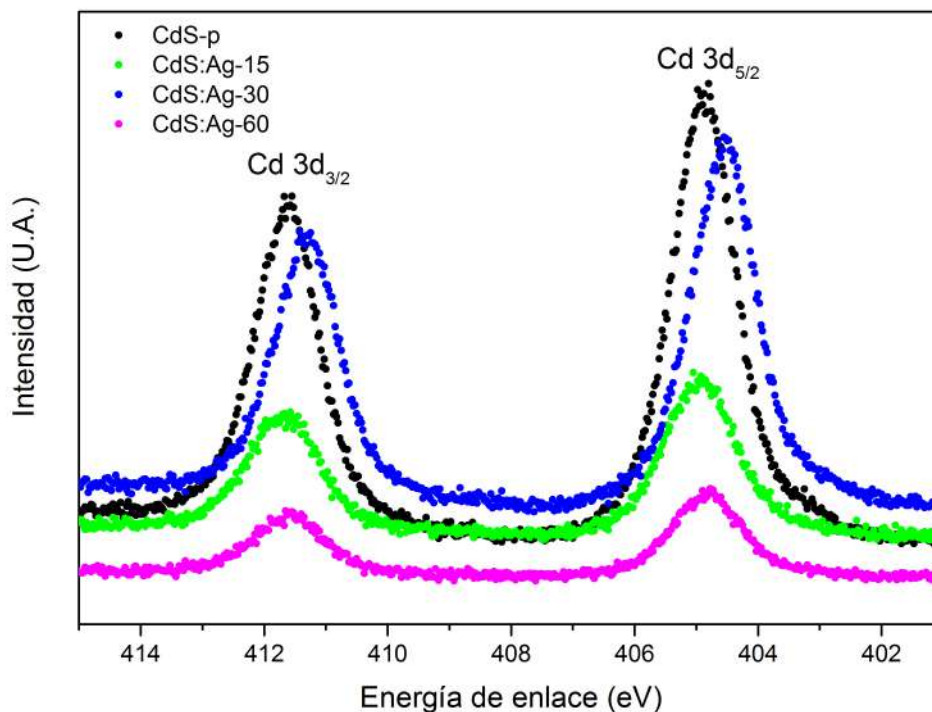


Figura 3.11: Espectros de alta resolución del doblete $Cd\ 3d$ para todas las muestras.

La Figura 3.12 nos muestra los espectros de alta resolución del S 1p para todas las muestras. En la película de CdS este pico fotoelectrónico se encuentra a 161.6 eV. Este valor se encuentra muy levemente desplazado hacia un menor valor de energía de enlace con respecto a lo reportado para CdS de 161.7 eV [17]. Se puede observar que la posición de los picos se conserva similar y que para la muestra CdS:Ag 30 min se observa un ligero desplazamiento hacia menores valores de energía, estos valores se presentan en la Tabla 3.6. Esto puede deberse a que la superficie de la película pudiese estar oxidada ya que se detectó la presencia de oxígeno en los espectros

de amplio rango (Figura 3.10). El pequeño hombro que aparece a la izquierda del pico principal puede derivarse de los precursores utilizados, pues, corresponde con lo reportado en la literatura para $Na_2S_2O_3$. [28]

