



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISION DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Investigación en Física

Estudios morfológicos, ópticos, estructurales y
composicionales de películas delgadas de CdO, CdSe y
CdTe obtenidas a partir de tratamiento térmico e
intercambios iónicos de películas precursoras de CdCO₃.

Para obtener el grado de
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

Presenta

Sayra Guadalupe Ruvalcaba Manzo

Director

Rafael Ramírez Bon

Codirector

Mario Flores Acosta

Hermosillo, Sonora, México, diciembre de 2022.

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

PRODUCTOS OBTENIDOS

Artículos publicados

Optical, structural, and morphological characterization of cadmium carbonate thin films by CBD two formulations, *Optical Materials*.

DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110295 Part of ISSN: 0925-3467

Study of optical, morphological, structural, and chemical properties of CdO thin films synthesized by thermal annealing transformation of CdCO₃ thin films, *Optical Materials*.

DOI: 10.1016/j.optmat.2022.112742

Congresos

Optical, structural, and morphological properties of CdSe thin films grown by thermal evaporation, en XIV International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. 2021

Morphological, structural, chemical, and optical characterizations and synthesis of CdO thin films by thermal annealing, en XXIX International Materials Research Congress. 2021

Estancia de investigación

Responsable	Institución	Año	Laboratorio
Dr. Rafael Ramírez Bon	CINVESTAV-Unidad Querétaro	2019-I	Laboratorios de XRD, SEM, espectroscopia óptica.

DEDICATORIA

A Manuel Manzo Figueroa y Said Saul Manzo Sanéz.

Que me faltan. Pero siempre están.

AGRADECIMIENTOS

A CONACyT por impulsar la investigación científica en nuestro país y permitir la realización de esta Tesis.

A mi director y codirector, Dr. Ramírez Bon y Dr. Mario Flores, por ser guías en este trabajo de investigación.

A la Universidad de Sonora y especialmente al Departamento de Investigación en Física (DIFUS). También agradezco a los laboratorios de XPS, TEM, estado sólido, SEM de la Universidad de Sonora por su apoyo para realizar las caracterizaciones de los materiales desarrollados en esta investigación.

A los laboratorios de espectroscopia Raman y difracción de Rayos X de CINVESTAV Unidad Querétaro, por permitirme realizar las caracterizaciones para el estudio de los materiales que desarrolle en esta investigación.

Al comité de seguimiento de tesis que durante 8 semestres revisó mis avances en la investigación.

A mis sinodales Dr. Cortez, Dr. Limón, Dra. Zayas, Dr. Aceves y Dr. Ramírez por su dedicación en la revisión de este trabajo, sus comentarios y aportaciones.

A mi familia.

A mis compañeros y amigos.

RESUMEN

Esta investigación tuvo como objetivo desarrollar dos formulaciones para la síntesis de películas delgadas de carbonato de cadmio (CdCO_3) por el método de depósito por baño químico (CBD) y utilizarlas como películas precursoras para obtener películas delgadas de CdO mediante tratamiento térmico y por el método de evaporación térmica obtener películas delgadas de CdSe y CdTe . A partir de la técnica de caracterización espectroscopia por reflectancia difusa, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvo el estudio de las propiedades físicas de los materiales sintetizados, tales como propiedades ópticas, químicas, estructurales y morfológicas. Los resultados obtenidos para películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B) indican un *band gap* directo de 3.81 y 3.79 eV, respectivamente. El análisis XRD y micrográficas TEM muestran una estructura policristalina hexagonal. Por otro lado, para las películas de CdO (A) y (B), el ancho de banda o *band gap* directo calculado por el método de Tauc es 2.43 y 2.39 eV, respectivamente. El análisis XRD y el patrón de difracción TEM muestran una estructura policristalina cúbica para películas con tratamiento térmico de 400°C por 2 horas. En el caso de las películas delgadas de CdSe (A) y (B) se obtuvo un *band gap* directo de 1.88 eV y 1.82 eV, respectivamente. Mediante espectros XPS de alta resolución se verificó la presencia de los elementos presentes en las películas delgadas de CdCO_3 , CdO , CdSe y CdTe y las micrografías SEM indicaron diferentes morfologías para cada formulación.

Palabras clave: películas delgadas, carbonato de cadmio, óxido de cadmio, seleniuro de cadmio, telurio de cadmio.

ABSTRACT

This research aimed to develop two formulations for the synthesis of thin films of cadmium carbonate (CdCO_3) by the chemical bath deposition (CBD) method and to use them as precursor films to obtain thin films of CdO by thermal treatment and thin films of CdSe and CdTe by the thermal evaporation method. Diffuse reflectance spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscopy (SEM) satisfactorily investigate the physical properties of the synthesized materials, such as the optical, chemical, structural, and morphological properties. The direct *bandgaps* calculated from Tauc's method are 3.81 and 3.79 eV for CdCO_3 (A) and (B) thin films, respectively. The XRD analysis and the TEM micrographs show a hexagonal polycrystalline structure. On the other hand, for the CdO films (A) and (B), the direct *bandgap* calculated by the Tauc method is 2.43 and 2.39 eV, respectively. The XRD analysis and the TEM diffraction pattern show a cubic polycrystalline structure for the films with heat treatment at 400 °C for 2 hours. Meanwhile, for the CdSe (A) and (B) thin films, the direct *bandgap* obtained was 1.88 eV and 1.82 eV, respectively. XPS spectra verified the presence of the elements contained in the CdCO_3 , CdO, CdSe, and CdTe thin films, and the SEM microphotographs showed different morphologies for each formulation.

Keywords: thin films, cadmium carbonate, cadmium oxide, cadmium selenide, cadmium telluride.

Contenido

PRODUCTOS OBTENIDOS	II
Artículos publicados	II
Congresos	II
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS	IV
RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE TABLAS	X
LISTA DE FIGURAS	XI
ABREVIATURAS Y ACRONIMOS	XIII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES PARTICULARES	5
Carbonato de cadmio (CdCO₃)	5
Oxido de cadmio (CdO)	7
Teluro de cadmio (CdTe)	9
CAPÍTULO II: ANTECEDENTES	10
Clasificación de los materiales	10
Difracción de Bragg en el espacio real y reciproco.	13
Ecuación de Scherrer	15
Teoría de bandas	16
Procesos de absorción en semiconductores	19
Transiciones electrónicas directas e indirectas	19
Propiedades ópticas	21
Método de Tauc	22
Propiedades termodinámicas de una reacción química	23
Ley de Hess	24
Técnica de Caracterización	25
Espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa	25
Difracción de rayos X	27
Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)	29
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	31
Análisis termogravimétrico (TGA)	32
CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS	34
Depósito por baño químico (CBD)	34

Evaluación de propiedades termodinámicas de CdCO ₃	38
Tratamiento térmico (TT) aplicado a películas delgadas de CdCO ₃	39
Evaluación de propiedades termodinámicas de CdO	40
Intercambio iónico por evaporación térmica de películas delgadas de CdCO ₃	41
Evaluación de propiedades termodinámicas de CdSe	41
Equipos de caracterización.....	43
CAPÍTULO IV: RESULTADOS	48
Película precursora: Carbonato de Cadmio (CdCO₃)	48
Difracción de rayos X (XRD).....	48
Absorción, reflexión y transmisión óptica por reflectancia difusa	50
Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	53
Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)	57
Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	60
Espectroscopia Raman	61
Fotoluminiscencia	62
Películas delgadas de CdO	63
Análisis termogravimétrico (TGA)	63
Difracción de rayos X (XRD).....	65
Absorción, reflexión y transmisión óptica por reflectancia difusa	68
Microscopia electrónica de Transmisión (TEM)	71
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	75
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	78
Películas delgadas de CdSe	79
Absorción óptica por reflectancia difusa.....	79
Microscopia electrónica de barrido (SEM)	84
Películas delgadas de CdTe	85
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	85
SEM y EDS para películas delgadas de CdTe (B)	87
CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	89
PERSPECTIVAS	93
ANEXOS.....	103
APENDICE A: Física Estadística de semiconductores y modelo de Kronig Penney	103
Física estadística	103
Modelo de Kronig-Penney	107
APENDICE B: Desarrollo de modelo de Kubelka -Munk	112

APENDICE C: Índice de refracción complejo	115
APENDICE D: Potenciales termodinámicos	117

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Valores típicos de Resistividad	17
Tabla 2. Formulación de películas delgadas de CdCO_3 (A)	36
Tabla 3. Formulación de películas delgadas de CdCO_3 (B)	36
Tabla 4. Comparativo entre distancias interplanares en el espacio recíproco obtenidas experimentalmente de películas de CdCO_3 (A) y (B) con una base de datos cristalográficos; e índices de Miller.	56
Tabla 5. Distancias interplanares experimentales comparadas con distancias interplanares de referencia (PDF# 73-2245) y sus correspondientes índices de Miller.	73
Tabla 6. Distancias interplanares experimentales comparadas con distancias interplanares de referencia (PDF# 75-0592) y sus correspondientes índices de Miller.	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura cristalina del óxido de cadmio.....	7
Figura 2. Estructura cristalina del seleniuro de cadmio y telurio de cadmio.....	9
Figura 3. Difracción de Bragg.....	13
Figura 4. Formulación de Von Laue.....	14
Figura 5. Esquema de Banda de Energía para Conductor, Semiconductor y Aislante.	17
Figura 6. Diagrama de bandas de semiconductores a) intrínsecos, extrínsecos: tipo b) p y c) n.	18
Figura 7. Bandas de energía permitidas en función de número de onda k para transiciones directas e indirectas.	19
Figura 8. Esquema de intensidades incidente, transmitida y reflejada, así como el coeficiente de reflectancia difusa (R_{∞}), incidencia normal.	26
Figura 9. Esquema de equipo de XRD.	27
Figura 10. Microscopio electrónico de transmisión convencional [67].	29
Figura 11. Representación del proceso de fotoemisión.....	30
Figura 12. Proceso de emisión de electrones Auger y radiación X característica.	30
Figura 13. Microscopio electrónico de barrido y principales interacciones que ocurren entre el haz incidente y los electrones de la muestra.	32
Figura 14. Esquema de un equipo TGA.....	33
Figura 15. Esquema general de síntesis de películas delgadas por el método de deposición por baño químico (CBD).....	35
Figura 16. Película delgada de CdCO_3 , formulación (A).	35
Figura 17. Película delgada de CdCO_3 , formulación (B).	36
Figura 18. Transformación de CdCO_3 (A) y (B) en películas delgadas de CdO	40
Figura 19. Películas delgadas de a) CdSe (A), b) CdSe (B) y CdTe (B) obtenidas por evaporación térmica.	43
Figura 20. Espectrofotómetro.	44
Figura 21. Microscopio electrónico de transmisión JEM 2010F.	44
Figura 22. Espectroscopio de fotoelectrones por rayos X phi 5100.....	45
Figura 23. Analizador termogravimétrico.	46
Figura 24. Microscopio electrónico de Barrido.	46
Figura 25. Difractómetro de rayo X.....	47
Figura 26. Difractograma de películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B) y referencia cristalográfica.	50
Figura 27. Espectro de absorción, reflexión y transmisión normalizados de películas delgadas de CdCO_3 formulación (A) y (B) en función de las longitudes de onda.....	51
Figura 28. Determinación del tipo de band gap de películas de CdCO_3 (A) y (B).....	52
Figura 29. Band gap directo para películas de CdCO_3 , formulación (A) y (B) obtenido con el método de Tauc.	53
Figura 30. a), b) y c) son micrografías de contraste a diferentes escalas para CdCO_3 (A), así como distancias en el espacio recíproco de Fourier correspondientes a la imagen c.	54
Figura 31. a), b) y c) son micrografías de contraste a diferentes escalas para CdCO_3 (B), así como distancias en el espacio recíproco de Fourier correspondientes a la imagen c.	55
Figura 32. Espectro tipo Survey de XPS para películas delgadas de CdCO_3 (A) y CdCO_3 (B), incluyendo el valor de referencia para el carbono 1s.	57
Figura 33. Espectros de alta resolución de XPS obtenidos del material sintetizado, CdCO_3 (A) para los elementos a) carbono, b) oxígeno y c) cadmio. Los espectros de alta resolución de XPS de películas delgada de CdCO_3 (B) para los elementos d) carbono, e) oxígeno y f) cadmio.....	59
Figura 34. Micrografías SEM de películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B).	60
Figura 35. Imagen SEM de sección transversal de películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B).	61
Figura 36. Espectros Raman de películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B).	62
Figura 37. Espectros de emisión de películas delgadas de CdCO_3 (A) y CdCO_3 (B).	63

Figura 38. Curvas termogravimétricas de las muestras CdCO ₃ (A) y (B).....	65
Figura 39. a) Difractogramas XRD de películas delgadas de CdCO ₃ (A) tratadas térmicamente para obtener películas delgadas de CdO (A). Las referencias cristalográficas para CdCO ₃ y CdO se indican en b).....	66
Figura 40. a) Difractogramas XRD de películas delgadas de CdCO ₃ (B) con tratamiento térmico a diferentes temperaturas durante y b) cartas cristalográficas 42-1342 y 75-0592.	68
Figura 41. Espectro de absorción, reflexión y transmisión vs. longitud de onda para películas delgadas de CdCO ₃ (A) y CdCO ₃ (B) con tratamientos térmicos de 373°C y 400°C durante 1h y 2h, según se indica.	69
Figura 42. Determinación del a) tipo de transición electrónica y del valor de b) band gap directo para películas delgadas de CdCO ₃ (A) tratada térmicamente (400°C) durante dos horas.	70
Figura 43. Determinación del a) tipo de transición electrónica y del valor de b) band gap directo para películas delgadas de CdO (A) tratada térmicamente (400°C) durante dos horas.....	71
Figura 44. Micrografías de contraste a), b) y c) a distintas escalas de trabajo de películas delgadas de CdO (A); la imagen inset corresponde a la transformada de Fourier de c).	72
Figura 45. Micrografías de contraste a), b) a diferentes escalas de trabajo de películas delgadas de CdO (B). En c) se observa el patrón de difracción de una muestra cúbica policristalina, y la imagen d) HR-TEM también presenta la transformada de Fourier.....	74
Figura 46. Espectro de XPS de baja resolución para películas de CdCO ₃ tratadas térmicamente para obtener películas delgadas de CdO.	75
Figura 47. Espectros XPS de alta resolución de oxígeno y cadmio para CdO (A).	76
Figura 48. Espectros XPS de alta resolución de oxígeno y cadmio para CdO (B).	77
Figura 49. Imagen SEM de películas delgadas de CdCO ₃ (A) y (B) tratadas térmicamente a una temperatura de a) y b)400° C y c) y d) 373 °C. La morfología de películas delgadas a) y b) indica la total transformación a CdO (A) y (B), respectivamente.....	78
Figura 50. Imagen SEM de sección transversal de películas delgadas de CdO (A) y (B) con tratamiento térmico a 400°C.....	79
Figura 51. Espectro de reflexión, absorción y transmisión normalizado, en función de la longitud de onda de películas delgadas de CdSe formulación (A) y (B).	80
Figura 52. Gráfico de Absorción vs Energía para la muestra de CdSe.	81
Figura 53. Gráfico de band gap directo a partir del método de Tauc para la muestra (A) y (B) de CdSe.	82
Figura 54. Espectro de baja resolución o tipo survey de XPS, para películas delgadas de CdSe (A) y (B).	83
Figura 55. Espectros de XPS de alta resolución para películas delgadas de CdSe (A) y (B), de cadmio y selenio.....	84
Figura 56. Imagen SEM para películas de CdSe (A) y (B)	85
Figura 57. Espectro de baja resolución o tipo Survey de XPS para el material CdTe (B), incluyendo el valor de referencia para el carbono 1s.....	86
Figura 58. Espectros en alta resolución de XPS obtenidos del material CdTe (B), para los elementos a) carbono, b) cadmio y c) telurio.....	87
Figura 59. Imagen SEM de películas delgadas de CdTe (B) a escala de trabajo de a)10 y b) 5 μm. Imagen EDS de la muestra CdTe (B).	88
Figura 60. Pozo de potencial periódico.....	107
Figura 61. a) gráfico de la función $PK\sin Ka + \cos Ka$ y b) gráfico de la energía vs. Número de onda para el potencial de Kronig-Penney.....	111

ABREVIATURAS Y ACRONIMOS

- CdCO_3

Carbonato de cadmio

- CdO

Óxido de cadmio

- CdSe

Seleniuro de cadmio

- CdTe

Teleruro de cadmio

- XRD

Difracción de rayos X

- TEM

Microscopía electrónica de transmisión

- SEM

Microscopía electrónica de barrido

- XPS

Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.

- TGA

Análisis termogravimétrico

- CBD (siglas en ingles)

Deposito por baño químico

- TT

Tratamiento térmico

- ETV

Evaporación térmica al vacío

- CdCl_2

Cloruro de cadmio

- $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$

Citrato de Sodio

- NH_4OH

Hidróxido de amonio

- NaHCO_3

Bicarbonato de Sodio

- NaH_2BO_4

Borato de Sodio

- Survey

Análisis XPS de baja resolución

- Multiplex

Análisis XPS de alta resolución

INTRODUCCIÓN

Los avances en torno a la síntesis de semiconductores han sido muy importantes en el desarrollo de la electrónica moderna para la creación de tecnología que facilita en gran medida las actividades diarias de las personas.

La comunidad científica ha incrementado su interés en la síntesis de materiales a escala nanométrica y en películas delgadas, buscando optimizar y controlar sus propiedades físicas, mediante la aplicación directa de los principios fundamentales. También, diversos campos de la ciencia han encontrado posibles aplicaciones de estos materiales que permiten resultados nuevos y efectivos en el tratamiento de enfermedades, en la producción de dispositivos electrónicos manufacturados como catalizadores, celdas solares, diodos y sensores que facilitan las tareas cotidianas. Particularmente, las investigaciones están dirigidas en la optimización de propiedades y en los métodos de síntesis de semiconductores formados por el grupo II y VI, es decir, metales del grupo II como el cadmio, el zinc; con aniones del grupo VI, como el selenio, el azufre, el telurio o el oxígeno.

Los compuestos formados por elementos de los grupos II-VI suelen tener estructura cristalina cubica (zincblenda), hexagonal (wurzita) o una mezcla de las dos estructuras cristalinas. Su característica principal es que su ancho de banda directa o *band gap* directo comprende la región del ultravioleta hasta el infrarrojo, pero también es posible sintonizar su *band gap* en cualquier energía del espectro electromagnético, lo cual indica que es una clase importante de materiales que compiten con otros semiconductores para su utilización en dispositivos optoelectrónicos.

Por lo tanto, este trabajo de investigación está enfocado en el desarrollo de formulaciones que permitan la síntesis de películas delgadas de CdCO_3 y calcogenuros de cadmio, así como en el estudio de sus propiedades estructurales, ópticas, morfológicos y de composición química.

En el capítulo I se exponen los antecedentes particulares de películas delgadas de CdCO_3 , CdO , CdSe y CdTe ; en el capítulo II se exponen los conceptos importantes en torno a la física

de semiconductores, así como las técnicas de caracterización utilizadas, enfatizando los principios físicos involucrados en cada técnica y su arreglo experimental.

En el capítulo III se describe los diferentes métodos de síntesis seleccionados para obtener las películas delgadas de CdCO_3 , CdO , CdSe y CdTe :

1. Depósito por baño químico (CBD) para obtener películas delgadas CdCO_3 . El método proporciona resultados eficientes que no requieren altos costos de producción y consiste en el uso de una fuente de iones de cadmio, agentes complejantes para controlar la reacción y una fuente de carbonato. Los parámetros en consideración en las formulaciones (A) y (B) desarrolladas con el fin de obtener películas delgadas de CdCO_3 son temperatura, concentración molar y tiempo de reacción.
2. Tratamiento térmico (TT) en películas CdCO_3 obtenidas en ambas formulaciones para su transformación en películas delgadas de CdO .
3. Evaporación térmica en vacío (ETV) a películas delgadas de CdCO_3 obtenidas en ambas formulaciones para promover un intercambio iónico y producir películas delgadas de CdSe y CdTe .

Después son estudiadas las propiedades ópticas, estructurales, morfológicas, y de composición química mediante el uso de técnicas específicas, como la absorción óptica por reflectancia difusa en el rango de UV-vis, Microscopia electrónica de barrido (SEM), Microscopia electrónica de transmisión (TEM), Difracción de rayos X (XRD), Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) y análisis termogravimétrico (TGA). Los resultados correspondientes se discuten en el capítulo IV.

En el capítulo V se presentan las conclusiones generales en torno a los materiales obtenidos. Finalmente, en la sección de anexos se presentan algunos desarrollos matemáticos importantes para la obtención de la función de Kubelka Munk, modos de vibración y potenciales termodinámicos.