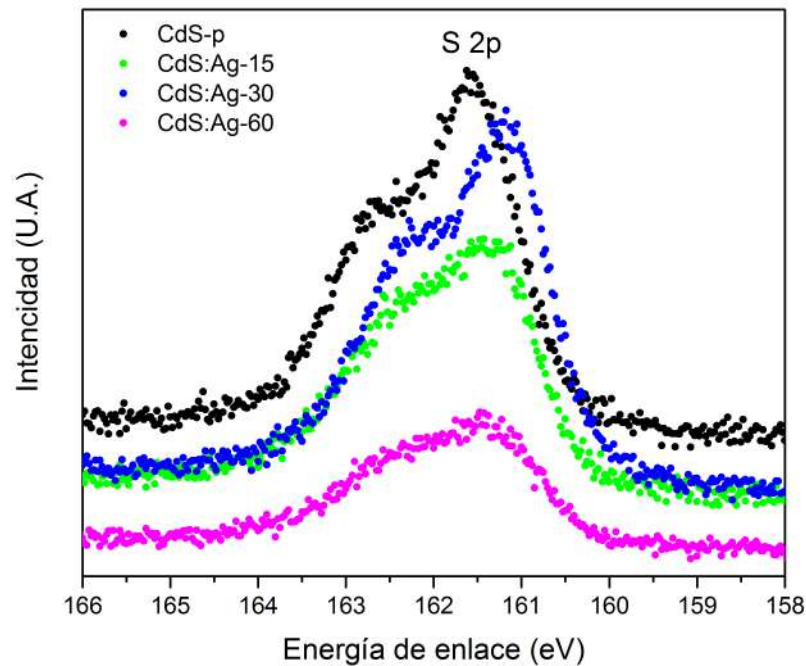


Figura 3.12: Espectros de alta resolución del $S 2p$ para todas las muestras.

Con la Figura 3.13 podemos observar los espectros de alta resolución del doblete Ag 3d para todas las muestras. Para las películas de CdS:Ag los picos fotoelectrónicos Ag $3d_{5/2}$ y Ag $3d_{3/2}$ se localizan a 367.62 y 373.77 eV, respectivamente. Estos valores corresponden con los reportados en la literatura para la plata Ag_2O . [18,24]

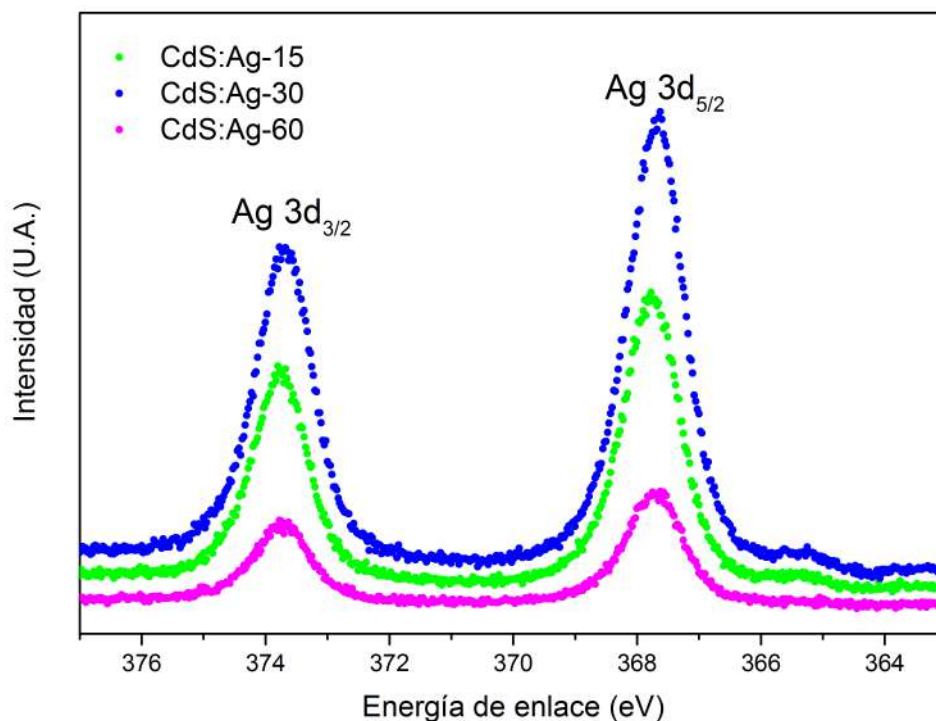


Figura 3.13: Espectros de alta resolución del doblete $Ag\ 3d$ para todas las muestras.