Objetivo general

Estudio de propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y de composición química de películas delgadas semiconductoras de CdO, CdSe, CdTe, sintetizadas a partir de dos formulaciones desarrolladas para la obtención de películas de CdCO₃ precursoras, mediante la técnica de depósito por baño químico y el uso de tratamiento térmico para la obtención de películas delgadas de CdO e intercambios iónicos por evaporación térmica para obtener películas delgadas de CdSe y CdTe.

Objetivos específicos

- Desarrollar formulaciones por el método de depósito por baño químico (CBD) para películas precursoras de carbonato de cadmio, CdCO₃.
- Obtener películas delgadas de CdO mediante tratamiento térmico aplicado a películas de CdCO₃ precursoras y evaporación térmica a películas precursoras de CdCO₃ para obtener CdSe y CdTe.
- Realizar variación de parámetros en los métodos de síntesis para controlar la estabilidad y homogeneidad en los materiales sintetizados y que muestren reproducibilidad.
- Estudiar propiedades ópticas, estructurales, morfológicas y de composición química de los materiales semiconductores propuestos a partir de las técnicas:
 1. Absorción óptica por reflectancia difusa en la región UV-vis con la finalidad de obtener los espectros de absorción óptica para calcular el *band gap* de las películas y/o polvos de CdCO₃, CdO, CdSe y CdTe.
 2. Difracción de rayos X (XRD) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM) para conocer la estructura cristalina de las películas y polvos de CdCO₃, CdO, CdSe y CdTe.
 3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) para obtener imágenes de la morfología superficial de películas delgadas y polvos de CdCO₃, CdO, CdSe y CdTe.

4. Otras técnicas complementarias como las espectroscopias Raman, XPS, y PL, así como EDS y TGA pueden ser utilizadas para el estudio y análisis de los materiales propuestos en este trabajo de investigación.
- Participar en dos congresos internacionales.
 - Publicar al menos un artículo en una revista indizada.

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES PARTICULARES

Carbonato de cadmio (CdCO_3)

El carbonato de cadmio, CdCO_3 , es la principal fuente natural de cadmio y es utilizado en la producción de baterías de litio mediante el método hidrotérmico [1, 2]. También es un material precursor en la síntesis de películas de CdO , las cuales son prometedoras para la fabricación de celdas solares, sensores y fotodiodos [3,4]. Es reportado como componente principal en materiales fotoconductivos, por ejemplo, CdCO_3/CdS [5], materiales fotocatalíticos [6-8] y utilizado en un inmunosensor para la detección de la proteína β amiloide, que está presente en personas que padecen Alzheimer [9].

Recientemente se reportó en la literatura el diseño de $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{CdCO}_3/\text{CdS}$, un nanocomposito utilizado como fotocatalizador para la producción de H_2 mediante el proceso de fotocátalisis del agua a partir de la radiación solar [8]. El H_2 es un gas diatómico que puede ser utilizado como dispositivo para almacenar energía y se denomina vector energético. La principal ventaja del H_2 como combustible es que no produce emisiones de CO_2 lo cual permitiría disminuir la huella de carbono ocasionada por los combustibles fósiles, debido a que la combustión de H_2 con oxígeno produce agua y calor. El autor cita el artículo derivado de esta investigación como referencia para la síntesis de películas delgadas de CdCO_3 [10].

La energía nuclear representa una alternativa interesante como fuente de energía limpia. Por ello, otra aplicación importante que involucra al CdCO_3 como material fotocatalítico es en la remoción/extracción de uranio hexavalente (U(VI)) en aguas residuales nucleares [11]. Esto representa una aportación importante porque permite contrarrestar la contaminación por uranio y solventar la escasez de minerales terrestres de uranio [12, 13].

El carbonato de cadmio nanoestructurado se ha reportado con morfologías esféricas [3], hilos [9] y otras estructuras complejas [14]. La síntesis de carbonato de cadmio se ha realizado mediante el método hidrotérmico [14-16], sonoquímico [3], síntesis mediante la variación de volúmenes de etilenglicol (EG) y agua [17], por baño químico (CBD) [18] e incluso mediante síntesis microbial [19, 20].

El carbonato de cadmio ha sido sintetizado vía hidrotérmica a una temperatura de 160 °C por Huang *et al.*, los resultados indican que es un material con *band gap* indirecto de 2.29 eV y estructura policristalina romboédrica [16]. Además, presenta tres centros de emisión en 408, 530 y 708 nm, que son relacionados con la transición de electrones desde la banda de conducción a la banda de valencia y el nivel de energía del defecto. Por otro lado, Barboza *et al.* [21], realizaron el cálculo de la estructura de bandas para materiales CdXO₃ (X = C, Si, Ge, Sn, Pb) mediante la teoría del funcional de densidad (DFT), utilizando la carta cristalográfica ICSD 20181 obtienen para CdCO₃ un *band gap* indirecto de 2.94 eV y estructura cristalina hexagonal. Por otro lado, O. Portillo Moreno *et al.*, obtuvieron a partir de la técnica de baño químico verde a una temperatura de 40°C, películas delgadas de CdCO₃ con un espesor de 2049 nm, esto resultados indican que la respuesta óptica del material depende del tamaño de grano y condiciones de síntesis. También reportaron un *band gap* directo ~4.0 eV y estructura cristalina romboédrica con dirección preferencial en el plano (0 1 4) y tamaño de grano ~42.92 nm calculado a partir del pico de difracción principal (0 1 2). La morfología de las películas es variada, presentando cubos, hilos y esferas de distintos tamaños. Mediante el método sonoquímico Azadeh Askarinejad *et al.*, [3] sintetizaron nanopartículas de CdCO₃ con estructura cristalina romboédrica y parámetros de red $a = 4.9298 \text{ \AA}$, $c = 16.306 \text{ \AA}$, para su posterior uso en la síntesis de CdO, con estructura cristalina cúbica.

Calcogenuros

Los calcógenos, es decir, oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te) y polonio (Po), pertenecen al grupo VI de la tabla periódica. Son elementos con seis electrones de valencia, por lo tanto, el estado de oxidación -2 es el más común.

Los calcogenuros son materiales que contienen uno o más elementos calcógenos (Ej. S, Se o Te) como constituyente principal y un elemento electropositivo. Son materiales unidos por enlaces covalentes. Fundamentalmente son semiconductores cristalinos y dependiendo de su composición, su brecha de banda prohibida se encuentra en un rango de 1.0-4.0 eV [22].

Los materiales basados en calcogenuros poseen potenciales aplicaciones para la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. Por ejemplo, detectores infrarrojos,

biosensores, para el diseño de celdas fotovoltaicas, así como para la detección de radiación X y radiación γ , en el caso del telurio de cadmio [23, 24].

Oxido de cadmio (CdO)

El óxido de cadmio, CdO, es un semiconductor tipo n con un band gap directo entre 2.2-2.5 eV [3]. Posee una estructura cristalina cúbica y tiene aplicaciones en el campo de la optoelectrónica como película delgada de óxido conductor transparente (TCO), que es indispensable en la tecnología fotovoltaica ya que se requiere de un contacto eléctrico de gran área y transparencia óptica en el rango visible del espectro de luz [25, 26]. También el CdO se usa como TCO en pantallas de cristal líquido (LCD), diodos de emisión de luz (LED), como ánodo en diodos orgánicos emisores de luz (OLED), transistores y en sensores [27-30]. Las técnicas reportadas para la síntesis de películas delgadas de CdO son *spray pyrolysis* [31], sol-gel [30, 32], baño químico [33, 34], laser pulsado [35] y tratamiento térmico [36] y una variedad de técnicas para sintetizar nanoclusters y nano estructuras en forma de varillas y alambres [37].

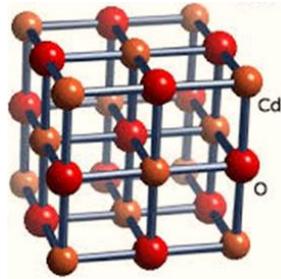


Figura 1. Estructura cristalina del óxido de cadmio.

J.G. Quinones-Galvan *et al.*, reportaron la síntesis por láser pulsado de películas delgadas no transparentes de CdO que presentaron una estructura cúbica policristalina con orientación preferencial en dirección (2 0 0) y tamaño de grano de 15 nm [35]. Posteriormente, hace una comparación con una muestra de CdO a la que le aplica un tratamiento térmico a 500 °C. Los resultados son corroborados a través del análisis de imágenes HR-TEM ya que se tiene la presencia de planos orientados en (2 0 0) en la muestra sin tratamiento térmico y en la muestra con tratamiento térmico en los planos (2 0 0) y (1 1 1). El *band gap* directo para ambas muestras es de 2.16 eV y 2.19 eV, respectivamente. Los análisis de fotoluminiscencia (PL)

demonstraron niveles de energía asociados a defectos localizados dentro del band gap. Por otro lado, V. Ganesh et al., utiliza la técnica de crecimiento por sol-gel para películas delgadas de CdO con un band gap de 2.79 eV y estructura policristalina cúbica y dirección preferencial (2 0 0) [32]. Realiza un dopaje con Tb^{3+} a través de la técnica *spin coating* pudiendo observar cambios en el tamaño de grano y un corrimiento en el *band gap* de 2.91 eV, es decir, hacia mayores energías.

Seleniuro de cadmio (CdSe)

El seleniuro de cadmio, CdSe, es un semiconductor *tipo n* con una potencial aplicación para su utilización en detectores de radiación, capacitores, sensores de gas, TFT, LED, fotocátalisis y como capa ventana en celdas solares [38-43]. A temperatura ambiente, el band gap directo de CdSe en bulto es 1.74 eV, con estructura cristalina hexagonal [44]. El CdSe en película delgada ha sido sintetizado mediante baño químico por Í.A. Kariper *et al.*, mostrando una estructura cristalina hexagonal y un aumento del ancho de banda prohibida al incrementar el pH en la reacción [44]. Mientras que R. B. Kale *et al.*, reportan que, por el método de baño químico a temperatura de 300 K se obtiene una estructura cristalina cubica y un *band gap* de 2.3 eV, pero al someter la muestra a una temperatura de 673 K se observa un proceso de recristalización, obteniendo una estructura hexagonal y un corrimiento en el *band gap* a un valor de 1.6 eV, lo cual se asocia a un incremento en el tamaño de grano de la película [45]. Por otro lado, A. A. Yadav *et al.*, utilizó el método *spray pyrolysis* y realizar una variación en la temperatura de los substratos en los que se hace el depósito del material se obtiene una variación en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de la película delgada [46]. Encontrando que la película de CdSe presenta mayor cristalinidad, uniformidad en la morfología y un ancho de banda de 1.74 eV si la temperatura del substrato es 300 K. Sin embargo, la estructura cristalina es hexagonal independientemente de la temperatura. Con lo que, dependiendo de las condiciones iniciales de síntesis, se ha observado una variación en las propiedades del material. Actualmente sigue siendo un material de interés ya que es un compuesto que, debido a su tamaño y su absorbancia en el espectro visible debido a los efectos de confinamiento cuántico, puede ser utilizado como una capa absorbente en celdas solares. A partir de la técnica de electrodeposición, S. Thanikaikarasan *et al.*, sintetizan

películas que tienen estructura hexagonal policristalina y *band gap* directo de 1.79 eV [47]. R. Sabeb *et al.*, proponen el método de evaporación térmica para la obtención de películas delgada de CdSe con estructura cristalina hexagonal. Posteriormente aplican un tratamiento térmico observando que el *band gap* de energía decrece de 2.17 eV a 1.69 eV por efectos del tratamiento térmico [43].

Teluro de cadmio (CdTe)

El semiconductor telurio de cadmio, CdTe, es un semiconductor *tipo p* y posee un *band gap* que es cercano al *band gap* óptimo (con relación a la irradiancia solar) para la conversión de energía solar a energía eléctrica. Desde comienzos de la década de los setenta, es considerado como un material semiconductor muy prometedor para la detección de rayos X y de rayos γ [48] así como en sensores de NO₂, un gas tóxico que es dañino para los humanos y para el medio ambiente [49]. Rupali Kulkarni *et al.*, sintetiza CdTe con estructura policristalina cúbica utilizando un magnetrón RF. Al incrementar la potencia RF desde 30 a 120 W decrece el *band gap* desde 2.34 eV a 1.44 eV. Observando que el rango de *band gap* óptimo para la utilización del CdTe en una celda solar se obtiene con una potencia RF mayor a 70 W [50]. Pandey *et al.*, utilizando la técnica de ablación laser, obtiene CdTe con distintas estequiometrias, cuando el sustrato a diferente temperatura y distinta energía del pulso, con 50 mJ la fase es cúbica, mientras que cuando la energía de laser incrementa a 200 mJ hay un corrimiento en los picos correspondientes a una fase hexagonal [51]. El *band gap* correspondiente a cada caso, es 1.6 eV y 1.54 eV, respectivamente.

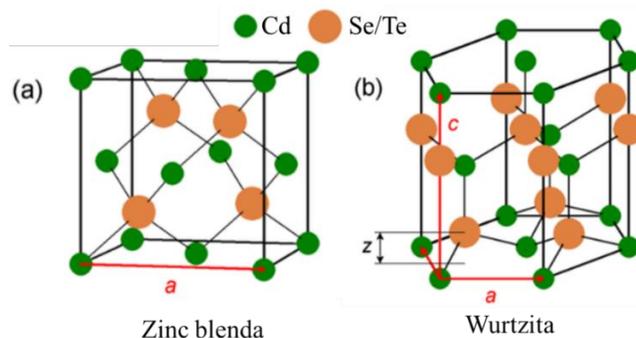


Figura 2. Estructura cristalina del seleniuro de cadmio y telurio de cadmio.

CAPÍTULO II: ANTECEDENTES

Clasificación de los materiales

Los materiales sólidos pueden clasificarse respecto a su ordenamiento atómico en sólidos amorfos, cristalinos o policristalinos. Cuando los átomos en un sólido están acomodados de manera irregular sin seguir un orden específico, o bien si su ordenamiento es de muy corto alcance, el material se denomina amorfo. Si la disposición de los átomos que conforman al sólido es estrictamente periódica, es decir, están acomodados en un orden definido y regular se denomina sólido cristalino de largo alcance. Por otro lado, el sólido policristalino consiste en un ordenamiento de corto alcance, donde los átomos siguen el orden regular solamente en secciones del cristal. La distinción entre los sólidos amorfos, cristalinos y policristalinos es posible a partir del uso de técnicas como difracción de rayos X (XRD) o microscopía electrónica de transmisión (TEM) que permiten caracterizar la estructura cristalina de los materiales. Generalmente, los investigadores están interesados en encontrar materiales cristalinos para su aplicación en láseres, física de alta energía, tecnología biomédica, diodos emisores de luz y celdas solares.

En un sólido cristalino, los átomos están ordenados siguiendo un orden periódico tridimensional. Por lo tanto, si se considera al arreglo más pequeño de átomos denominado celda unitaria de la red de Bravais, se tiene una descripción geométrica completa de la red cristalina [52]. Con ello, es posible construir todo el cristal desplazándose a lo largo de las tres direcciones de la red cristalina mediante una operación de traslación desde un punto de referencia ubicado en un origen (0,0,0) que cumple con la condición de periodicidad:

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1)$$

Con

$$\vec{R} = u\hat{a}_1 + v\hat{a}_2 + w\hat{a}_3$$

Donde \hat{a}_1 , \hat{a}_2 y \hat{a}_3 , son vectores bases no coplanares y u , v y w son enteros. Los vectores \hat{a}_1 , \hat{a}_2 y \hat{a}_3 definen en el espacio real un paralelepípedo denominado celda unitaria.

Existen siete sistemas cristalinos que conducen a catorce redes de Bravais, dependiendo de la longitud de tres vectores bases no coplanares, los ángulos entre ellos y el número de puntos de la red en una celda unitaria [52, 53]. Los materiales semiconductores forman estructuras cúbicas o hexagonales (Zincblenda o Wurtzita) pero los semiconductores elementales, por ejemplo, Si y Ge poseen una estructura cristalina similar a la del diamante [54].

Sin embargo, la red en el espacio real no es la única asociada a un cristal. Es posible definir la red recíproca para el estudio de la propagación de partículas (electrones, neutrones) en su comportamiento ondulatorio o radiación electromagnética en su interacción con el cristal. Si se considera en la red cristalina la propagación de ondas planas de la forma $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, de longitud de onda asociada $\lambda = 2\pi/k$ y vectores de onda k con la periodicidad de la red de Bravais, los vectores \vec{k} generarían la red recíproca. Entonces, si $f(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, se cumple la condición de periodicidad (1) y por lo tanto se puede expresar en términos de un desarrollo de Fourier:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} f(\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = f(\vec{r} + \vec{R}) = \sum_{\vec{k}} f(\vec{k})e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})}$$

Por la ortogonalidad de las ondas planas, se cumple que

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 1$$

O bien

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi n$$

Considerando que la red cristalina tiene una celda unitaria definida por los vectores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 , y \vec{a}_3 , la red recíproca correspondiente tiene una celda unitaria definida por los vectores base \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y \vec{b}_3 de la forma

$$\vec{b}_1 = \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}, \quad \vec{b}_2 = \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} \quad \text{y} \quad \vec{b}_3 = \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)}$$

En la física del estado sólido, el factor de 2π generalmente se incluye en la forma de los vectores \vec{b}_1 , \vec{b}_2 y \vec{b}_3 , pero comúnmente se omite en cristalografía. A partir de estas relaciones se puede ver que \vec{b}_1 es un vector normal al plano que contiene tanto al vector \vec{a}_2

y \vec{a}_3 . El producto vectorial $\vec{a}_2 \times \vec{a}_3$ tiene una magnitud igual al área del plano formado por los dos vectores, mientras que $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ corresponde al volumen V de la red.

En general, el vector \vec{H} en el espacio recíproco es de la forma

$$\vec{H} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$$

Los índices de Miller (hkl) se definen como los recíprocos de las intersecciones fraccionarias que el plano hace con los ejes cristalográficos, es decir, son intersecciones en la base recíproca del material cristalino. Siendo \vec{H} normal al plano (hkl). La distancia d_{hkl} entre planos adyacentes con índices de Miller (hkl) es $d_{hkl} = 1/|\vec{H}|$, es decir, el inverso del vector de red recíproco es el vector de red cristalina y el recíproco de el volumen de la celda unitaria corresponde al volumen V^* de la celda unitaria recíproca.

En general, cualquier estructura cristalina tiene una red cristalina en el espacio real (longitud), su correspondiente red recíproca (1/longitud) y el patrón de difracción producido por un cristal que es un mapa de la red recíproca del cristal.

En la literatura se reporta al carbonato de cadmio (CdCO_3) con una estructura cristalina hexagonal y grupo espacial R-3c (167) [3, 16, 18]. El óxido de cadmio (CdO) tiene una estructura cúbica como la de cloruro de sodio, como se muestra en la figura 1 [15, 32, 35]. En el caso de seleniuro de cadmio (CdSe) y telurio de cadmio (CdTe), son semiconductores binarios que pueden presentar estructura cristalina hexagonal (wurzita) o cúbica (zincblenda), o bien una mezcla de ambas [44, 45, 50, 51, 55]. Ver figura 2.

Los ángulos en el espacio recíproco para una estructura cúbica y hexagonal se pueden calcular a partir de las ecuaciones (2) y (3).

El ángulo para estructuras cúbicas se calcula [56]

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \right) \quad (2)$$

Para la estructura hexagonal [57]

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2}} \right) \quad (3)$$

Difracción de Bragg en el espacio real y reciproco.

Un haz incidente de radiación o partículas (por su dualidad onda-partícula) es difractado por un cristal solo si se satisface la condición de Bragg. Ver figura 3.

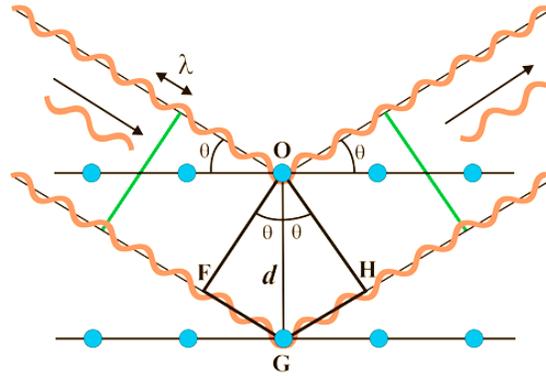


Figura 3. Difracción de Bragg.

La diferencia de camino óptico de la radiación reflejada debe ser igual al número entero de longitudes de onda, lo cual no lleva a la condición de Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (4)$$

Donde:

θ es el ángulo de incidencia

λ es la longitud de onda de los rayos X

d es la distancia interplanar entre los planos de átomos,

n , es el orden de la difracción (un número entero igual o mayor que uno)

Para determinar la estructura de un cristal es posible observar el patrón de difracción mediante radiación o partículas con una longitud de onda comparable con el espaciamiento de red, por ejemplo, fotones de Rayos X $\sim 1\text{\AA}$.

De manera complementaria, se presenta el análisis de difracción en el espacio recíproco.

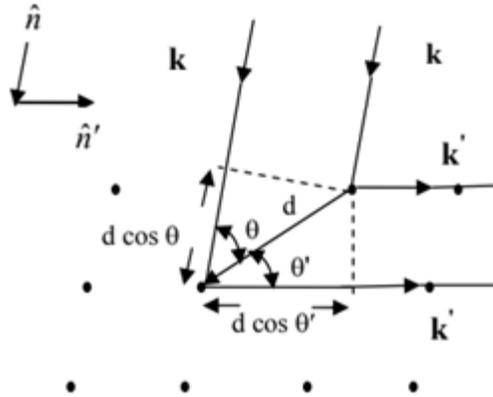


Figura 4. Formulación de Von Laue

En la figura 4, se considera un haz incidente con vector de onda \vec{k} en dirección \hat{n} y longitud de onda λ ; un haz dispersado con vector de onda \vec{k}' en dirección \hat{n}' y longitud de onda λ . Si se consideran dos haces dispersados separados por un vector \vec{d} , la diferencia de camino óptico es:

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}')$$

La condición de interferencia constructiva:

$$\vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') = n\lambda$$

O bien

$$\vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi n \quad (5)$$

Con n entero.

Si ahora, se considera todas las posibles dispersiones

$$\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') = 2\pi n$$

O de manera equivalente:

$$e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{R}} = 1$$

La condición de Laue implica que se producirá una interferencia constructiva si el cambio del vector de onda $\vec{G} = \vec{k} - \vec{k}'$ es un vector de la red recíproca.

$$-\vec{k}' = \vec{G} - \vec{k}$$

Calculando $|\vec{k}'|^2$

$$|\vec{k}'|^2 = |\vec{G}|^2 - 2\vec{G} \cdot \vec{k} + |\vec{k}|^2$$

Ahora, considerando que el vector de onda incidente \vec{k} y el vector de onda dispersado \vec{k}' satisfacen la condición de Laue en el espacio recíproco, es decir, $\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k}$ y además $|\vec{k}| = |\vec{k}'|$. Se tiene la ecuación (6)

$$|\vec{G}|^2 = 2\vec{G} \cdot \vec{k} \quad (6)$$

Sustituyendo (5) en (6)

$$|\vec{G}|^2 = 2 \left(\frac{2\pi n}{d} \right) \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \sin \theta = \left(\frac{2\pi n}{d} \right)^2 \rightarrow 2d \sin \theta = n\lambda$$

Recuperando la forma de la ecuación (4).

Ecuación de Scherrer

El tamaño de cristalita es calculado a partir de la ecuación de Scherrer [58], la cual es válida cuando el material difractante es libre de deformaciones o tensiones.

$$\beta_c = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} \quad (7)$$

Donde D es el tamaño de cristalita, β_c es el ensanchamiento del pico debido al tamaño del cristalita en radianes, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X ($\text{CuK}\alpha=1.5406 \text{ \AA}$), k es la constante de Scherrer y θ es el ángulo de difracción. Los picos de difracción de rayos X pueden mostrar un ensanchamiento debido a dos contribuciones fundamentales: la primera debido a la conformación estructural del material, es decir, tamaño del cristal y estrés de la red cristalina, la segunda contribución es debido a factores instrumentales. Si el equipo para analizar el material está correctamente calibrado, la contribución instrumental es considerada

despreciable. Por lo tanto, en el caso en el que se desarrolle tensión o deformación en la red cristalina ya sea por el proceso de deposición o postdeposición de la película delgada y además se considere el tamaño de la cristalita se debe utilizar el método de Williamson-Hall [59].

$$\beta = \beta_c + \beta_s$$

O bien

$$\beta = \frac{k\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta$$

Donde, β es el ancho medio del pico observado (FWHM), β_s es la contribución al pico de difracción debida a la deformación de la red y ε es un parámetro asociado a la tensión de la red.

Multiplicando la ecuación por $\frac{\cos \theta}{\lambda}$, y tomando $k = 1$, se obtiene la expresión:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (8)$$

La gráfica de $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ vs $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ es una línea recta que tiene pendiente 4ε y el recíproco de la intercepción $\frac{1}{D}$ representa el tamaño de cristalita.

Teoría de bandas

Otra clasificación de sólidos es de acuerdo con su facilidad para conducir la corriente eléctrica, teniendo en esta clasificación a conductores, semiconductores y aislantes. O bien en sus rangos de resistividad, propiedad inversa a la conductividad, entre 10^{-8} hasta $10^{-3} \text{ohm} \cdot \text{cm}$, 10^{-3} hasta $10^8 \text{ohm} \cdot \text{cm}$ y 10^8 hasta $10^{18} \text{ohm} \cdot \text{cm}$, respectivamente. Por lo tanto, del semiconductor es considerada como una propiedad importante la dependencia de la conductividad con la temperatura. Es decir, la conductividad en los semiconductores aumenta con el aumento de la temperatura, mientras que la conductividad en los metales disminuye con el aumento de la temperatura [52, 60].

Tabla 1. Valores típicos de Resistividad

Material	Resistividad (ρ) <i>ohm · cm</i>	Ejemplo
Conductor	$10^{-8} - 10^{-3}$	Cu, Ag, Au
Semiconductor	$10^{-3} - 10^8$	Si, PbS, CdSe
Aislante	$10^8 - 10^{18}$	Al_2O_3 , SiO_2

La conductividad eléctrica corresponde a la suma de las contribuciones individuales de la conductividad para cada portador de carga en cada tipo de material. En la tabla 1 se indican rangos de resistividad para los materiales conductor, semiconductor y aislante.

Además de las concentraciones de portadores de carga, las diferencias entre los conductores, semiconductores y aislantes obedecen a las diferencias entre sus esquemas de bandas de energía.

La teoría de bandas indica que los orbitales de valencia de los átomos en un sólido interactúan generando un conjunto de orbitales moleculares que se extienden por todo el sólido. El conjunto continuo de niveles de energía permitidos es una banda de energía. La diferencia de energía entre el nivel más alto de una banda y el nivel más bajo de otra banda es la banda prohibida o *band gap*. La figura 5 presenta un esquema de bandas de energía para materiales conductor, semiconductor y aislante.

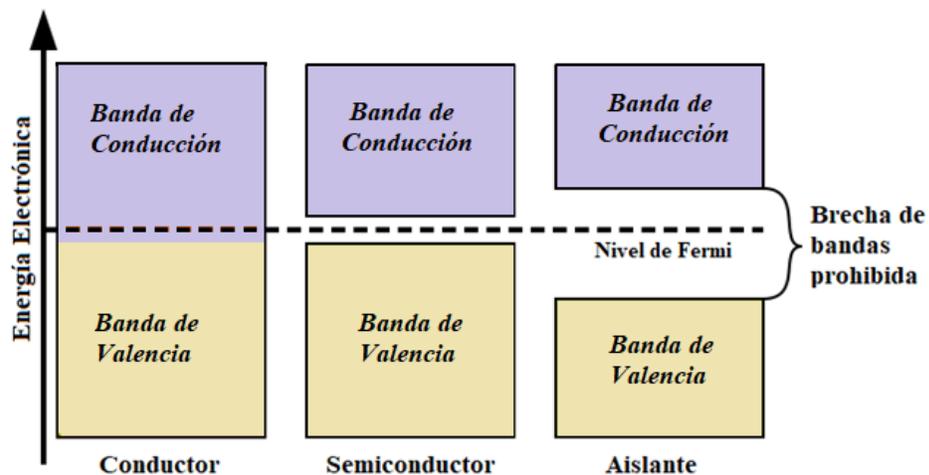


Figura 5. Esquema de Banda de Energía para Conductor, Semiconductor y Aislante.

En el caso de los semiconductores el ancho de banda prohibida o *band gap* corresponde a un intervalo de energías entre la banda de valencia y la banda de conducción del semiconductor en la que no hay niveles de energía permitidos para los electrones. En los semiconductores el ancho de banda comprende el rango de energías entre 0.1 y 4.0 eV. Por lo cual, con un incremento pequeño de energía, son promovidos los electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, generando por cada electrón, un hueco en la banda de valencia que también se denomina portador de carga positivo.

En el apéndice A se presentan los desarrollos fundamentales para justificar la teoría de bandas en el contexto de la mecánica estadística cuántica.

Los materiales semiconductores se pueden clasificar por la cantidad de impurezas que posean en semiconductores intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores extrínsecos pueden ser de tipo *p* o tipo *n*, cuando un semiconductor tiene impurezas o se añaden defectos al cristal, en condiciones de temperatura ambiente, se generan niveles de energía en la banda prohibida, este proceso se conoce como dopaje, pudiendo existir el predominio de portadores de carga positivos (huecos) se denomina al semiconductor como *tipo p*, por lo que $p > n$. Por otro lado, cuando predominan portadores de carga negativos (electrones) el semiconductor es *tipo n*, es decir, $n > p$. Tanto en los semiconductores tipo *n* y tipo *p*, la conductividad aumenta con respecto a la temperatura, al incrementarse el número de portadores libre y la carga neta es cero.

La figura 6 presenta un diagrama de bandas ilustrativo sobre la transición electrónica en semiconductores intrínsecos y extrínsecos: tipo *p* y *n*.

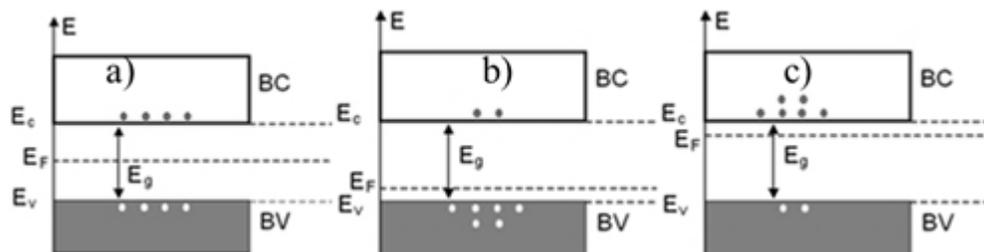


Figura 6. Diagrama de bandas de semiconductores a) intrínsecos, extrínsecos: tipo b) *p* y c) *n*.

Procesos de absorción en semiconductores

Cuando un haz de luz monocromática incide sobre un semiconductor con energía $h\nu$ mayor que el ancho de banda del material, los electrones en la banda de valencia absorben esta energía y realizan una transición hacia la banda de conducción. Por lo tanto, acorde a la forma del diagrama de bandas de energía de un semiconductor, puede haber dos tipos de transiciones cuando los electrones absorben luz, por lo cual surge la clasificación de semiconductores de *band gap* directo o indirecto.

Transiciones electrónicas directas e indirectas

Los semiconductores se pueden clasificar según el tipo de banda prohibida como semiconductores directos o indirectos. La banda prohibida tiene una gran influencia en la absorción óptica, estructura y la conductividad eléctrica del material. Las transiciones directas ocurren cuando un fotón es absorbido para excitar un electrón de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB) y no hay cambio en el vector de onda $\vec{k} = 0$ del electrón (conservación del momento), en cambio las transiciones son indirectas si el fotón y el fonón contribuyen a la transición electrónica y al cambio del vector de onda, es decir, \vec{k} no corresponde con el mismo valor para el mínimo de la banda de conducción y para el máximo de la banda de valencia. Ver figura 7.

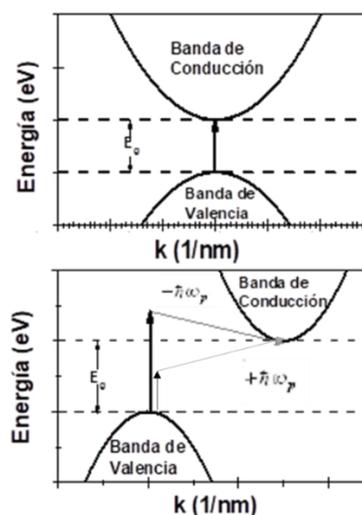


Figura 7. Bandas de energía permitidas en función de número de onda k para transiciones directas e indirectas.

Para entender cómo se producen las transiciones electrónicas en un semiconductor, se plantea la ecuación de Schrödinger correspondiente al cristal. Esto requiere un conjunto de aproximaciones para resolver el problema. Primero se parte del problema más general, es decir, la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos ya que involucra todos los átomos que conforman al cristal y por lo tanto a todos sus electrones, posteriormente se realiza la aproximación adiabática [61] para considerar que los núcleos están en reposo.

Ahora, es necesario reducir el problema multielectrónico al de un electrón en presencia de un potencial. De esta manera, la ecuación de Schrödinger que describe al problema mono electrónico es la misma para cada electrón y está dada por la ecuación:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_n(\vec{r}) = E_n \Psi_n(\vec{r}) \quad (9)$$

Es de vital importancia en el caso de un sistema cristalino, considerar su simetría, asumiendo $V(\vec{r})$ como un potencial periódico, entonces la forma del potencial será:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}) \quad (10)$$

Utilizando el Teorema de Bloch, la función de onda que es solución a la ecuación de Schrödinger tiene la forma:

$$\psi(\vec{r}) = U_k(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (11)$$

Con $U_k(\vec{r}) = U_k(\vec{r} + \vec{R})$

Que cumple con la condición de periodicidad y se conoce como función de Bloch del electrón. Un análisis unidimensional más detallado es presentado en el apéndice B de este trabajo de investigación.

Propiedades ópticas

La propagación de la luz o las ondas electromagnéticas en el rango visible también conocido como rango óptico permite evaluar la respuesta de los materiales, revelando transiciones electrónicas entre los niveles atómicos de sus constituyentes, las regiones que complementan la región óptica son la ultravioleta para longitudes de onda inferiores a 350 nm y la región infrarroja para longitudes de onda por encima de 800 nm.

En los materiales transparentes y semitransparentes la propiedad óptica más básica a estudiar, resulta ser la transmisión la cual es el cociente de la intensidad de luz transmitida con respecto a la intensidad de luz incidente para cada longitud de onda, es decir:

$$T = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (12)$$

Donde I_0 es la intensidad incidente mientras que I es la intensidad transmitida en el material. Estas intensidades se relacionan mediante la ley de Beer:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-\alpha z}$$

α y z , son el coeficiente de absorción y el camino recorrido por la luz en el material, respectivamente.

La absorción también denominada densidad óptica se define en términos de la transmisión de acuerdo con la siguiente expresión:

$$A = OD = -\log_{10} T \quad (13)$$

A su vez la absorción se relaciona con el coeficiente de absorción de acuerdo con la expresión:

$$A = \frac{\alpha l}{\ln 10} = 0.434\alpha z$$

Otros fenómenos destacados en la interacción entre el material-luz son la reflexión y la dispersión. En cuanto a la reflexión esta se define análogamente a la transmisión como un cociente entre la intensidad reflejada respecto a la intensidad incidente de la lámpara.

$$R = \frac{I_r(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (14)$$

También se puede calcular mediante un principio conservativo de la energía a partir de una expresión de normalización:

$$T + A + R = 1 \quad (15)$$

Método de Tauc

Para conocer el tipo de transición entre bandas es utilizado el método de Tauc. Esto a partir de la relación existente entre el coeficiente de absorción y el *band gap*. El coeficiente de absorción se define como:

$$\alpha = \frac{\hbar\omega(\text{probabilidad de transición/volumen}\cdot\text{unidad de tiempo})}{\text{intensidad total incidente}} \quad (16)$$

Y la variable de Tauc se expresa como:

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/n} = G(E - E_g)$$

Haciendo $\tilde{\alpha} = \frac{\alpha}{D}$

$$(\tilde{\alpha}\hbar\omega)^{1/n} = (\hbar\omega - E_g)$$

$$(\tilde{\alpha}E)^{1/n} = (E - E_g) \quad (17)$$

Donde:

\hbar = Constante de Plank

ω = frecuencia de oscilación

$\tilde{\alpha}$ = coeficiente de absorción

E_g = Energía de band gap

G = constante de proporcionalidad

n = constante relacionada a la transición electrónica

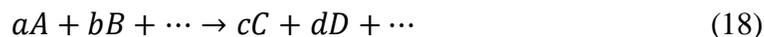
Para transiciones directas $n = 1/2$ y en el caso de transiciones indirectas $n = 2$.

Se puede encontrar una explicación más detallada para transiciones directas en el anexo B de la investigación que desarrolle en maestría [62].

Propiedades termodinámicas de una reacción química

Al estudiar una reacción química, se considera que el sistema son los reactivos y productos.

El entorno es el recipiente, en él se lleva a cabo la reacción y puede estar en contacto térmico con el sistema de reacción. La ecuación química que representa una reacción es



Las propiedades termodinámicas del sistema también conocidas como funciones de estado dependen solo del estado final e inicial del sistema y no del camino entre ambos, ejemplo de funciones de estado son presión, temperatura, energía interna, entalpia, entropía, etc.

Matemáticamente, el cambio para una propiedad de estado X se representa como:

$$\Delta X = X_{final} - X_{inicial}$$

En el caso de la entalpia, el cambio de entalpia en las reacciones químicas es igual a la diferencia de entalpías de formación estándar de productos y reactivos las cuales son obtenidas de tabulaciones experimentales [63, 64]. Se define como el cambio de calor que se produce cuando se forma un mol de un producto a partir de sus elementos(reactivos) a una presión de 1 atm y temperatura de 298.15 K. Se expresa como:

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^0(\text{reactivos}) \quad (19)$$

Donde:

n son los coeficientes estequiométricos

En el caso en que $\Delta H > 0$ se trata de reacciones endotérmicas y si $\Delta H < 0$ corresponde a reacciones exotérmicas.

La variación de entropía de una reacción depende de las entropías de productos y reactivos y se calcula:

$$\Delta S = \sum n \cdot \Delta S_f^0(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta S_f^0(\text{reactivos}) \quad (20)$$

La entropía es una función de estado que se interpreta como una medida del grado de desorden del sistema.

Por otro lado, es importante mencionar el proceso espontáneo ($\Delta G < 0$) y no espontáneo ($\Delta G > 0$). Un proceso espontáneo es aquel que transcurre de manera natural, sin que haya intervención externa para su realización. Sin embargo, si el proceso no es espontáneo no significa que este sea imposible, ya que puede producirse con la intervención de un agente externo.

La energía libre de Gibbs de formación también se puede enunciar como:

$$\Delta G = \sum n \cdot \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta G_f^0(\text{reactivos}) \quad (21)$$

La variación de la energía libre de Gibbs en condiciones diferentes al estándar se puede calcular utilizando la ecuación (51)

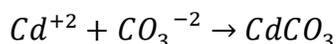
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (22)$$

Donde R es una constante, T es la temperatura de la reacción, Q es el cociente de reacción, el cual se define $Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$. Siendo A y B son las concentraciones de los productos, C y D concentraciones de los reactivos.

Ley de Hess

H, S y G son funciones de estado. Como en una reacción química ΔH , ΔS y ΔG son constantes estas cantidades y no dependen del camino seguido para pasar de un estado a otro independientemente de que la reacción se haya producido en una o más etapas. Por tanto, depende solo de los estados iniciales y finales.

Por ejemplo, para CdCO_3



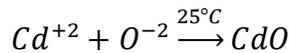
La entalpia de formación es:

$$\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0(\text{CdCO}_3) - 1 \text{ mol} \Delta H_f^0(\text{Cd}^{+2}) - 1 \text{ mol} \Delta H_f^0(\text{CO}_3^{-2})$$

$$\Delta H = -750.61 \text{ kJ} - (-75.9 \text{ kJ} - 677.14 \text{ kJ})$$

$$\Delta H = 2.43 \text{ kJ}$$

En el caso de CdO, se trata de una reacción exotérmica.



$$\Delta H = 1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0(\text{CdO}) - 1 \text{ mol} \Delta H_f^0(\text{Cd}^{+2}) - 1 \text{ mol} \Delta H_f^0(\text{O}^{-2})$$

$$\Delta H = -260.87 \text{ kJ} - (-75.9 \text{ kJ} + 249.17 \text{ kJ})$$

$$\Delta H = -433.27 \text{ kJ}$$

La entalpia de formación utilizada a una presión de 1 atm y temperatura de 298.15 K se obtiene de tablas experimentales [63, 64].

Técnica de Caracterización

Espectroscopia UV-vis por reflectancia difusa

Se ha desarrollado una técnica para cuantificar la reflexión sobre materiales en los que su superficie presenta rugosidades o inhomogeneidades en su composición, la cual se denomina reflectancia difusa y es estudiada mediante el modelo de Kubelka-Munk que fue desarrollado por Paul Kubelka y Franz Munk en 1931 [65].