Muestra	Pico (eV)		
	Cd $3d_{5/2}$	S 2p	Ag $3d_{5/2}$
CdS-p	404.8	161.6	—
CdS:Ag-15	405.0	161.4	367.7
CdS:Ag-30	404.6	161.2	367.7
CdS:Ag-60	404.7	161.5	367.6

Tabla 3.6: Asignación de Picos de las gráficas de XPS para cada muestra.

3.5. Absorción óptica

Fueron realizados espectros de absorción óptica en la región UV visible desde los 200-1030 nm, el comportamiento de estos espectros fue muy similar, mostrando leves variaciones en sus intensidades para las diversas muestras que se elaboraron

y estudiaron, esencialmente es observada una baja absorción en el intervalo de los 500 a los 1030 nm, para longitudes de onda menores a los 500 nm se observa una subida en la absorción, la cual es característica de transiciones electrónicas que ocurren en el material para esas longitudes de onda o energías correspondientes. Este comportamiento es observado en la Figura 3.14 y es la que se toma como base para proceder a calcular las brechas de energías prohibidas de los materiales obtenidos (Band gaps). En la figura están indicadas etiquetas y colores que identifican a cada uno de los materiales que se estudian.

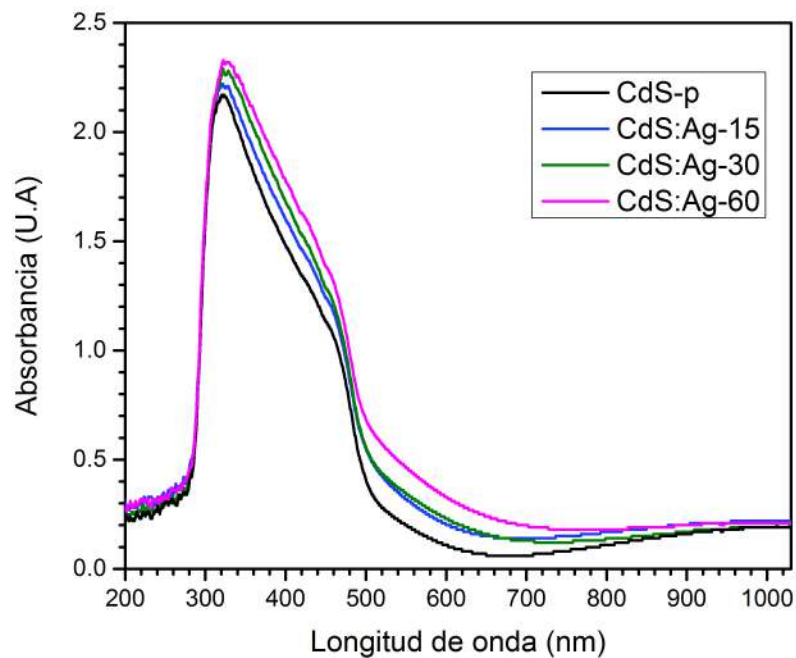


Figura 3.14: Gráfica de absorción para todas muestras.

En forma complementaria, en la Figura 3.15 se muestran los espectros de transmisión óptica, aquí se puede observar que la región donde la absorción es menor la transmisión es mayor siendo la transmisión para el CdS puro entre 80-90% y por ende la película más transparente, mientras que las películas que contienen plata pierden un 10% de transmisión. Igualmente el borde o umbral se observa en el valor de 500 nm aproximadamente. En la figura están indicadas etiquetas y colores que identifican a cada uno de los materiales que se estudian.