La luz al propagarse en un medio material puede ser dispersada, absorbida, transmitida y reflejada ya sea de manera especular o difusa. La reflexión especular no brinda información suficiente de la composición de la muestra. En cambio, al hacer incidir luz de intensidad I_0 que se propaga en un material con espesor X al cual se le representa mediante la variable x , parte de ella será reflejada especularmente con una intensidad I_R . Por otro lado, en el interior ocurrirán sucesivas reflexiones en múltiples direcciones y propagaciones que se transmiten antes de que la luz sea reflejada difusamente, así como transmitida. Ver figura 8.

Denotando las intensidades respectivas como i_r , i_t , sus variaciones dependerán de manera acoplada de ellas mismas y de las variaciones del espesor:

$$di_r = -\alpha(-i_r)dx - s(-i_r)dx - s(i_t)dx$$

$$di_t = -\alpha(i_t)dx - s(i_t)dx - s(-i_r)dx$$

Donde α y s , son el coeficiente de absorción y de dispersión característicos del material. Mientras que R_∞ representa la reflectancia difusa total proveniente de la respuesta del material en todo su espesor así el semiplano de incidencia.

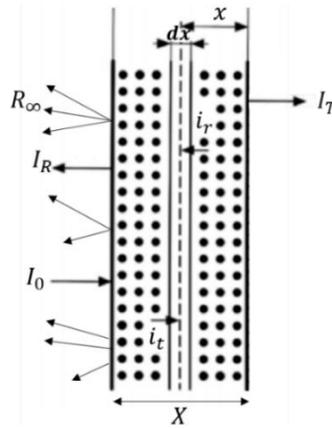


Figura 8. Esquema de intensidades incidente, transmitida y reflejada, así como el coeficiente de reflectancia difusa (R_∞), incidencia normal.

Resolviendo este sistema de ecuaciones diferenciales acoplado y considerando para fines prácticos que $x \rightarrow X$, es decir, si el material es relativamente grueso, se obtiene que la función de Kubelka-Munk es

$$F(R_\infty) \equiv \frac{\alpha}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (23)$$

Por lo tanto, la función de Kubelka-Munk es proporcional al coeficiente de absorción α del material. Esto es válido para cada longitud de onda que se hace incidir sobre el material. Además, es posible calcular el band gap a partir del espectro de absorción mediante el método

de Tauc. Los cálculos de band gap realizados en este trabajo de tesis fueron obtenidos a partir del modelo de Tauc, cuyas expresiones para transiciones directas e indirectas son:

$$\alpha \hbar \omega = C_2 (\hbar \nu - E_g)^{1/2} \quad (24)$$

$$\alpha \hbar \omega = C_1 (\hbar \nu - E_g)^2 \quad (25)$$

Difracción de rayos X

Los difractómetros de rayos X (XRD) consisten en un tubo de rayos X, un portamuestras y un detector de rayos X. El tubo de rayos X y el detector de rayos X se mueven en sincronía y la señal proveniente de la muestra se grafica en función de 2θ , obteniendo picos relacionados con la estructura cristalina del material estudiado [66]. Ver figura 9.

Cuando la radiación X interaccionan con un átomo su energía es absorbida, sin embargo, no es suficiente para que se liberen electrones y la energía debe volver a emitirse en forma de rayos X con la misma energía de la radiación incidente. Dado que la longitud de onda de los rayos X es del orden de la distancia entre los átomos que conforman a un cristal, es posible medir la distancia entre planos de átomos a partir del fenómeno de difracción de rayos X, el cual ocurre cuando las ondas dispersas interfieren constructivamente. Por lo tanto, un haz incidente de radiación o partículas (por su dualidad onda-partícula) es difractado por un cristal solo si se satisface la condición de Bragg.

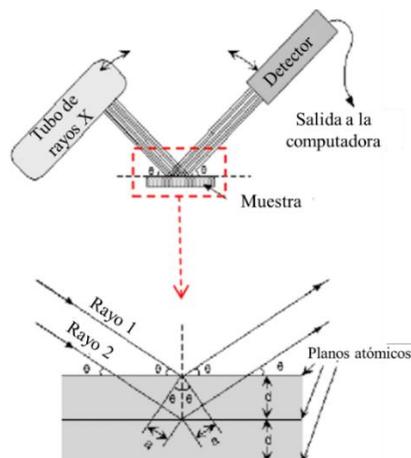


Figura 9. Esquema de equipo de XRD.

Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión funciona de forma similar a un microscopio óptico, pero en lugar de fotones son utilizados los electrones para la formación de imágenes, ya que por su naturaleza ondulatoria ambas partículas son protagonistas en este proceso. Las lentes electromagnéticas sustituyen a las lentes ópticas y las imágenes son visualizadas en una pantalla fluorescente o digital en lugar de los oculares. Por lo tanto, debido a la longitud de onda de De Broglie, asociada a los electrones, las micrografías obtenidas con TEM son de alta resolución en comparación con las que se obtendrían a partir de un microscopio de luz.

De la ecuación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (26)$$

Los electrones acelerados a través de una diferencia de potencial de 50 V, tienen una velocidad $v \sim 4.2 \times 10^6$ m/s y $\lambda \sim 0.17$ nm. Por lo tanto, la longitud de onda es comparable a las dimensiones atómicas.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) consiste en un cañón de electrones en el que un haz de electrones monoenergéticos es acelerado debido a una diferencia de potencial eléctrico entre el cátodo y ánodo. Las lentes condensadoras o magnéticas permiten definir el diámetro del haz de electrones y enfocarlos, ya que por efecto de la fuerza de Lorentz al estar en movimiento respecto del campo magnético y estar cargados eléctricamente, cambian su dirección de movimiento en cada instante de tiempo. Los electrones son transmitidos a través de la muestra que es colocada sobre una rejilla especial. El haz interactúa con la muestra, parte de los electrones rebotan en la superficie de la muestra y otros pasan a través de ella. Estos últimos son de utilidad para el microscopio de transmisión ya que de esta manera forman la micrografía de contraste, con la que se obtiene la información que permite conocer las distancias interplanares si se trata de una muestra cristalina. El lente objetivo es el más importante con él se da la formación de la imagen en el espacio real y el patrón de difracción en el espacio recíproco; y las lentes proyectoras son usadas para magnificar la imagen formada. El esquema básico de un microscopio electrónico de transmisión se ilustra en la figura 10.

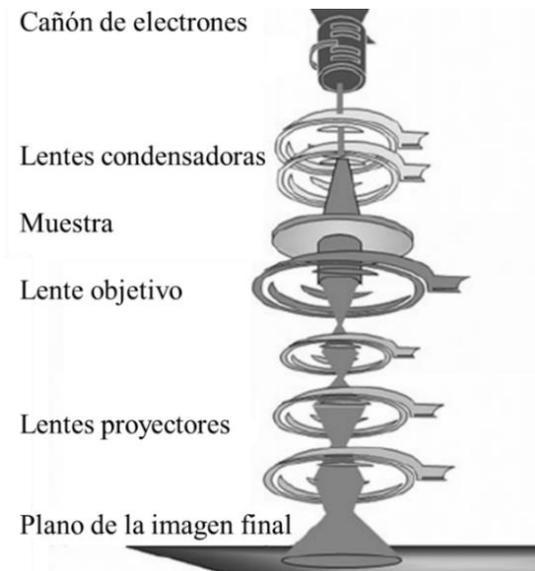


Figura 10. Microscopio electrónico de transmisión convencional [67].

El análisis de las micrografías de contraste en alta resolución se realizó mediante el uso del software Digital Micrograph Gatan [68], se determinó la estructura cristalina y se obtuvieron las distancias interplanares de las muestras analizadas.

Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

El físico sueco K. Siegbahn, recibió el Premio Nobel en Física en 1981 por el desarrollo de la técnica denominada Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por Rayos X (XPS), la cual proporciona información no solo relacionada con la composición atómica, sino también de la estructura y estados de oxidación de los elementos presentes en la muestra [69].

La superficie de la muestra es irradiada por fotones de rayos X con energía $h\nu$, generados mediante un ánodo de una fuente de $Al K_{\alpha}$ (1253.6 eV) o $Mg K_{\alpha}$ (1486.6 eV). El fotón interactúa con un electrón de los niveles más internos de la muestra cuya energía de enlace es E_b , de esta manera se crea un estado ionizado emitiendo un fotoelectrón con una energía cinética K que deberá superar la energía de enlace, la función trabajo de la muestra

Φ_s y la función trabajo del equipo Φ_A para finalmente ser detectado. En la figura 11 se representa un esquema del proceso de fotoemisión.

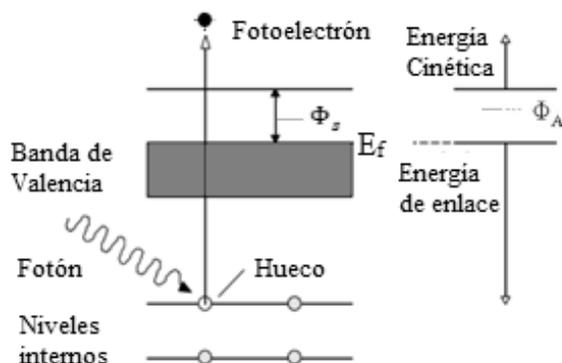


Figura 11. Representación del proceso de fotoemisión

Por conservación de energía:

$$h\nu = E_b + \Phi_s + (\Phi_A - \Phi_s) + K \quad (27)$$

o bien

$$h\nu = E_b + \Phi_A + K \quad (18)$$

Como la energía del fotoelectrón es conocida y la función trabajo del analizador es constante, se puede determinar la energía cinética a partir de la energía de enlace y viceversa.

Por otro lado, tras la salida del fotoelectrón de un nivel interno, la vacante es ocupada por otro electrón proveniente de un nivel más externo, el exceso de energía provoca la emisión de radiación que al interactuar con otros electrones permitirá la emisión de un electrón Auger o rayos X característicos. La figura 12 muestra las formas en que la radiación interactúa con los átomos del material.

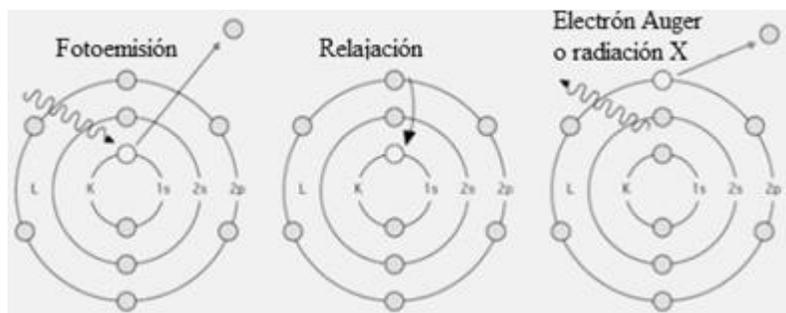


Figura 12. Proceso de emisión de electrones Auger y radiación X característica.

En los espectros de XPS de baja y alta resolución es graficada la intensidad como función de la energía de enlace, en el caso del espectro de baja resolución o *Survey*, comprende un rango de energías de enlace de 0-1100 eV. Los picos observados corresponden a niveles internos de los elementos presentes en la muestra analizada y a emisiones Auger, por lo que cada elemento posee un espectro único con una energía de enlace asociada. En el espectro de alta resolución o *Multiplex*, son seleccionadas los espectros correspondientes a cada elemento químico presente en la muestra, obteniéndose picos de alta resolución para cada uno de ellos.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM) utiliza el haz de electrones para realizar un barrido sobre la superficie del material. Un equipo SEM básico consiste en un cañón de electrones que produce el haz de electrones, lentes electromagnéticas que guían el haz y lo enfocan. Los detectores recolectan la señal generada por la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra (ya sea por dispersión directa o emitidos por la muestra) convirtiendo la señal en imágenes digitales. Actualmente, los equipos SEM también están equipados con detectores de dispersión de energía de rayos X que se emiten desde la muestra debido a las interacciones de los electrones incidentes con los átomos de la muestra [70]. La figura 13 muestra el esquema básico de los componentes de un SEM.

Las principales interacciones que ocurren entre el haz incidente y los electrones de la muestra:

- Rayos X característicos y de frenado por interacción elástica
- Electrones retrodispersados por interacción elástica
- Electrones Auger por interacción elástica
- Electrones secundarios por interacción inelástica.

Los que aportan información relevante para la formación de micrografías SEM son electrones retrodispersados (BSE) y electrones secundarios (SE), por interacción elástica e inelástica, respectivamente.

Los electrones retrodispersados provienen de capas más profundas de la muestra, mientras que los electrones secundarios se originan a partir de la interacción con la superficie de la

muestra. Por lo tanto, aportan diferentes tipos de información. Por ejemplo, en las imágenes formadas principalmente por electrones retrodispersados se muestra una alta sensibilidad a las diferencias en el número atómico, es decir, cuanto mayor sea el número atómico, más brillante aparecerá el material en la imagen. Las imágenes de electrones secundarios proporcionan información de la superficie más detallada.

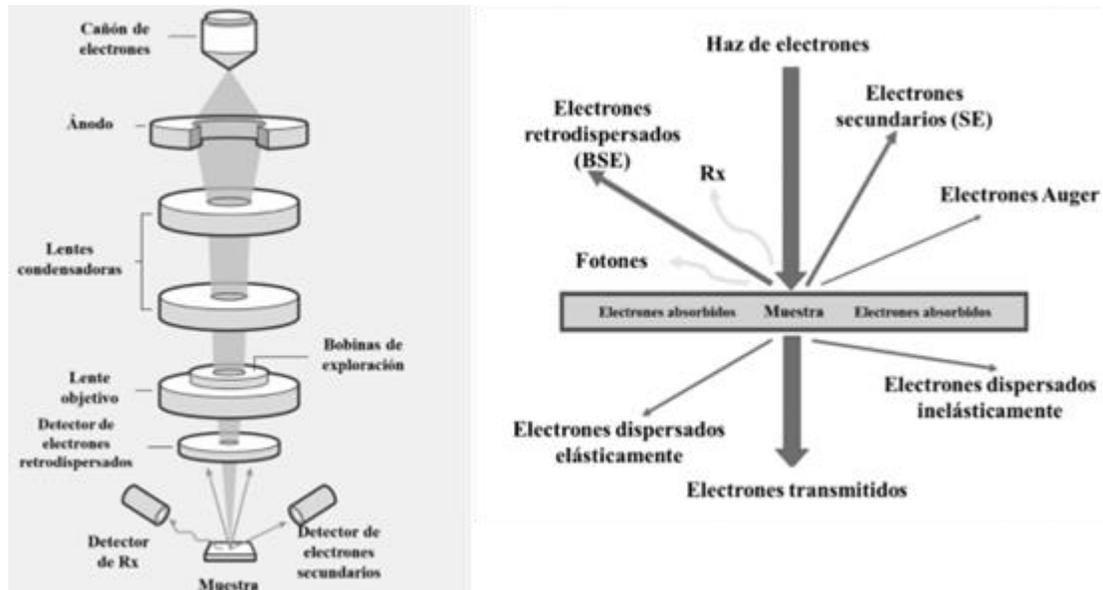


Figura 13. Microscopio electrónico de barrido y principales interacciones que ocurren entre el haz incidente y los electrones de la muestra.

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica utilizada para medir el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura, es decir, la pérdida o aumento de masa por reacciones químicas o cambios de estados producidos al variar la temperatura en una atmósfera determinada. El análisis TGA se realiza en un rango de temperaturas que alcanza los 1200 °C, aumentando gradualmente la temperatura de la muestra en el horno y al mismo tiempo se mide su peso en una balanza analítica que permanece fuera del horno. Cualquier cambio en la masa inicial “ m_1 ” de la muestra conduce a un mecanismo de corriente eléctrica a través de fotodiodos. La cantidad de corriente eléctrica utilizada para restablecer al estado inicial depende de la reducción de masa, ahora “ m_2 ”. Por lo tanto, el cambio en la masa (m_1

– m_2) es cuantificable y los datos se registran a través de un software en la computadora [71].
Ver figura 14.

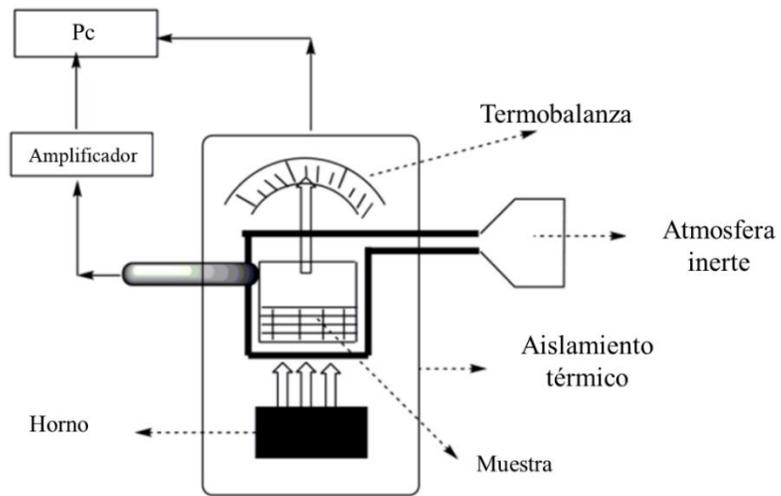


Figura 14. Esquema de un equipo TGA

CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS

Existe una gran cantidad de técnicas para la síntesis de películas delgadas y es posible clasificarlas en métodos físicos y químicos. Cada método de síntesis presenta ciertas ventajas y desventajas, por ejemplo, los métodos físicos generalmente requieren equipamiento muy específico, procedimientos complejos, condiciones de alto vacío y altas temperaturas, lo cual implica costos elevados en la producción de materiales. En el caso de los métodos químicos están involucradas gran cantidad de variables termodinámicas, ya que se requieren condiciones atmosféricas, de temperaturas, de pH específicas y tiempo de reacción distinto dependiendo del material a sintetizar.

Depósito por baño químico (CBD)

El método de depósito por baño químico (CBD), no requiere condiciones de alto vacío, ni equipos especializados y es sencillo para la síntesis de materiales, sin embargo, es un método químico en solución acuosa, se agregan reactivos y agentes complejantes, lo cual implica un gran número de variables termodinámicas a controlar para encontrar las condiciones óptimas con las que sea posible crecer películas delgadas sobre un sustrato de vidrio. La figura 15 muestra el proceso de síntesis de películas delgadas por el método de deposición por baño químico (CBD).

Los parámetros considerados durante la síntesis por baño químico son:

- ✓ La temperatura.
- ✓ El pH. Generalmente se trabaja con baños químicos de pH alto.
- ✓ Concentraciones molares de los compuestos participantes.
- ✓ Alta solubilidad en agua de la sal precursora.
- ✓ Naturaleza del sustrato.

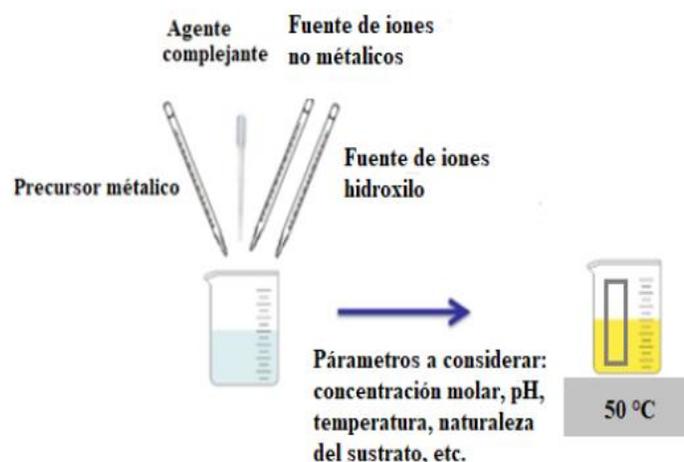


Figura 15. Esquema general de síntesis de películas delgadas por el método de deposición por baño químico (CBD)

Las formulaciones de películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B) desarrolladas en este trabajo de investigación se presentan en las tablas 2 y 3. Fueron realizadas variaciones en las formulaciones hasta llegar a las condiciones adecuadas y finales con las que se obtuvieron resultados favorables y posteriormente se observaron con técnicas de caracterización esenciales. Se elaboraron soluciones acuosas de los reactivos para llevar a cabo la síntesis de películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B) como se muestra a continuación. Las figuras 16 y 17 corresponden a películas de CdCO_3 (A) y (B), respectivamente.



Figura 16. Película delgada de CdCO_3 , formulación (A).

Tabla 2. Formulación de películas delgadas de CdCO₃ (A)

Orden y compuesto	Concentración	Volumen
1. CdCl₂	0.5 M	5 mL
2. Na₃C₆H₅O₇	0.5 M	20 mL
3. NH₄OH	2 M	15 mL
4. NaHCO₃	1 M	5 mL
5. H₂O	-	55 mL



Figura 17. Película delgada de CdCO₃, formulación (B).

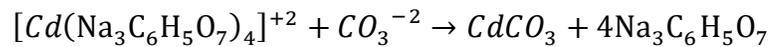
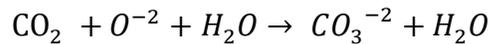
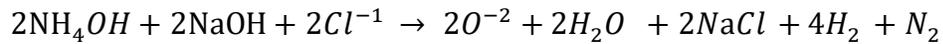
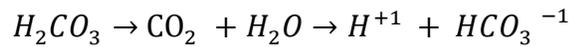
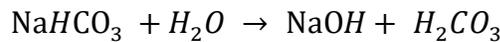
Tabla 3. Formulación de películas delgadas de CdCO₃ (B)

Orden y compuesto	Concentración	Volumen
1. CdCl₂	0.5 M	5 mL
2. Na₃C₆H₅O₇	0.5 M	30 mL
3. H₂O	-	35 mL
4. Buffer de Borato de sodio pH 10	-	5 mL
5. NaHCO₃	1 M	5 mL

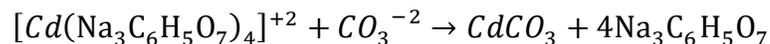
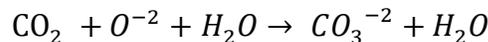
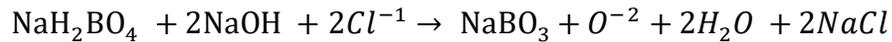
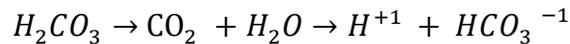
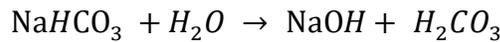
El mecanismo de síntesis de películas delgadas de CdCO₃ (A), consiste en hacer reaccionar controladamente la sal precursora cloruro de cadmio (CdCl₂), utilizando como agente complejante citrato de sodio e hidróxido de amonio, que a su vez permitió mantener elevado el pH de la reacción con la fuente de carbonato (bicarbonato de sodio) y con ello, obtener la formación molecular del compuesto. En el caso de la película CdCO₃ (B) el mecanismo de síntesis es similar, pero se utilizó buffer de borato de sodio con pH 10 para mantener elevado

el pH de la reacción, en lugar de hidróxido de amonio. Las películas se crecieron por baño químico durante 1h a 70°C y 3h a 50°C, respectivamente. La fuente térmica es apagada al llegar a las condiciones previamente mencionadas y las películas crecen en el reservorio durante 24 h.

El mecanismo de reacción de las películas delgadas de CdCO₃ (A) obtenida a 70 °C se propone de la siguiente manera:



Mientras que el mecanismo de reacción propuesto para la formulación de CdCO₃ (B) obtenida a 50 °C, es el siguiente:



Evaluación de propiedades termodinámicas de CdCO₃



La entalpia de formación se calcula:

$$\Delta H = \sum n \cdot \Delta H_f^0(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta H_f^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta H^0 = 1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0(CdCO_3) - 1 \text{ mol} \Delta H_f^0(Cd^{+2}) - 1 \text{ mol} \Delta H_f^0(CO_3^{-2})$$

$$\Delta H^0 = -750.61 \text{ kJ} - (-75.9 \text{ kJ} - 677.14 \text{ kJ})$$

$$\Delta H^0 = 2.43 \text{ kJ}$$

La entropía de formación:

$$\Delta S = \sum n \cdot \Delta S_f^0(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta S_f^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta S^0 = 1 \text{ mol} \cdot \Delta S_f^0(CdCO_3) - 1 \text{ mol} \Delta S_f^0(Cd^{+2}) - 1 \text{ mol} \Delta S_f^0(CO_3^{-2})$$

$$\Delta S^0 = 222.57 \text{ J/K}$$

La energía libre de Gibbs de formación se calcula de forma similar, es decir:

$$\Delta G = \sum n \cdot \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum n \cdot \Delta G_f^0(\text{reactivos})$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -63.93 \text{ KJ}$$

La entropía, entalpia y energía libre de Gibbs de formación son calculadas en condiciones de 1 atm y temperatura ambiente (298.15 K) y se obtienen de tablas experimentales [63, 64].

La energía libre de Gibbs a cualquier temperatura es calculada a partir de la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

Las concentraciones A , B y C fueron obtenidas a partir de cálculos estequiométricos de la ecuación química (29).

Con $C = 0.0277M$, $B = 0.0555M$ y $A = 0.0277M$.

para $T=323.15\text{ K} \Rightarrow \Delta G = -56.16\text{ KJ}$ y $T=343.15\text{ K} \Rightarrow \Delta G = -55.68\text{ KJ}$

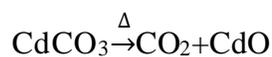
Por lo tanto, se trata de un proceso espontáneo para ambas formulaciones.

Tratamiento térmico (TT) aplicado a películas delgadas de CdCO_3

Al aplicar un tratamiento térmico pueden ocurrir cambios en la morfología, composición y tamaño cristalográfico del material que ha sido sometido a altas temperaturas, modificando de esa manera las propiedades físicas del material.

Las películas de carbonato de cadmio CdCO_3 (A) y (B) fueron sometidas a tratamiento térmico a $373\text{ }^\circ\text{C}$ y 400°C durante 2h. Este proceso oxidativo permitió obtener películas de CdO (A) y (B) mostradas en la figura 18.

Mediante el mecanismo de reacción:



Esta ecuación de reacción explica la formación de CdO al aplicar radiación térmica a la película de carbonato de cadmio (CdCO_3) con lo que promueve un rompimiento de los enlaces simples $C - O$ formando CdO en estado sólido y CO_2 en estado gaseoso.

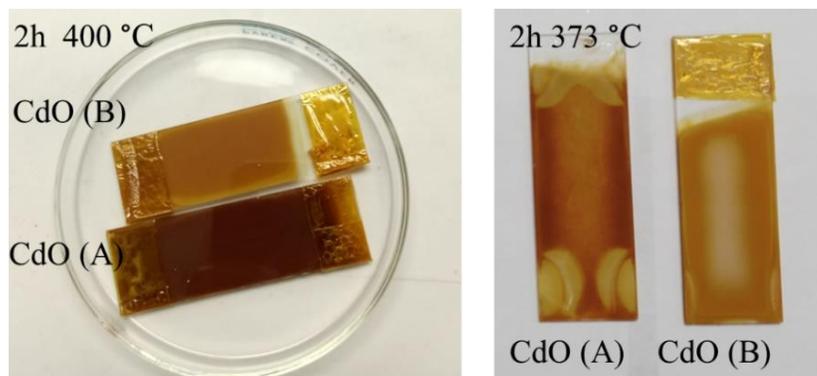
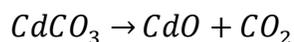


Figura 18. Transformación de $CdCO_3$ (A) y (B) en películas delgadas de CdO .

Evaluación de propiedades termodinámicas de CdO



La entalpia de formación es:

$$\Delta H^0 = 1 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0(CdO) + 1 \text{ mol} \Delta H_f^0(CO_2) - 1 \text{ mol} \Delta H_f^0(CdCO_3)$$

$\Delta H^0 = 98.7 \text{ kJ}$ es una reacción endotérmica

La entropía de formación

$$\Delta S^0 = 1 \text{ mol} \cdot \Delta S_f^0(CdO) + 1 \text{ mol} \Delta S_f^0(CO_2) - 1 \text{ mol} \Delta S_f^0(CdCO_3)$$

$$\Delta S^0 = 176.1 \text{ J/K}$$

La energía libre de Gibbs de formación

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = 46.20 \text{ kJ}$$

La energía libre de Gibbs a cualquier temperatura se calcula a partir de

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a}$$

Para este caso, las concentraciones A , C y D fueron iguales.

$$A = C = D = 0.0247 \text{ M}$$

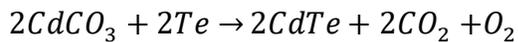
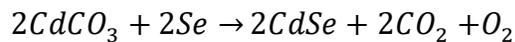
$$T = 671.15 \text{ K}$$

$$\Delta G = 25.54 \text{ kJ}$$

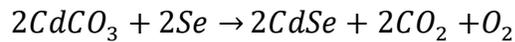
Intercambio iónico por evaporación térmica de películas delgadas de CdCO₃

En las películas delgadas de CdSe y CdTe el intercambio iónico se realizó a partir de las películas de CdCO₃ (A) y (B) con selenio y telurio elementales utilizando la técnica de evaporación térmica. La técnica de evaporación térmica consiste en producir un vapor de selenio (Se) o telurio (Te) en un crisol y posterior condensación en el sustrato, dentro de una campana de vacío. Las condiciones de vacío óptimas para la síntesis se obtienen por medio de una bomba mecánica que logra un vacío primario de $10^{-2}mbar$ y una difusora de aceite que produce un vacío de $5 \times 10^{-6}mbar$. La evaporación del selenio o telurio es posible mediante calentamiento por una alta corriente eléctrica.

Los mecanismos de reacción para las películas de CdSe y CdTe, son respectivamente:



Evaluación de propiedades termodinámicas de CdSe



La entalpia de formación es:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0(CdSe) + 2 \text{ mol} \Delta H_f^0(CO_2) + \text{ mol} \Delta H_f^0(O_2) - 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0(CdCO_3) \\ &\quad - 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0(Se) \end{aligned}$$

$$\Delta H^0 = 149.8 \text{ kJ}$$

La entropía de formación:

$$\Delta S^0 = 1 \text{ mol} \cdot \Delta S_f^0(CdO) + 1 \text{ mol} \Delta S_f^0(CO_2) - 1 \text{ mol} \Delta S_f^0(CdCO_3)$$

$$\Delta S^0 = 165.8 \text{ J/K}$$

La energía libre de Gibbs de formación:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

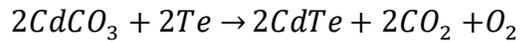
$$\Delta G^0 = -16.089 \text{ kJ}$$

La energía libre de Gibbs a cualquier temperatura se calcula a partir de la expresión:

$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, con $T = 493.95 \text{ K}$. Que es la temperatura de fusión del Selenio.

$$\Delta G = -198.3 \text{ kJ}$$

Evaluación de propiedades termodinámicas de CdTe



La entalpia de formación es:

$$\Delta H^0 = 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0(\text{CdTe}) + 2 \text{ mol} \Delta H_f^0(\text{CO}_2) + \text{ mol} \Delta H_f^0(\text{O}_2) - 2 \text{ mol} \Delta H_f^0(\text{CdCO}_3) - 2 \text{ mol} \cdot \Delta H_f^0(\text{Te})$$

$$\Delta H^0 = 135.8 \text{ kJ}$$

La entropía de formación:

$$\Delta S^0 = 1 \text{ mol} \cdot \Delta S_f^0(\text{CdO}) + 1 \text{ mol} \Delta S_f^0(\text{CO}_2) - 1 \text{ mol} \Delta S_f^0(\text{CdCO}_3)$$

$$\Delta S^0 = 282.4 \text{ J/K}$$

La energía libre de Gibbs de formación:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\Delta G^0 = -70.62 \text{ kJ}$$

La energía libre de Gibbs a cualquier temperatura se calcula utilizando la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d [E]^e}{[A]^a [B]^b}$$

$A_{CdCO_3} = 0.0277 M$, $B_{Te} = 0.0489 M$, $C_{CdTe} = 0.024375 M$, $D_{CO_2} = 4.489 \times 10^{-5} M$,
 $E_{O_2} = 4.1606 \times 10^{-5} M$ con $T = 722.65 K$.

Entonces, la energía libre de Gibbs es:

$$\Delta G = -174.01 \text{ kJ}$$

La figura 19a) muestra el intercambio iónico por evaporación térmica al vacío obtenido entre la película de $CdCO_3$ (A) y selenio elemental. También son mostrados los intercambios iónicos por evaporación térmica de $CdCO_3$ (B) con 19b) selenio y 19c) telurios elementales.

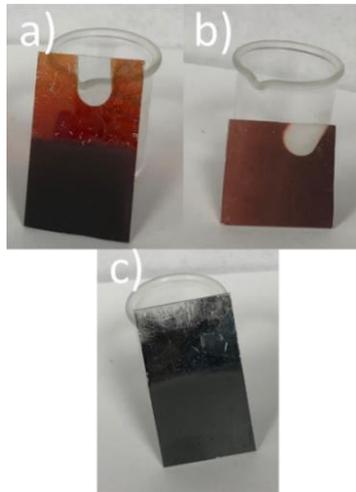


Figura 19. Películas delgadas de a) $CdSe$ (A), b) $CdSe$ (B) y $CdTe$ (B) obtenidas por evaporación térmica.

Equipos de caracterización

Los equipos y por lo tanto técnicas de caracterización que permitieron la formalización de esta investigación de tesis fueron los siguientes:

- Espectrofotómetro UV-vis

Los espectros de absorción, transmisión y reflexión de las películas de $CdCO_3$, CdO , $CdSe$ y $CdTe$ fueron obtenidos por la técnica de reflectancia difusa utilizando un espectrofotómetro de doble haz UV-VIS Lambda19 de PERKIN ELMER como el de la figura 20, con un

montaje típico que usa una esfera integradora para coleccionar la reflectancia difusa retrodispersada (R_{∞}), la explicación y desarrollos matemáticos se realiza en el apéndice B.



Figura 20. Espectrofotómetro.

- Microscopio Electrónico de Transmisión

Para la obtención de las micrografías de contraste se utilizó el Microscopio electrónico de Transmisión marca JEOL, modelo JEM 2010F Field Emission Electron Microscopy, el cual opera con una aceleración de electrones a 200 kV. Las caracterizaciones fueron realizadas en el laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora. El equipo permitió la caracterización de las películas delgadas de CdCO_3 , CdO , CdSe y CdTe presentadas en este trabajo de tesis, las cuales se depositaron sobre rejillas de TEM recubiertas de oro-carbono en el caso de las películas de CdCO_3 y para películas de CdO , CdSe y CdTe se utilizó una rejilla de cobre-carbono. Las micrografías de contraste de alta resolución se analizaron con el Software Digital Micrograph Gatan. Ver figura 21.



Figura 21. Microscopio electrónico de transmisión JEM 2010F.

- Espectroscopio de fotoelectrones por rayos X

El equipo empleado para el análisis de XPS en alta y baja resolución de películas delgadas de CdCO_3 , CdO , CdSe y CdTe , es un espectroscopio de fotoelectrones por rayos X, modelo Phi 5100 marca Φ , el cual está integrado con una cámara de ultra alto vacío de $2.1 \times 10^{-9} \text{Torr}$, como se muestra en la figura 22. La fuente dual de excitación de rayos X utilizada marca Perkin Elmer trabaja en un rango de energías de 0 a 1100 eV. Previo a cada análisis es realizada una limpieza superficial con iones de argón en condiciones de ultra alto vacío, aun así, es común la presencia de señales correspondientes a carbono y oxígeno debido a su adsorción en la superficie de las muestras.

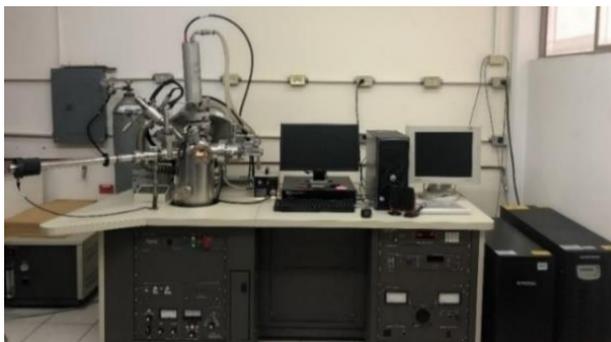


Figura 22. Espectroscopio de fotoelectrones por rayos X phi 5100.

- *Analizador termogravimétrico (TGA)*

Se utilizó el equipo marca TA Instruments, modelo Discovery de la figura 23. Las muestras se calentaron en un intervalo de 30 a 600°C sobre cama de alúmina con velocidad de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno con flujo de 20 mL/min.



Figura 23. Analizador termogravimétrico.

- *Microscopio electrónico de Barrido*

Para el estudio de la morfología de las películas delgadas de CdCO_3 , CdO , CdSe y CdTe , se utilizó el Microscopio electrónico de Barrido marca *ThermoFisher Scientific* modelo Phenom ProX ubicado en el laboratorio de cristalografía y geoquímica de la Universidad de Sonora. El equipo SEM alcanza resoluciones $\leq 10 \text{ nm}$ y opera con voltaje de aceleración seleccionable de 5 kV , 10 kV y 15 kV . Las muestras analizadas fueron depositadas sobre rejillas recubiertas de oro-carbono. También es posible obtener análisis químico EDS de las muestras al realizar la caracterización morfológica con el equipo SEM. En la figura 24 se muestra el equipo utilizado para realizar la caracterización SEM.

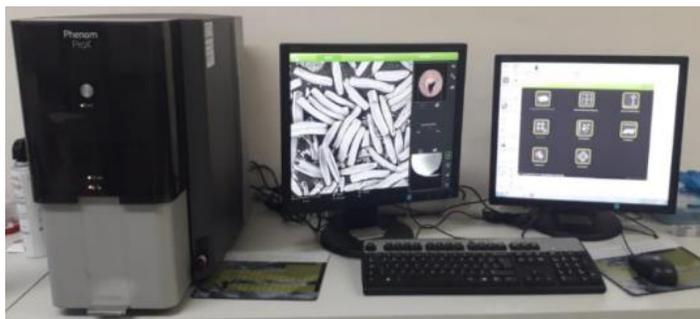


Figura 24. Microscopio electrónico de Barrido.

- *Difractómetro de rayo X*

La Difracción de rayos X en películas delgadas se realiza con un difractómetro de la marca Rigaku modelo Dmax2100, el cual está equipado con un goniómetro vertical, filtro de Ni y un contador centelleo. El difractómetro utiliza una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ con longitud de onda de 1.5406 \AA y en la mayoría de las mediciones se usa 30 kV y 20 mA (600 W). Ver figura 25.



Figura 25. Difractómetro de rayo X.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS

En esta sección se muestran los resultados obtenidos a partir de las caracterizaciones realizadas de películas delgadas sintetizadas de CdCO_3 , CdO , CdSe y CdTe para el estudio de sus propiedades composicionales, ópticas, estructurales y morfológicas.

Primero se presentan propiedades ópticas utilizando la técnica de reflectancia difusa en el rango UV-vis obteniendo los espectros de absorción, transmisión y reflexión. También se obtuvieron las brechas de energías prohibidas de películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B) y se determinó el tipo de transición electrónica. La estructura cristalina, se determinó a partir de los difractogramas y micrografías TEM de las muestras de CdCO_3 (A) y (B) como se muestran en las figuras 28, 32 y 33. La caracterización de XPS de ambas películas contribuyó en la verificación de los estados de oxidación de elementos químicos presentes en los materiales obtenidos, así mismo, la presencia de compuestos residuales relacionados con impurezas u otras fases químicas formadas. La caracterización morfológica de películas delgadas de CdCO_3 fue realizada mediante la técnica de SEM, notándose diferencias en las morfologías correspondientes a las películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B). Los espectros Raman y Fotoluminiscencia, permitieron conocer los modos de vibración y el espectro de emisión de las películas delgadas, respectivamente. El análisis termogravimétrico permitió determinar la temperatura en la que se produce la oxidación de películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B) y de esta manera poder obtener películas de CdO (A) y (B). Por otro lado, de las películas de CdO , sintetizadas a partir de películas precursoras de CdCO_3 (A) y (B) son analizados los espectros de absorción óptica, reflexión, transmisión, XRD, XPS, SEM y EDS. En cuanto a las películas de CdSe , son analizados los espectros de absorción óptica, reflexión, transmisión, XPS, SEM y EDS. Finalmente de las películas de CdTe son mostrados resultados de XPS, SEM y EDS.

Película precursora: Carbonato de Cadmio (CdCO_3)

Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de caracterización por difracción de rayos (XRD) es utilizada para identificar la estructura cristalina de los materiales, distancias interplanares, parámetros de red y tamaño

de cristal característicos de cada material. La estructura de películas de CdCO₃ (A) y (B) fue confirmada con un difractómetro que utiliza una fuente de radiación CuK α con longitud de onda de 1.5406 Å.

En la figura 26 se presentan los difractogramas de películas delgadas de CdCO₃ (A) y películas de CdCO₃ (B). Con fines comparativos se trasladó de manera vertical el difractograma de CdCO₃ (A), además se muestra la referencia cristalográfica 42-1342 en la parte inferior, que corresponde a una estructura policristalina hexagonal (romboédrica) [3, 16, 18, 72]. El eje horizontal corresponde a la variación 2θ en grados con respecto a la intensidad en unidades arbitrarias. Se observan picos de difracción bien definidos $2\theta = 23.42^\circ, 30.24^\circ, 32.88^\circ, 36.32^\circ, 40.06^\circ, 43.72^\circ, 48.06^\circ, 49.46^\circ, 49.86^\circ, 58.16^\circ, 60.76^\circ, 61.68^\circ, 62.96^\circ, 65.44^\circ$ y 69.18° los cuales coinciden con los planos cristalográficos: (0 1 2), (1 0 4), (0 0 6), (1 1 3), (2 0 2), (0 2 4), (0 1 8), (1 1 6), (1 2 2), (1 0 10), (2 1 4), (2 0 8), (3 0 0) y (0 0 12), de la fase mencionada, respectivamente. Con orientación preferencial en el plano (0 1 2) en películas de CdCO₃ (A) y (1 0 4) en CdCO₃ (B).