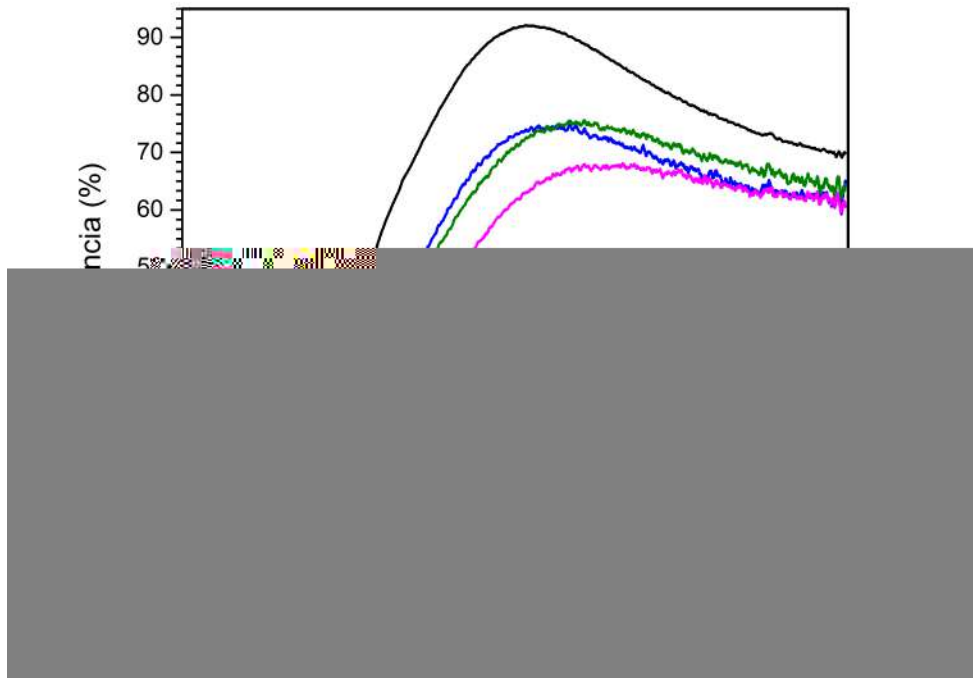


Figura 3.15: Gráfica de Transmitancia para todas las muestras.

3.5.1. Cálculo de la brecha de energía

La siguiente serie de figuras están enfocadas en demostrar el cálculo tanto analítico como geométrico de la brecha de energía directa de los materiales que se produjeron. La Figura 3.16 nos muestra el proceso de Tauc para obtener el valor de la banda prohibida directa para la muestra CdS-p, realizando un ajuste lineal y obteniendo analíticamente un valor de 2.49 eV, el cual coincide con el material de acuerdo con valores reportados.[20,21,23]

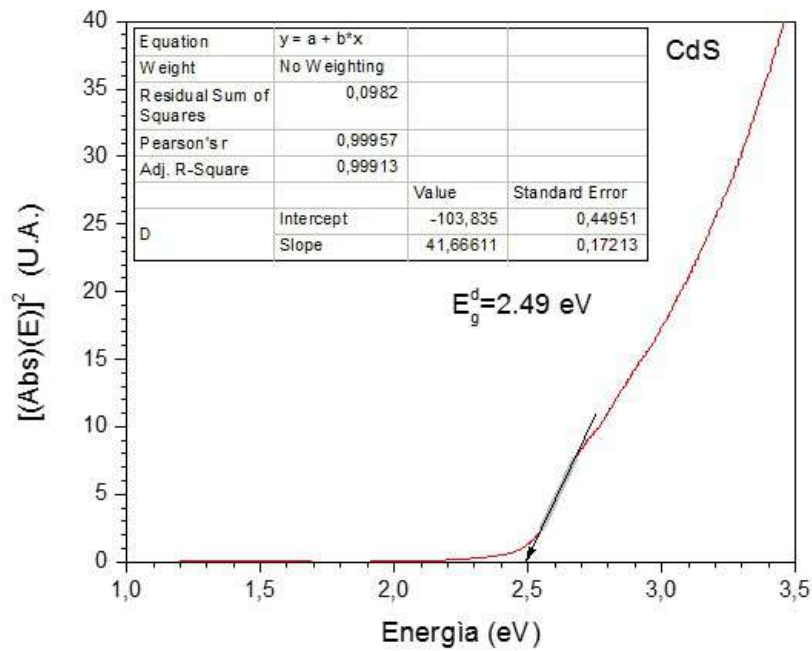


Figura 3.16: CdS-p, ajuste lineal para la obtención de energía de banda prohibida directa.