Con esta información es posible estimar el tamaño de grano a partir de la fórmula de Scherrer para los picos etiquetados con los índices de Miller (0 1 2) y (1 0 4) de las muestras CdCO₃ (A) y (B), respectivamente:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde D es el tamaño de grano, β es el ancho medio del pico observado (FWHM) en radianes, λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X (CuK α =1.5406 Å) y θ es el ángulo de difracción.

β fue calculado y en el caso de CdCO₃ (A) tiene un valor de 0.324 y CdCO₃ (B) es 0.486.

$$D_{(A)} = \frac{0.9(1.5406 \text{ \AA})}{(0.324)\left(\frac{\pi}{180}\right) \cos\left(\frac{23.42}{2}\right)} = 250.40 \text{ \AA}$$

$$D_{(B)} = \frac{0.9(1.5406 \text{ \AA})}{(0.486)\left(\frac{\pi}{180}\right) \cos\left(\frac{30.24}{2}\right)} = 169.32 \text{ \AA}$$

Es decir, tamaños aproximados de 25 nm y 17 nm, de las formaciones cristalinas orientadas en (0 1 2) y (1 0 4), respectivamente.

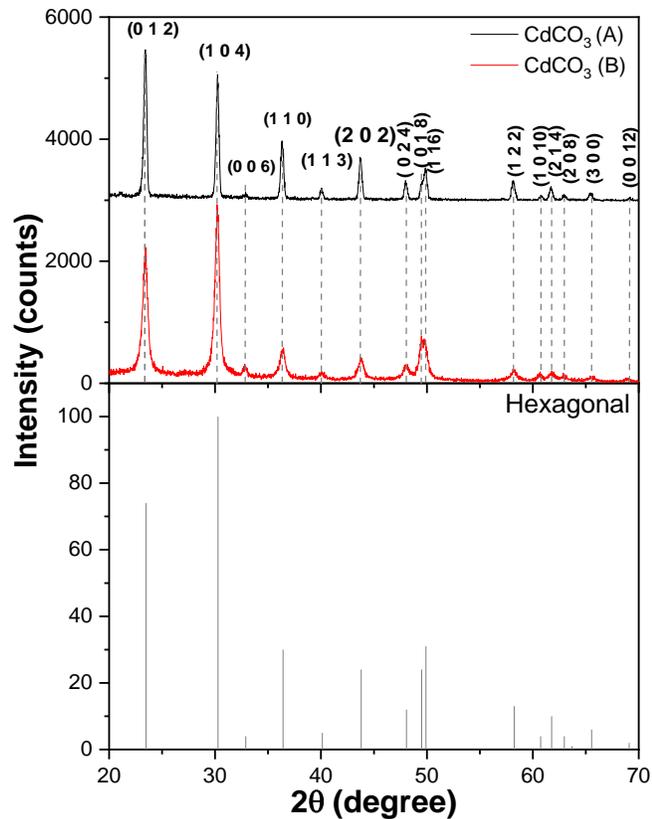


Figura 26. Difractograma de películas delgadas de CdCO₃ (A) y (B) y referencia cristalográfica.

Absorción, reflexión y transmisión óptica por reflectancia difusa

El espectro de absorción nos muestra las regiones correspondientes a longitudes de onda en las que el material absorbe radiación en el rango UV-vis, lo cual implica transiciones electrónicas en los materiales, es decir, cuando los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción. Por lo tanto, es posible obtener cuantitativamente la brecha de energías prohibida (band gap) del material a partir de la información que nos proporciona el espectro de absorción. El espectro originado por la técnica de reflectancia difusa es el de la reflexión y con ello es obtenida la función de Kubelka-Munk y la transmisión. Ya que al ser

muestras opacas se utiliza la función de Kubelka-Munk como una aproximación al coeficiente de absorción y por lo tanto al espectro de absorción.

Los espectros de absorción, transmisión y reflexión normalizados correspondientes a las películas de CdCO_3 (A) y (B) en función de la longitud de onda se muestran en la figura 27. Para ambas películas hay una subida abrupta de la absorción en longitudes de onda menores a 370 nm y una mayor absorción para películas de CdCO_3 (A), mientras que para longitudes de onda mayores a 370 nm la absorción es despreciable. El proceso de calibración del equipo de reflectancia difusa incluye proporcionar la información del sustrato para que esta sea sustraída del espectro de reflexión de la muestra, lo cual hace que las mediciones se vuelvan independientes de la comparación con el sustrato.

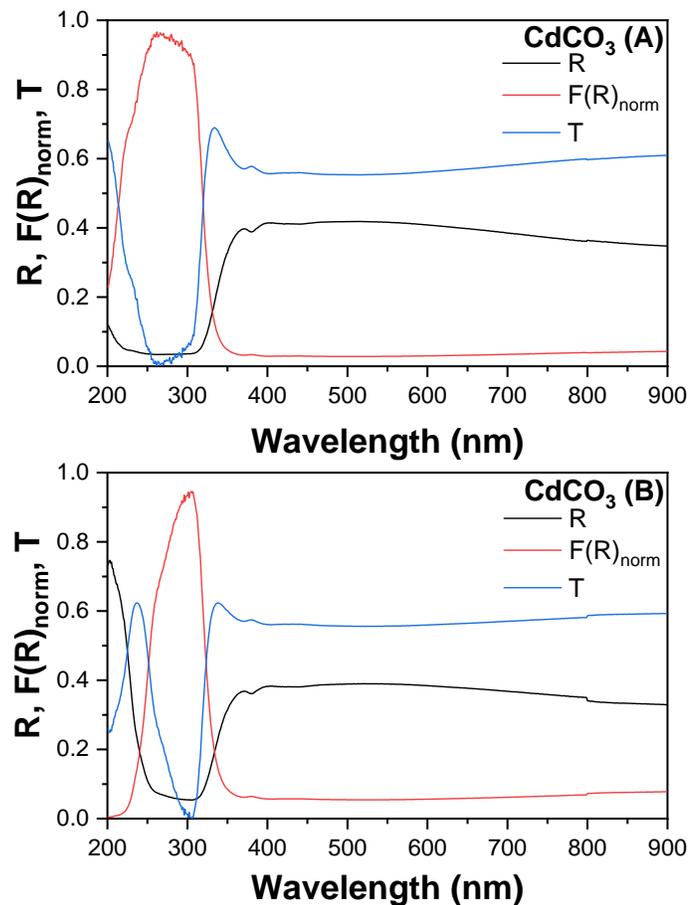


Figura 27. Espectro de absorción, reflexión y transmisión normalizados de películas delgadas de CdCO_3 formulación (A) y (B) en función de las longitudes de onda.

A partir de la expresión de Tauc y aplicando el logaritmo natural en ambos lados de la igualdad, es posible determinar el tipo transición electrónica del material:

$$\ln(\alpha h\nu) = \ln C (h\nu - E_g)^n \quad (30)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, h la constante de Planck, B es una constante, ν es la frecuencia de radiación, E_{gap} es la banda prohibida y n es el número que indica el tipo de transición óptica, con $n = 1/2, 2, 3/2$ y 3 para transiciones directas permitidas, indirectas permitidas, directas prohibidas e indirectas prohibidas, respectivamente. Usando propiedades de los logaritmos, la ecuación puede expresarse como:

$$\ln(\alpha h\nu) = n \ln(h\nu - E_g) + \ln C$$

La ecuación sugiere que debe haber un comportamiento lineal entre las variables $\ln(\alpha h\nu)$ y $\ln(h\nu - E_g)$, debido a esto se realizó un ajuste lineal con el fin de determinar el tipo de transición más próximo o conveniente a los materiales estudiados. Si $n \approx 0.5$, el material presentaría transición directa y si $n \approx 2$ sería un material de transiciones indirectas. Para el caso de CdCO_3 (A) y (B) se observa en la figura 28 que el tipo de transición es directa.

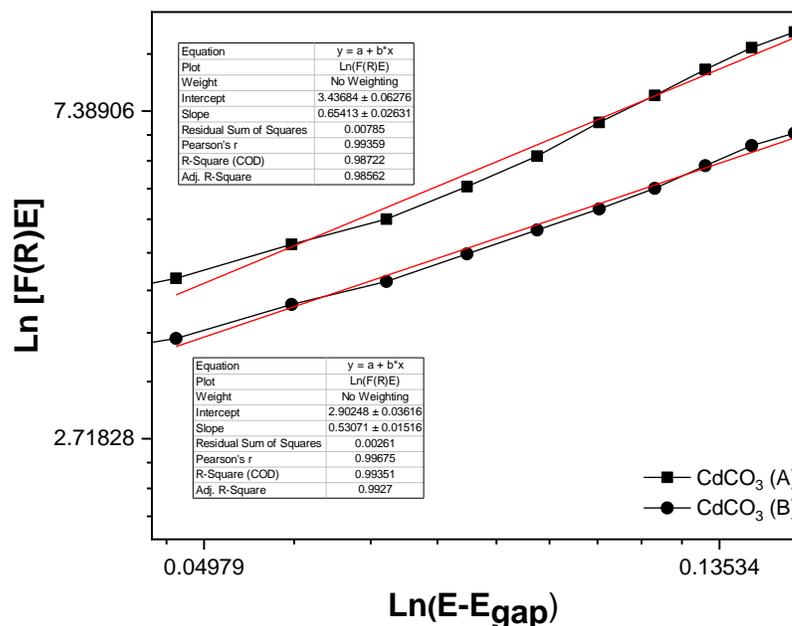


Figura 28. Determinación del tipo de band gap de películas de CdCO_3 (A) y (B)

En la figura 29, se presentan los datos obtenidos a partir del espectro de absorción para mostrar la variación entre la variable de Tauc directa vs. Energía. De esta manera, se puede calcular el *band gap* de los materiales cuando se trata de transiciones directas, es decir, aquellas transiciones en las que los electrones no cambian su momento lineal al pasar de la banda de valencia a la banda conducción. Por otro lado, el comportamiento lineal es extrapolado para encontrar el corte con el eje de las energías y determinar así el band gap en 3.81 eV correspondiente a películas delgadas de CdCO₃ (A), en la literatura se reporta un band gap directo entre 3.86 y 4 eV para el carbonato de cadmio [18, 72]. Al graficar la variable de Tauc para transiciones directas del carbonato de cadmio CdCO₃ (B), el comportamiento lineal en un valor de la energía de 3.79 eV, asociado a la naturaleza nanoestructural del material sintetizado.

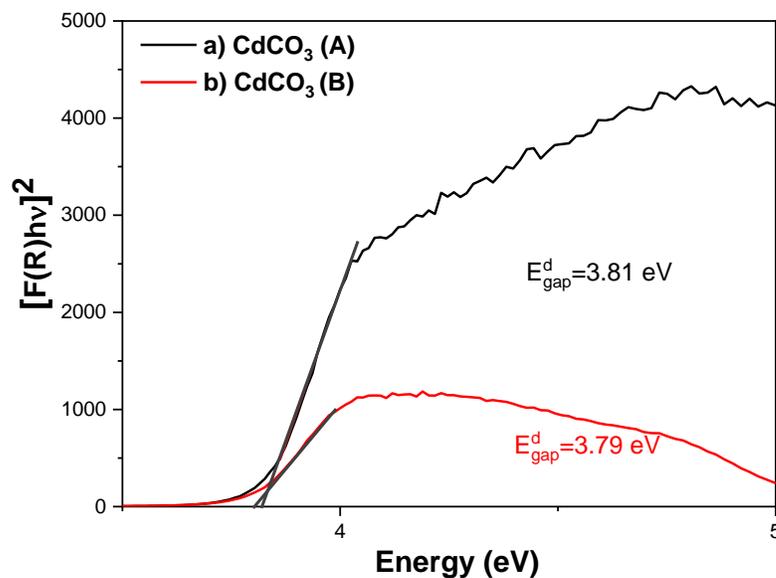


Figura 29. Band gap directo para películas de CdCO₃, formulación (A) y (B) obtenido con el método de Tauc.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de microscopía electrónica de transmisión al igual que la técnica de difracción de rayos X permiten conocer la estructura cristalina del material analizado. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión para películas de CdCO₃ (A) de los incisos 30a), 30b) y 30c) muestran micrografías de contraste a diferentes escalas de trabajo, 100, 50 y 2 nm,

respectivamente. La morfología de contraste que se observa tanto en a) y b) revelan un aglomerado de nanocristales en los que no es posible percibir los planos cristalográficos. En cambio, en 32c) al ser una imagen HR-TEM es posible establecer las distancias interplanares tanto en el espacio real como en el espacio recíproco o de Fourier. También, se realizó la transformada rápida de Fourier (FFT de sus siglas en inglés), tal y como se observa en el recuadro central de la imagen c) y reveló la existencia de una estructura cristalina hexagonal que coincide con los resultados obtenidos con la técnica de XRD [3, 16, 18, 72]. En el espacio de Fourier y en el espacio real se midieron distancias interplanares que fueron comparadas con base de datos cristalográficos y de esta manera se identificó el material sintetizado con estequiometría CdCO_3 e índices de Miller asociados a los planos que se indican en la figura 30.

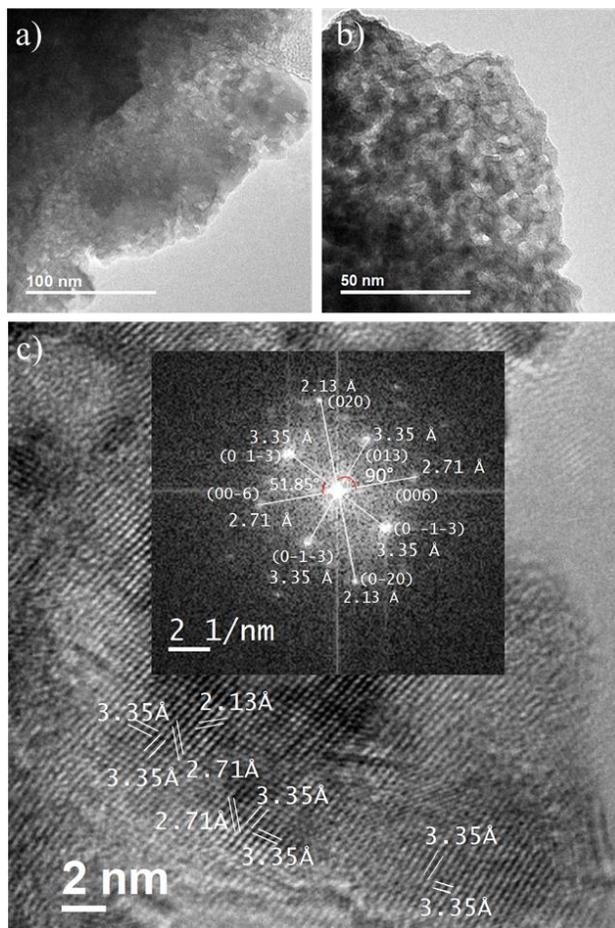


Figura 30. a), b) y c) son micrografías de contraste a diferentes escalas para CdCO_3 (A), así como distancias en el espacio recíproco de Fourier correspondientes a la imagen c).

La figura 31a) y 31b) corresponden a micrografías de contraste a escalas de trabajo de 20 y 50 nm, respectivamente, muestran aglomeración de gran cantidad de nanocristales hasta formar un agregado que llega a obstruir la transmisión electrónica en algunas zonas. El inciso c) de la figura 31 corresponde a una micrografía en alta resolución, HR-TEM, con escala de trabajo de 5 nm y demuestra difracción por los planos cristalinos de un aglomerado de CdCO_3 (B) indicando las distancias interplanares obtenidas que coinciden con la estructura hexagonal cuya referencia cristalográfica es 42-1342 [3, 16, 18, 72]. Además, se realiza la transformada rápida de Fourier (FFT) de la zona señalada con blanco, se indican los planos y distancias interplanares.

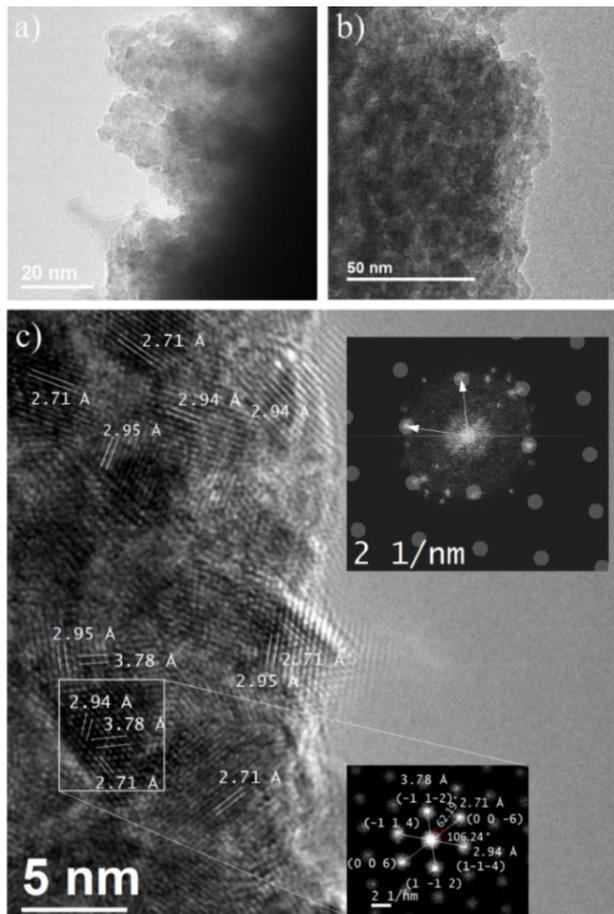


Figura 31. a), b) y c) son micrografías de contraste a diferentes escalas para CdCO_3 (B), así como distancias en el espacio recíproco de Fourier correspondientes a la imagen c).

En la tabla 4 se indican las distancias interplanares experimentales y las proporcionadas por la ficha cristalográfica PDF#42-1342.

Tabla 4. Comparativo entre distancias interplanares en el espacio recíproco obtenidas experimentalmente de películas de CdCO₃ (A) y (B) con una base de datos cristalográficos; e índices de Miller.

Experimental (Å) CdCO ₃ (A)	Experimental (Å) CdCO ₃ (B)	PDF# 42-1342 (Å)	h	k	l
3.35	-	-	0	1	-3
2.71	2.71	2.72	0	0	6
2.13	-	2.1347	0	2	0
-	3.78	3.7849	-1	1	-2
-	2.94	2.9497	1	-1	-4

El cálculo del ángulo entre planos cristalinos se obtiene mediante la ecuación (3) para estructuras hexagonales:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2}} \right)$$

Para las películas de CdCO₃ (A) se consideran los planos: (h₁k₁l₁) = (0 1 - 3) y (h₂k₂l₂) = (0 0 - 6) , parámetros de red a = 4.9298 b = 4.9298, c = 16.306 . Sustituyendo se obtiene:

$$\theta = \cos^{-1}(0.6177064118384)$$

$$\theta = 51.8511^\circ$$

El resultado obtenido coincide con el indicado en el *inset* de la figura 30c).

En el caso de las películas de CdCO₃ (B), los planos: (h₁k₁l₁) = (0 0 - 6), (h₂k₂l₂) = (-1 1 - 2) y parámetros de red: a = 4.9298 b = 4.9298, c = 16.306. Sustituyendo se obtiene:

$$\theta = \cos^{-1}(0.4638976012202)$$

$$\theta = 62.3611^\circ$$

Que coinciden con el ángulo obtenido en el *inset* inferior de la figura 31c).

Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)

En la caracterización de espectroscopia de fotoelectrones por rayos X para la película precursora, CdCO_3 (A) y CdCO_3 (B), se comenzó con un análisis en el rango de energía de enlace graficado desde 1100 hasta 0 eV. En ambas películas se puede observar la presencia de los elementos Cd, C y O, también aparece el elemento sodio (Na, 1s) que se atribuye al precursor citrato de sodio, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ y a la fuente de carbonato, NaHCO_3 ; y en el caso de películas de CdCO_3 (B) también de la aparición de remanentes de sodio provenientes del buffer de borato de sodio utilizado. Además, en los espectros de oxígeno y carbono es posible la contribución de contaminantes atmosféricos (C, O). Por lo tanto, esto condujo a hacer un análisis de XPS de alta resolución (denominado multiplex), en el cual se selecciona una región de energías de enlace en la que opera el detector de fotoelectrones, definiendo las señales de los elementos que se presuponen como principales. Ver figura 32.