En la Figura 3.17 se observa el proceso de Tauc para obtener el valor de la banda prohibida directa para la muestra CdS:Ag-15, realizando un ajuste lineal y obteniendo analíticamente un valor de 2.48 eV, el cual coincide con el material en concordancia con valores reportados.[20,21,23]

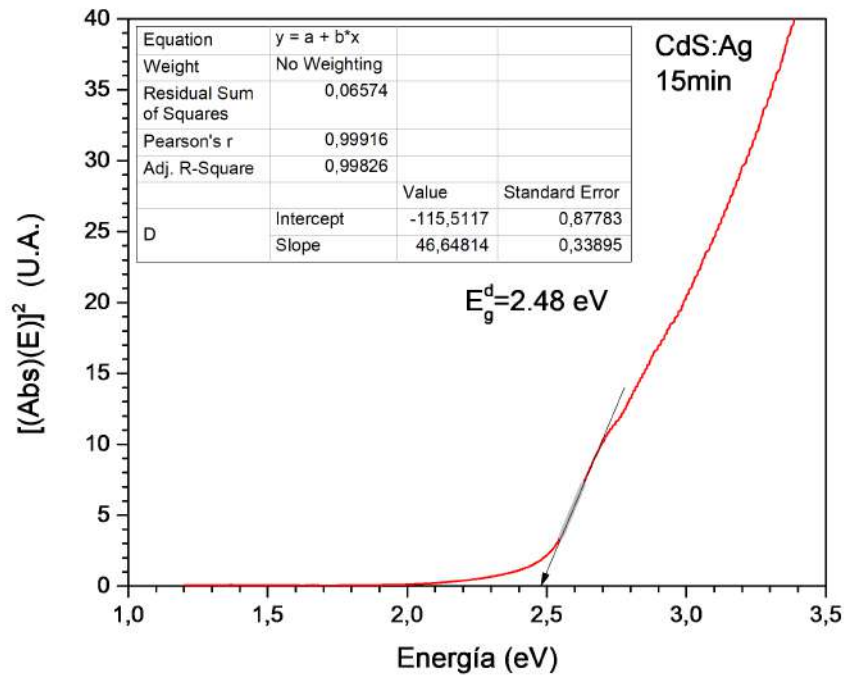


Figura 3.17: CdS:Ag-15, proceso de Tauc y ajuste lineal para la obtención de energía de banda prohibida directa.

De la Figura 3.18 podemos ver el proceso de Tauc para obtener el valor de la banda prohibida directa para la muestra de sulfuro de cadmio con implantación de plata durante 30 minutos, realizando un ajuste lineal y obteniendo analíticamente un valor de 2.48 eV, el cual coincide con el material de acuerdo con valores reportados.[20,21,23]