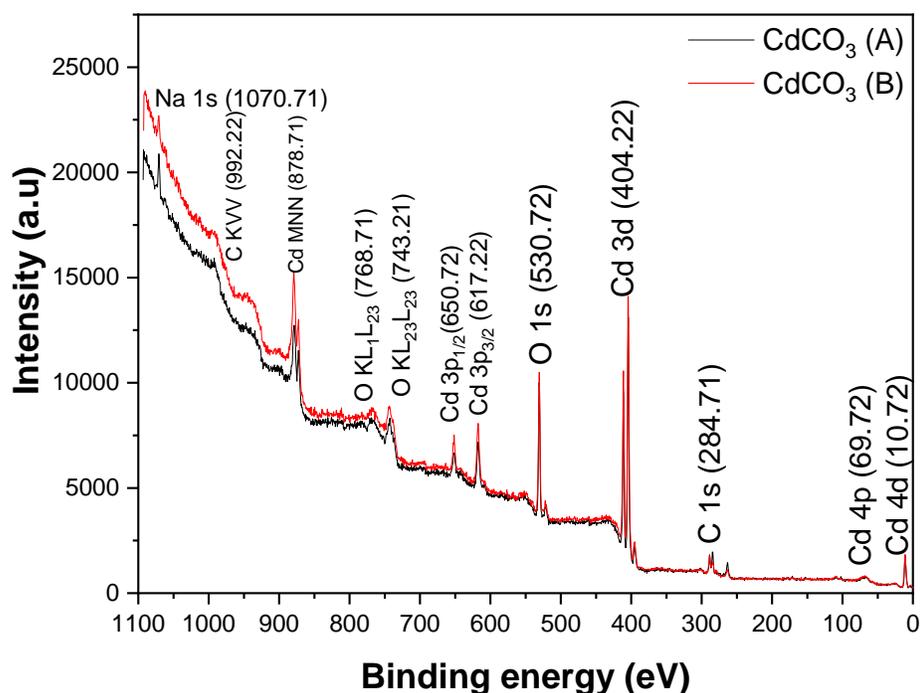


Figura 32. Espectro tipo Survey de XPS para películas delgadas de CdCO_3 (A) y CdCO_3 (B), incluyendo el valor de referencia para el carbono 1s.

Para precisar la composición química de las películas delgadas de CdCO_3 , se realizó el análisis XPS de alta resolución en las regiones de los subniveles de energía C 1s, O 1s y Cd 3d, estos espectros se muestran en la figura 33. El espectro 33a) experimental fue ajustado y se realizó la deconvolución de la muestra de CdCO_3 (A), donde se observan las especies presentes de carbono en el estado 1s. Una especie correspondiente a la contaminación ambiental por carbono con una energía de enlace de 284.5 eV, y otras dos especies ubicadas aproximadamente en los 289.3 eV y 283 eV de acuerdo con la literatura asociados con la presencia de CdCO_3 y SiC, respectivamente [16, 69]. La presencia de SiC se debe al uso de pulverización catódica de argón para limpiar la superficie de la película delgada, lo que promueve la formación de carburos metálicos de silicio, como SiC. Por otro lado, la figura 33b) muestra que están en concordancia con lo obtenido al nivel C 1s en la figura 33a).

El nivel de O 1s muestra la presencia de cuatro componentes de oxígeno en la muestra de CdCO_3 (A) correspondientes a la contaminación por oxígeno con una energía de enlace de 531 eV, CdCO_3 con energía de enlace a 531.4 eV, y componentes del sustrato, tales como CaO y SiO_2 con energía de enlace de 529 y 532.9 eV, respectivamente. El gráfico 33c), muestra picos correspondientes a un doblete electrónico de CdCO_3 $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ con energías de enlace 405.1 y 411.75 eV para película delgada de CdCO_3 (A) y separación de dobletes de $\Delta_{exp} = 6.75$ eV.

Como se puede ver en la figura 33d), el nivel C 1s revela la presencia de tres especies de carbono en la muestra de CdCO_3 (B) estudiada, atribuidas a la contaminación por carbono (285 eV), CdCO_3 (289.3 eV), y la tercera (288 eV) correspondiente a un compuesto de carbono C=O que indica la presencia de residuos en la película [16, 18, 69]. La deconvolución del espectro de carbono indica las diferencias entre las formulaciones (A) y (B) de CdCO_3 . en la figura 33e) se muestra la presencia de contaminación por oxígeno, de CdCO_3 y componentes del sustrato (CaO y Al_2O_3) donde se depositó la película delgada. En el caso de las películas delgadas de CdCO_3 (B) en la figura 33f), hay un ligero corrimiento en el doblete electrónico para Cd 3d, $\Delta_{exp} = 6.77$ eV de energías con respecto al $\Delta_{exp} = 6.74$ eV.

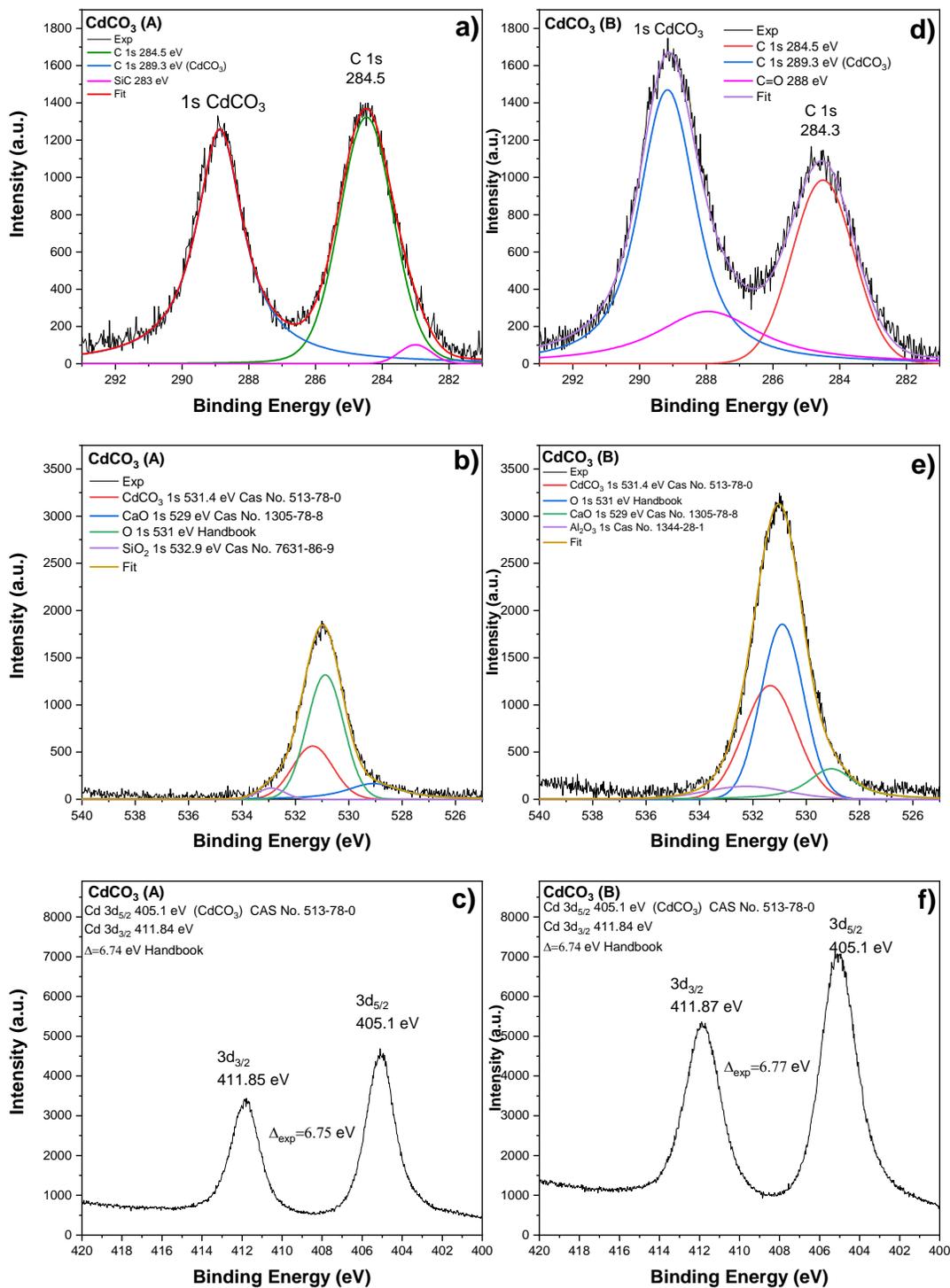


Figura 33. Espectros de alta resolución de XPS obtenidos del material sintetizado, CdCO₃ (A) para los elementos a) carbono, b) oxígeno y c) cadmio. Los espectros de alta resolución de XPS de película delgada de CdCO₃ (B) para los elementos d) carbono, e) oxígeno y f) cadmio.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La figura 34, muestra imágenes obtenidas a partir de la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM), de películas delgadas de CdCO_3 (A) y CdCO_3 (B). Los incisos a) y b) corresponden a micrografías superficiales de CdCO_3 (A) a dos escalas diferentes de trabajo, 10 y 1 μm , o bien a magnificaciones de 2000x y 5000x, respectivamente. En las que se observan conjuntos de aglomerados con formas alargadas de tamaños no mayores a 10 μm . En las micrografías c) y d) con magnificaciones de 2000x y 5000x, respectivamente, se muestra la formación de aglomerados semiesféricos de tamaños menores a 1 μm de películas delgadas de CdCO_3 (B). En la literatura se reportan distintas morfologías dependiendo de las condiciones y métodos de síntesis, es posible encontrar hilos, esferas, cubos o formas amorfas [14, 18]. En esta investigación, las películas de CdCO_3 (A) y CdCO_3 (B) fueron obtenidas por el método de baño químico, sin embargo, la morfología cambia en función de la formulación. Esto se puede atribuir a los reactivos utilizados en cada formulación para controlar el pH de la reacción, así como al tiempo y temperatura de reacción.

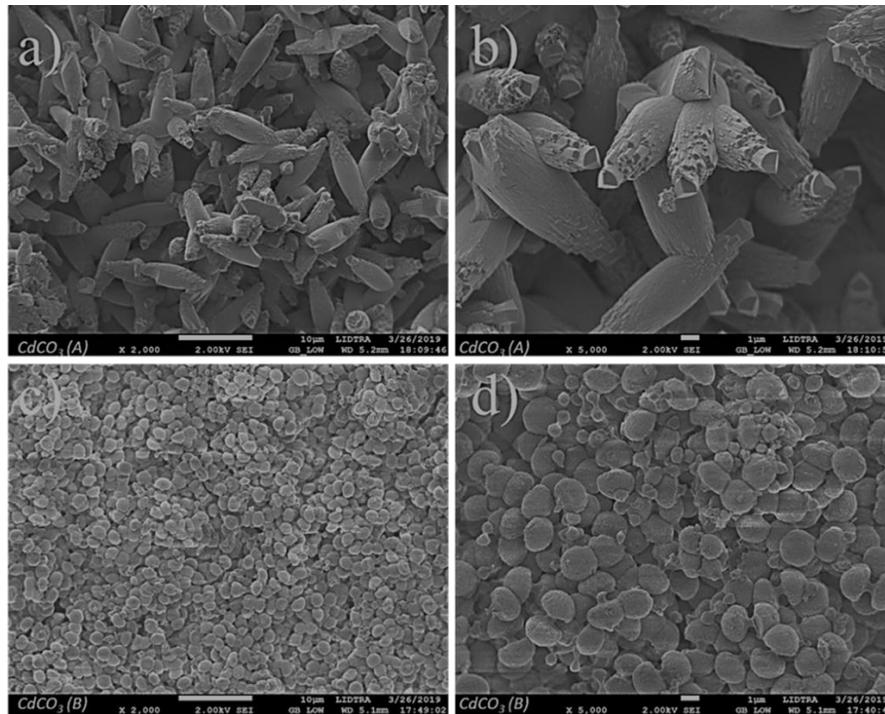


Figura 34. Micrografías SEM de películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B).

La figura 35 muestra una imagen SEM de sección transversal de una película delgada de CdCO_3 (A) y (B) con un espesor medio de 16.175 y 14.96 μm .

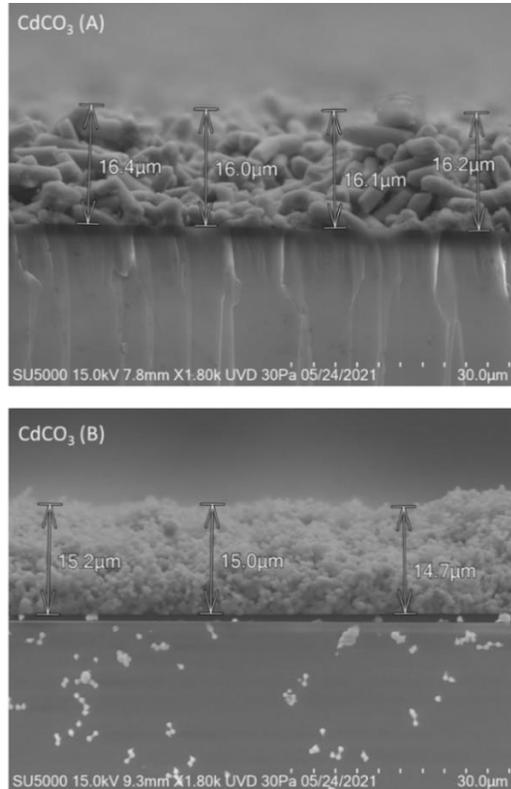


Figura 35. Imagen SEM de sección transversal de películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B).

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman en la figura 36 muestran los valores de intensidad respecto al corrimiento Raman en la región comprendida entre 100 y 1950 cm^{-1} al excitar las muestras de CdCO_3 (A) y (B) con 532 nm, nos proporciona las frecuencias asociadas a los modos vibracionales de CdCO_3 . Tres frecuencias vibracionales están relacionadas con el CO_3 : vibración por estiramiento simétrico de C – O, A_{1g} (ν_1) (1090 y 1086 cm^{-1}), estiramiento asimétrico de C – O, E_g (ν_3) (1397 y 1392 cm^{-1}) y del ion CO_3 en el plano, E_g (ν_4) (718 y 713 cm^{-1}); y dos bandas asociadas con la traslación y liberación (*liberation*) de los iones CO_3 alrededor de los átomos de Cd, E_g (ν_{13}) (275 y 269 cm^{-1}) y E_g (ν_{14}) (165 y 159 cm^{-1}), respectivamente [18, 73]. La banda $A_{1g} + E_g$ (1714 y 1719 cm^{-1}) está relacionada con la

combinación de vibraciones internas simétricas y asimétricas de C – O [16, 18, 73, 74]. En la formulación (B) de CdCO₃, hay dos frecuencias no identificadas (842 y 957 cm⁻¹) y que no son reportadas como frecuencias características de CdCO₃ y probablemente coinciden con los residuos presentes en la película delgada [74, 75]. El espectro Raman de las películas obtenido por ambas formulaciones muestran evidencia de que las películas delgadas sintetizadas son CdCO₃.

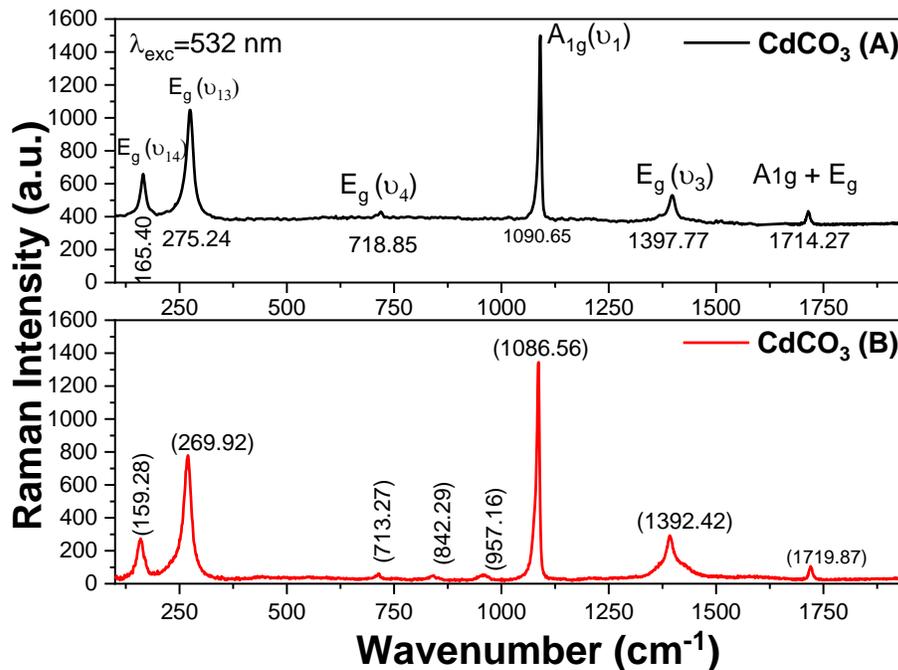


Figura 36. Espectros Raman de películas delgadas de CdCO₃ (A) y (B).

Fotoluminiscencia

Se realizaron estudios preliminares de fotoluminiscencia a temperatura ambiente de las muestras CdCO₃ (A) y (B), con una longitud de onda de excitación de 340 nm y 270 nm, respectivamente, como se muestra en la figura 37. La longitud de onda de excitación elegida es cercana al borde de absorción y las longitudes de onda asociadas al band gap son 325 nm y 327 nm, de acuerdo con lo obtenido previamente. Los espectros de emisión PL corresponden a una banda asimétrica desde 370 hasta 750 nm, por lo cual se realizó una deconvolución para determinar las transiciones de electrones en los materiales obtenidos entre los centros donadores y aceptores ubicados próximos a la banda de conducción y a la

banda de valencia, respectivamente. En la literatura se reportan tres centros de emisión en longitudes de onda de 408, 530 y 708 nm, que son relacionados con dos transiciones de electrones desde la banda de conducción hasta la banda de valencia [16, 74], además presuponen que la emisión de 708 nm está relacionada con existencia de defectos: vacancias de oxígeno, cadmio o átomos intersticiales de cadmio [16, 74, 76].

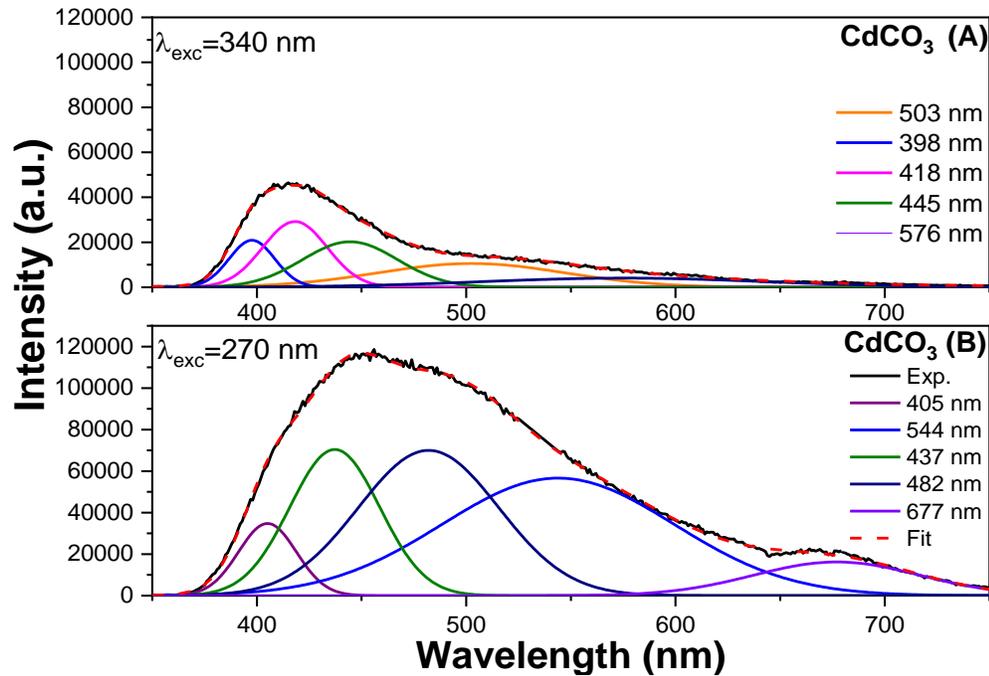


Figura 37. Espectros de emisión de películas delgadas de CdCO_3 (A) y CdCO_3 (B).

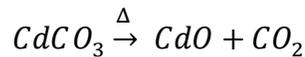
Películas delgadas de CdO

Análisis termogravimétrico (TGA)

Un termograma indica la pérdida de masa al incrementar la temperatura. En las curvas termogravimétricas de la figura 38 son apreciados dos intervalos de pérdida de masa significativos, marcados como 1) y 2) para películas delgadas de CdCO_3 (A), mientras que en el caso de películas de CdCO_3 (B) se etiquetan como 3) y 4).