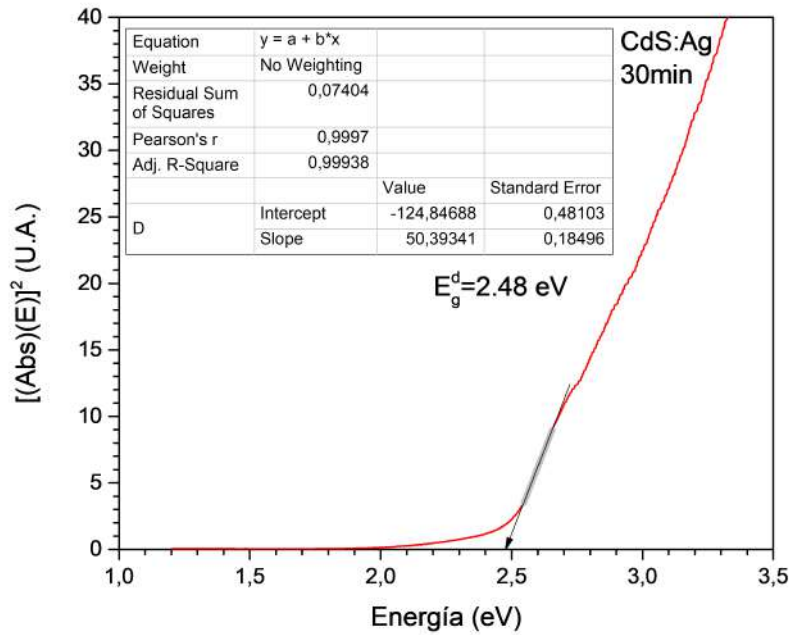


Figura 3.18: CdS:Ag-30, proceso de Tauc y ajuste lineal para la obtención de energía de banda prohibida directa.

De la Figura 3.19 podemos ver proceso de Tauc para obtener el valor de la banda prohibida directa para la muestra CdS:Ag-60, realizando un ajuste lineal y obteniendo analíticamente un valor de 2.46 eV, el cual coincide con el material de acuerdo con valores reportados.[20,21,23]

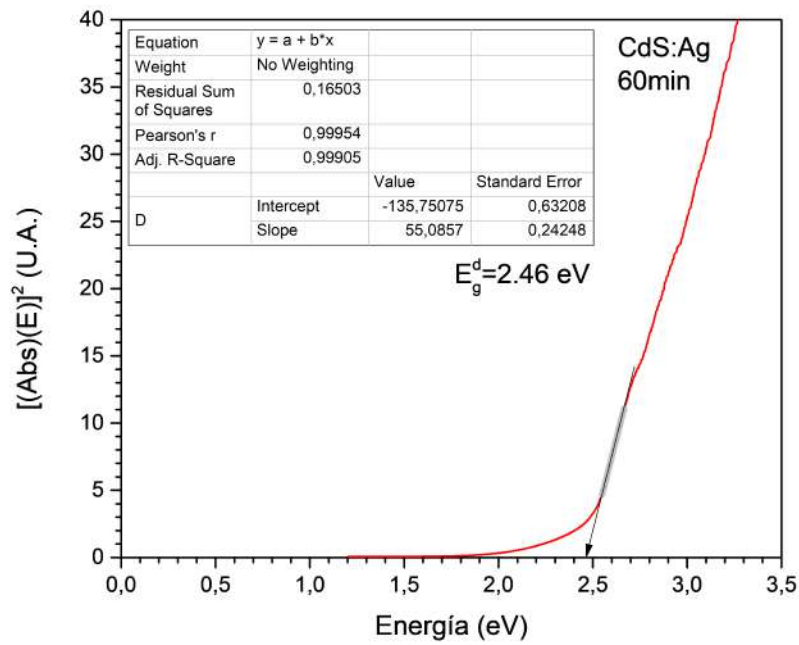


Figura 3.19: CdS:Ag-60, proceso de Tauc y ajuste lineal para la obtención de energía de banda prohibida directa.

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo de investigación de tesis, se pusieron de manifiesto varias connotaciones importantes e interesantes: En el cálculo de las brechas de energías prohibidas no varió significativamente, lo cual podría parecer que siempre se trataba de películas de CdS puro, es decir, que al depositar cúmulos de plata sobre la superficie de la película de CdS no varió la banda prohibida. No obstante la caracterización de XPS si fue lo suficientemente sensible, para detectar señales de la plata depositada superficialmente. Asimismo la caracterización de dispersión Raman presentó el efecto de ampliación de señal, conocido como SERS, en el modo 1Longitudinal Óptico. En los espectros de Absorción y transmisión óptica, si se presentan variaciones leves, en forma complementaria. Por otro lado la difracción de Rayos-X nos permite suponer que se trata de un CdS Hexagonal con una referencia cristalográfica PDF# 41-1049.

Finalmente entre las caracterizaciones de SEM y la aplicación de la fórmula de Debye-Scherrer, se apreció el depósito de la plata y la estructura nanoestructurada del fondo de la capa material.

Bibliografía

- [1] E. I. ANDIROVICH, Y. M. YUABOV, AND G. R. YAGUDAEV, 1969 *Sov. Phys. Semicond.*
- [2] BÜLENT M. BASOL (1992) *PROCESSING HIGH EFFICIENCY CdTe SOLAR CELLS* INTERNATIONAL JOURNAL OF SOLAR ENERGY
- [3] J. BRITT AND C. FERKIDES (1993) *Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8 % efficiency*
- [4] XUANZHI WU. (2004) *Solar Energy* VOLUME 77, ISSUE 6
- [5] SANZ HERVÁS, D. (1995). *Desarrollo de un Modelo Teórico para la Interpretación de Difractogramas de Rayos X de Alta Resolución.* INGENIERO DE TELECOMUNICACIÓN. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID.
- [6] PÉREZ PÉREZ, J. (N.D.). *Difracción de Rayos X.* [PDF] UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA. Available at: https://www.upct.es/minaees/difraccion_rayosx.pdf [ACCESSED 1 FEB. 2018].
- [7] PÉREZ PÉRES, G. (N.D.). *Espectrometría Raman.* [ONLINE] ESPECTROMETRIA.COM. AVAILABLE AT: https://www.espectrometria.com/espectrometra_raman [ACCESSED 16 NOV. 2017]
- [8] GUTIERREZ CANO, V. y OTERO MÁRQUEZ, J. (2014). *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones* [PDF]. [HTTPS://WWW.RESEARCHGATE.NET/PROFILE/JAVIER_OTERO3/PUBLICATION/280720782_ESPECTROSCOPIA_RAMAN_FUNDAMENTO_Y_APLICACIONES/LINKS/55C28A6108AEB975673E460B.PDF](https://www.researchgate.net/profile/Javier_Otero3/publication/280720782_Espectroscopia_Raman_Fundamento_y_Aplicaciones/links/55c28a6108aeb975673e460b.pdf) [ACCESSED 15 NOV. 2017]
- [9] SANJUÁN FERNÁNDEZ, C. *La microscopía electrónica de barrido SEM (I) Concepto y usos.* RETRIEVED FROM [HTTPS://WWW.PATOLOGIASCONSTRUCCION.NET/2012/12/LA-MICROSCOPIA-ELECTRONICA-DE-BARRIDO-SEM-I-CONCEPTO-Y-USOS/](https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/LA-MICROSCOPIA-ELECTRONICA-DE-BARRIDO-SEM-I-CONCEPTO-Y-USOS/) [ACCESSED 11 NOV. 2017]

- [10] ROSELL, J. (2014) *SEM-EDS: El Microscopio Electrónico [Blog]*. RETRIEVED FROM [HTTP://ROSELLMINERALS.BLOGSPOT.COM/2014/05/SEM-EDS-EL-MICROSCOPIO-ELECTRONICO-I.HTML](http://ROSELLMINERALS.BLOGSPOT.COM/2014/05/SEM-EDS-EL-MICROSCOPIO-ELECTRONICO-I.HTML) ACCESSED 11 NOV. 2017
- [11] E. NIETO, F. FERNANDEZ (1994) *Cerámica y Vidrio Películas delgadas: fabricación y aplicaciones*. INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO. CSIC. ARGANDA DEL REY. MADRID.
- [12] JULISSA R., DRA. MARIA L. (2015) *Procesamiento de Películas Delgadas de CdS:Cu por DBQ para su Aplicación en Celdas Solares* INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
- [13] MIZQUEZ CORONA R, MARTÍNEZ GUERRA E, JESÚS CASTILLO S, QUEVEDO LÓPEZ M. *CdS dopado con Cu por medio de la técnica Depósito por Láser Pulsado (PLD)* CIMAV, UNIVERSIDAD DE SONORA
- [14] IVÁN ARENAS S, JOSÉ LUIS L. (2004) *Espectrofotometría de Absorción* UNAM, INSTITUTO DE BIOTECNOLOGÍA
- [15] BHIDE V.G., SALKALACHEN S., RASTOGI A.C., RAO C.N.R., HEGDE M.S (1981) *J. Phys. D.* 14, 1647
- [16] GAARENSTROOM S.W., WINOGRAD N.(1977) *J. Chem. Phys.* 67, 3500
- [17] AGOSTINELLI E., BATTISTONI C., FIORANI D., MATTOGNO G., NOGUES M. (1989) *J. Phys. Chem. Solids* 50, 269
- [18] KAUSHIK V.K (1991) *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 56, 273
- [19] J. LUIS AND S. MARTÍNEZ., *.El espectro electromagnético. Absorción visible-ultravioleta* RETRIEVED FROM [HTTP://WWW.UPCT.ES/~MINAEES/ESPECTRO-ELECTROMAGNETICO.PDF](http://WWW.UPCT.ES/~MINAEES/ESPECTRO-ELECTROMAGNETICO.PDF) [ACCESSED 11 DIC. 2018]
- [20] A. NAZIR ET AL., *Effect of Ag doping on opto-electrical properties of CdS thin films for solar cell applications* J. ALLOYS COMPD., VOL 609, PP 40-45, OCT. 2014.
- [21] B. SINGH, J. SINGH, R. KAUR, R. K. MOUDGIL, AND S. K. TRIPATHI, *Quantitative measurement of transport properties: Ag-doped nanocrystalline CdS thin films*, RSC ADV. 7, NO. 85, PP.53951-53962, NOV. 2017.
- [22] ÁNGELES H. P., RICARDO A. H., *Crecimiento y caracterización de películas delgadas del semiconductor ternario CdS_{1-x}Se_x mediante ablación láser y depósito en baño químico* IPN, ESIQIE, MAY. 2017.
- [23] I. ALEJANDRO LÓPEZ MORENO, D. ALICIA VERA MARQUINA, . *SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y CINÉTICA DE DENSIFICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdS PARA DISPOSITIVOS OPTOELECTRÓNICOS*, USON, DEPARTAMENTO DE FÍSICA

- [24] G. B. HOFLUND, Z. F. HAZOS, AND G. N. SALAITA, "Surface characterization study of Ag, AgO, and Ag₂O using x-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy", *PHYS.*, VOL. 62, NO. 16, PP. 11126-11133, 2000.
- [25] WILLY, "Bandas de energía en cristales" RETRIEVED FROM [HTTPS://ES.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/FÍSICA_DEL_ESTADO_SÓLIDO](https://es.wikipedia.org/wiki/Física_del_estado_sólido). [ACCESSED 11 Nov. 2018]
- [26] MI SEPTIEMBRE ROJO, DIVULGACIÓN CIENTÍFICA DESDE EL OMBLIGO DEL PLANETA, ".*Espectroscopia UV-Visible (UV-VIS)*", RETRIEVED FROM [HTTPS://MISEPTIEMBREROJO.WORDPRESS.COM/2018/01/29/ESPECTROSCOPIA-UV-VISIBLE-UV-VIS/](https://mieseptiembrerojo.wordpress.com/2018/01/29/espectroscopia-uv-visible-uv-vis/), [ACCESSED 11 Nov. 2018]
- [27] R. R. PRABHU AND M. A. KHADAR, "Study of optical phonon modes of CdS nanoparticles using Raman Spectroscopy", *BULL. MATER. SCI.*, VOL. 31, PP. 511-515, 2008.
- [28] PEISERT H., CHASSE T., SREABEL P. MEISEL A., SZARGAN R. (1994), *J. Electron Spectrosc. Relat. Rhenom.* 68, 321.