En la curva termogravimétrica de películas de CdCO_3 (A) se observa un incremento en la masa asociado a la reacción que se produce en la muestra por la atmósfera circundante en el intervalo de temperaturas comprendido entre 30 y 228°C. Pero para temperaturas superiores

a 228 °C hasta alcanzar 315 °C se da la primera pérdida de masa aproximado de 1% asociada a la pérdida de agua adsorbida, esta condición de adsorción mantiene a las moléculas de agua presionadas en la superficie rugosa del material, por lo cual, para desprenderse se requiere de una mayor energía térmica. En el intervalo 2) a temperaturas de 315° a 373°C, se da la segunda pérdida de masa por la descomposición térmica de CdCO₃ en forma de CdO y CO₂ gaseoso:

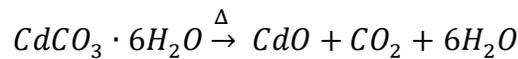


Con una pérdida de masa total de 25.16% en la literatura con lo que se obtiene CdO (A). La pérdida puede calcularse

$$\%pérdida CO_{2teórica} = \frac{P.M_{CO_2}}{P.M_{CdCO_3}} \times 100 = \frac{44.01 \text{ g/mol}}{172.42 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$\%pérdida CO_{2teórica} = 25.52\%$$

En la muestra CdCO₃ (B), se considera que la ganancia de masa es similar al caso anterior, pero en un intervalo de temperaturas más pequeño. En este caso, la primera pérdida de masa en el intervalo 3) es del 6.24%, se da en el rango de temperaturas de 230 °C a 300 °C y está asociada a las moléculas de agua que contiene la muestra, tanto adsorbidas como higroscópicas. La ecuación química que describe a la composición de la película delgada de CdCO₃



La pérdida de masa se puede estimar de la siguiente manera:

$$\%perdida H_2O_{teórica} = \frac{P.M_{H_2O}}{P.M_{(CdCO_3) \cdot 6H_2O}} \times 100 = \frac{18 \text{ g/mol}}{244.42 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$\%pérdida 6H_2O_{teórica} = 6.41\%$$

A temperaturas superiores a 300°C es cuando ocurre la segunda pérdida de masa 4), que concluye en 365°C y se relaciona a la pérdida de CO₂ de la masa total:

$$\% \text{pérdida } CO_{2 \text{ teórica}} = \frac{P.M._{CO_2}}{P.M._{CdCO_3}} \times 100 = \frac{44.01 \text{ g/mol}}{172.42 \text{ g/mol}} \times 100$$

$$\% \text{pérdida } CO_{2 \text{ teórica}} = 25.52\%$$

En la literatura se relaciona una pérdida de masa del 26% con la descomposición del $CdCO_3$ en CdO y CO_2 en el rango de temperatura de $160^\circ C$ a $500^\circ C$ [77].

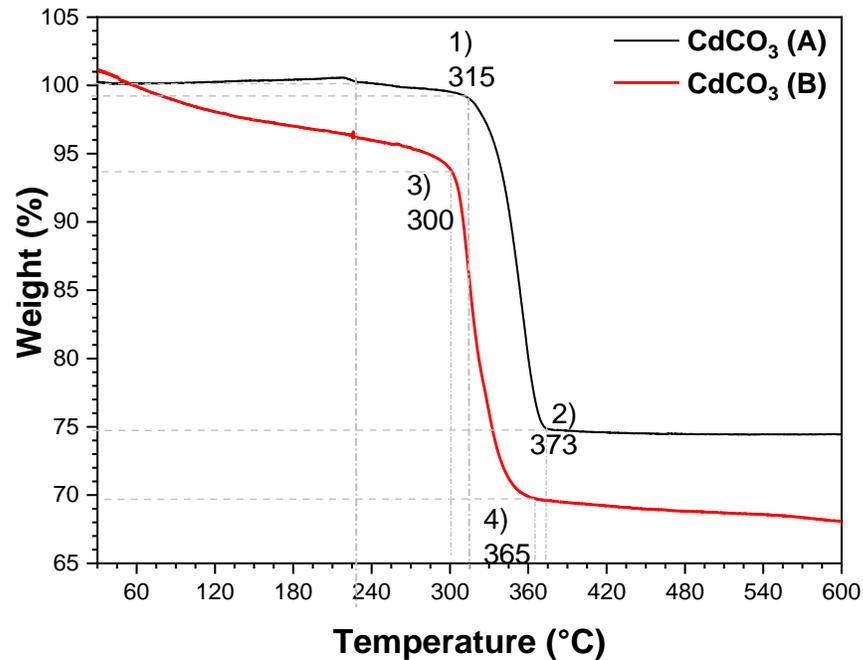


Figura 38. Curvas termogravimétricas de las muestras $CdCO_3$ (A) y (B).

Difracción de rayos X (XRD)

La Figura 39 muestra los difractogramas de películas delgadas de $CdCO_3$ (A) tratadas térmicamente a diferentes temperaturas para obtener películas delgadas de CdO (A). Las muestras de $CdCO_3$ (A) con tratamiento térmico a $373^\circ C$ durante 2 horas y tratado térmicamente a $400^\circ C$ durante 1 hora se trasladaron verticalmente para fines comparativos en 39a). Las películas con tratamiento térmico de $373^\circ C$ por 2 horas, con tratamiento térmico de $400^\circ C$ por 1 hora y 2 horas mostraron la presencia de fases de CdO (cúbica) y de $CdCO_3$ (romboédrica). Los picos de difracción bien definidos de la fase cúbica de CdO en las posiciones $2\theta = 32.99^\circ, 38.28^\circ, 55.25^\circ, 65.87^\circ$ y 69.20° muestran buena cristalinidad y

están relacionados con los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2), respectivamente; y son reportados en la carta cristalográfica JCPDS-ICDD No. 73-2245 [78, 79]. Los planos de difracción (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (2 0 2), (0 2 4), (0 1 8), (1 1 6) y (1 2 2) fueron atribuidos a CdCO_3 según la carta cristalográfica JCPDS-ICDD No. 42-1342. Se observa que tanto la fase hexagonal de CdCO_3 como la fase cubica de CdO prevalece en los tres tratamientos térmicos, sin embargo, los picos asociados al CdCO_3 disminuyen en sus intensidades mientras que los picos de CdO aumentan en sus intensidades lo que respalda la transformación de CdCO_3 a CdO como función del tiempo de tratamiento. Por ello, el tiempo de tratamiento permite una mayor difusividad en los agregados de carbonato de cadmio para convertirse en CdO y desprender CO_2 .

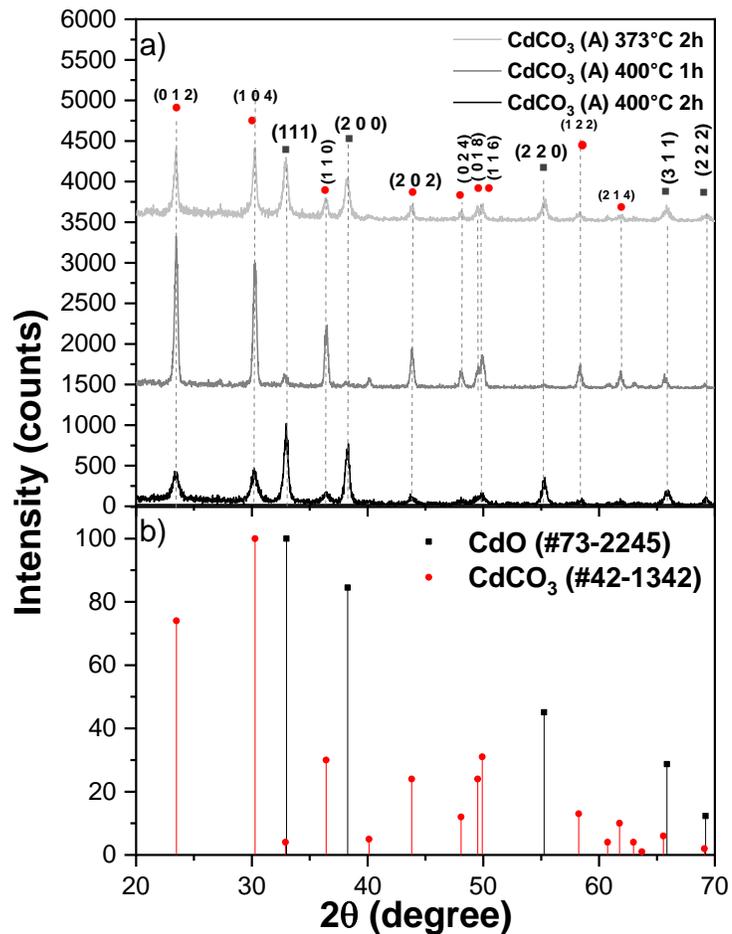


Figura 39. a) Difractogramas XRD de películas delgadas de CdCO_3 (A) tratadas térmicamente para obtener películas delgadas de CdO (A). Las referencias cristalográficas para CdCO_3 y CdO se indican en b).

La Figura 40 muestra los difractogramas de películas delgadas de CdCO_3 (B) con tratamiento térmico a diferentes temperaturas (373°C y 400°C) y tiempos de tratamiento, para obtener películas de CdO (B). Las películas de CdCO_3 (B) tratadas térmicamente a 373°C durante 2 horas, a 400°C durante 1 hora se transfirieron verticalmente con fines comparativos. El patrón de difracción de la muestra con tratamiento térmico de 400°C durante 2 horas coincide con los picos de difracción reportados en la ficha cristalográfica JCPDS-ICDD No. 75-0592 que corresponden a una estructura policristalina cúbica y grupo espacial Fm-3m (225) [80, 81].

Los picos de difracción bien definidos de la fase cristalina cúbica de CdO en las posiciones $2\theta = 33.01^\circ, 38.31^\circ, 55.29^\circ, 65.93^\circ$ y 69.27° corresponden a los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) y (2 2 2), respectivamente e indican la transformación completa de la película de CdCO_3 (B) tratada térmicamente a 400°C por 2 horas, a CdO (B). La orientación preferencial de la película delgada de CdO (B) es en el plano (1 1 1). Por otro lado, las muestras de CdCO_3 (B) con tratamiento térmico de 373°C por 2 horas y con tratamiento térmico de 400°C por 1 hora mostraron la presencia de las fases CdO (cúbica) y CdCO_3 (hexagonal). Los planos de reflexión (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (2 0 2), (0 2 4), (0 1 8), (1 1 6) y (1 2 2) fueron atribuidos a CdCO_3 según lo indexado en la tarjeta JCPDS-ICDD No. 42-1342. En este caso la eficiencia de conversión es mayor que el de la formulación de CdCO_3 (A) ya que para la película de CdO_3 (B) con tratamiento de 400°C durante 2h desaparecen por completo los planos cristalográficos de la película precursora CdCO_3 .

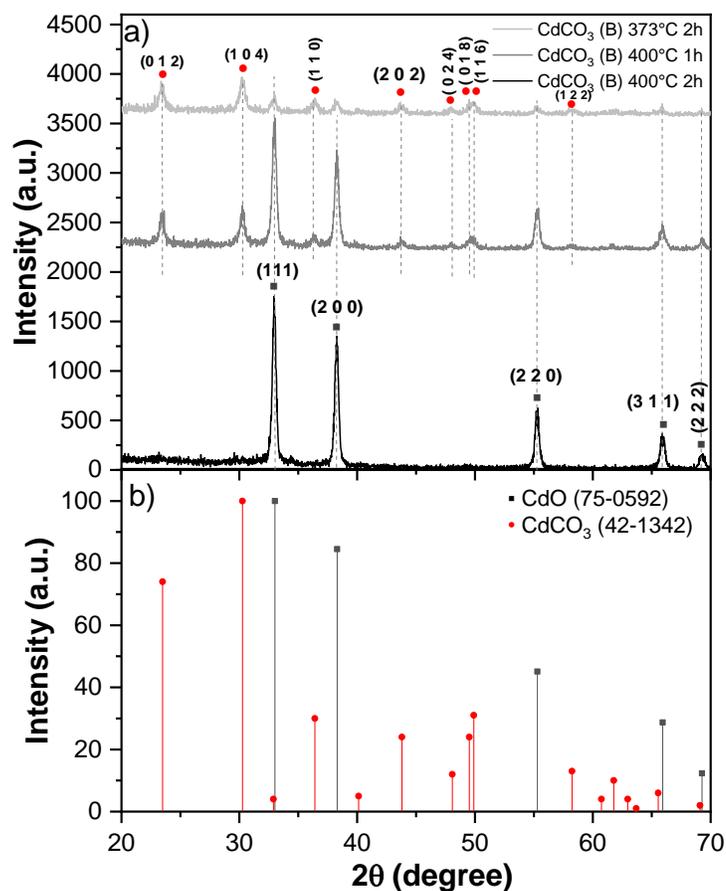


Figura 40. a) Difractogramas XRD de películas delgadas de CdCO_3 (B) con tratamiento térmico a diferentes temperaturas durante y b) cartas cristalográficas 42–1342 y 75-0592.

Absorción, reflexión y transmisión óptica por reflectancia difusa

En el análisis óptico se comparan los espectros de absorción, reflexión y transmisión normalizados de películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B) sometidas a un tratamiento térmico de 373°C o 400°C durante 2h. La figura 41a) indica que para longitudes menores 580 nm hay un borde absorción significativo y para longitudes de onda mayores a 580 nm se observan valores despreciables de absorción para la muestra de CdCO_3 (A) con tratamiento térmico a temperatura de 373°C durante 2 horas. En el caso b) de CdCO_3 (A) con tratamiento térmico durante 2h de 400°C no presenta absorción para longitudes de onda mayores a 600 nm , mientras que para longitudes menores a 600 nm se observa un borde de absorción, con lo que

se puede identificar un corrimiento hacia la derecha, es decir, mayores longitudes de onda al incrementar la temperatura. En cambio, las muestras de CdCO_3 (B) con tratamiento térmico a c) 373°C y d) 400°C durante 2h indican que el corrimiento del borde de absorción es hacia la izquierda, es decir, menores longitudes de onda al incrementar la temperatura en el tratamiento térmico y está relacionado con un aumento del *band gap*.

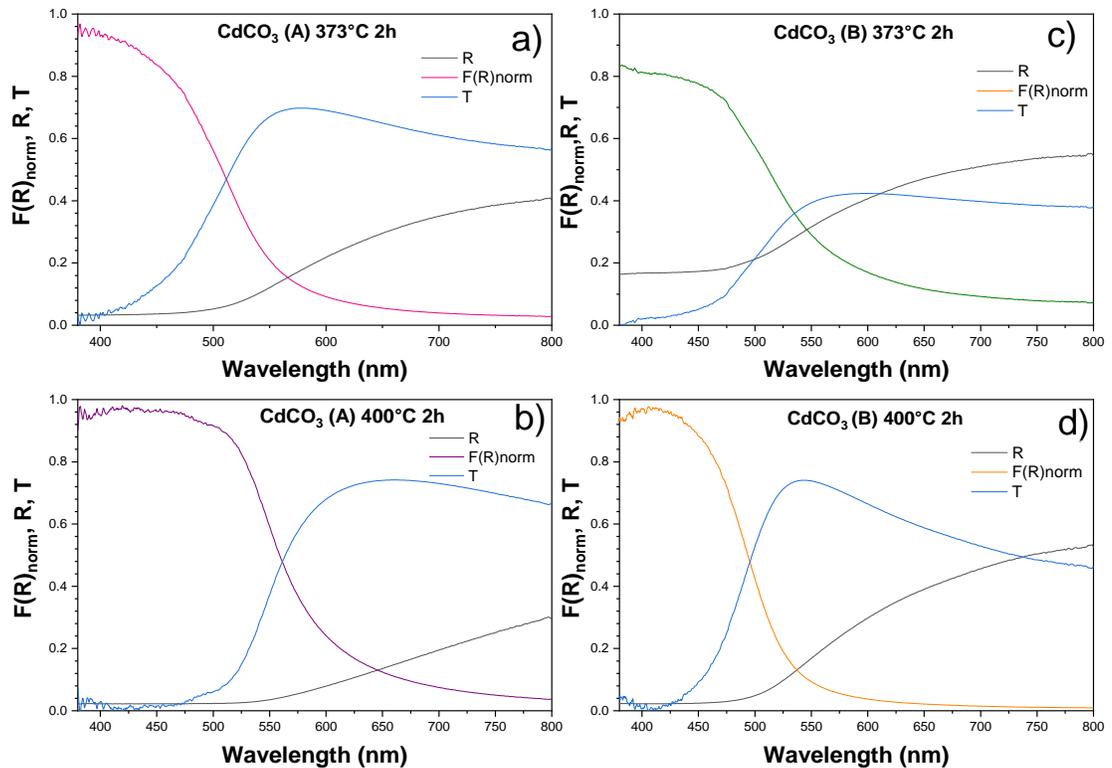


Figura 41. Espectro de absorción, reflexión y transmisión vs. longitud de onda para películas delgadas de CdCO_3 (A) y CdCO_3 (B) con tratamientos térmicos de 373°C y 400°C durante 1h y 2h, según se indica.

Calculando el valor máximo de la ecuación (30)

$$\frac{d(\ln\alpha)}{d(h\nu)} = -\frac{1}{h\nu} + \frac{n}{h\nu - E_{gap}} = 0$$

Al graficar la ecuación (30) se obtiene un valor máximo y es posible determinar el valor de E_{gap} . Al graficar $\ln(\alpha h\nu)$ vs. $\ln(h\nu - E_{gap})$ es posible obtener n a partir de la pendiente de la curva. El band gap resultó ser de tipo directo, ya que $n=0.65$, como se muestra en la figura

42a). Utilizando el método de Tauc y el método de la derivada se determinó el valor del band gap para transiciones de tipo directo, obteniendo 2.17 eV y 2.18 eV respectivamente. Ver figura 42b).

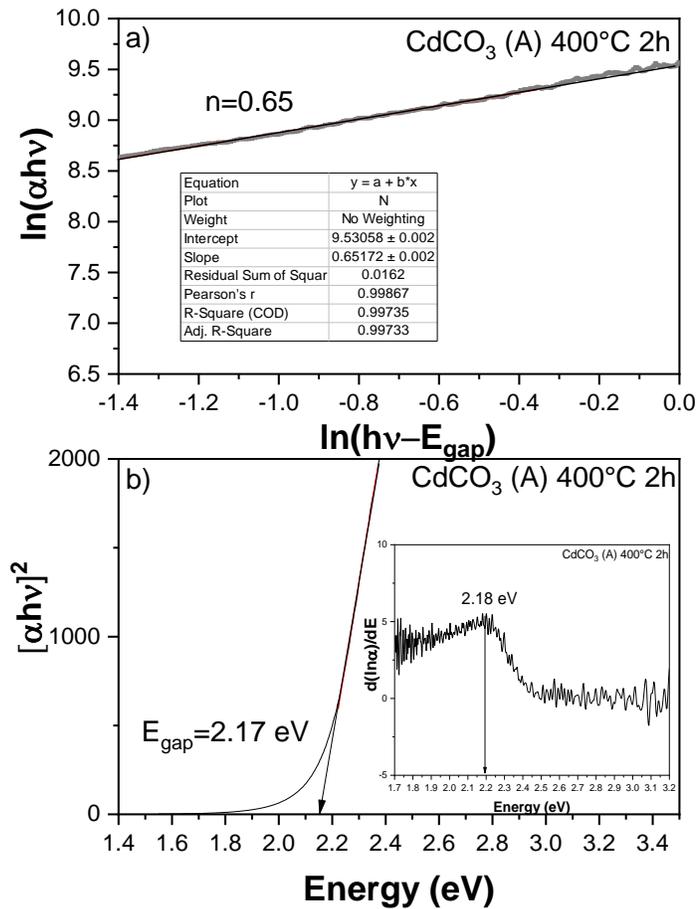


Figure 42. Determinación del a) tipo de transición electrónica y del valor de b) band gap directo para películas delgadas de CdCO₃ (A) tratada térmicamente (400°C) durante dos horas.

El tipo de banda prohibida de películas delgadas de CdO (B) se determinó en la figura 43a), obteniendo n=0.6 que se relaciona con una transición directa. La figura 43b) muestra el gráfico Tauc para transiciones directas de películas delgadas de CdO (B) con un tratamiento térmico de 400°C durante 2 horas. La región lineal se ha extrapolado a la intersección del eje de energía para encontrar el valor de la brecha de banda de 2.39 eV. El recuadro muestra $\frac{d(\ln\alpha)}{d(h\nu)}$ vs $h\nu$, obteniendo una banda prohibida de 2.39 eV. Los valores obtenidos para la

banda prohibida por Tauc y el método de la derivada coinciden con el valor de banda prohibida reportado en la literatura para CdO ~2.2-2.5 eV [3, 82-85].

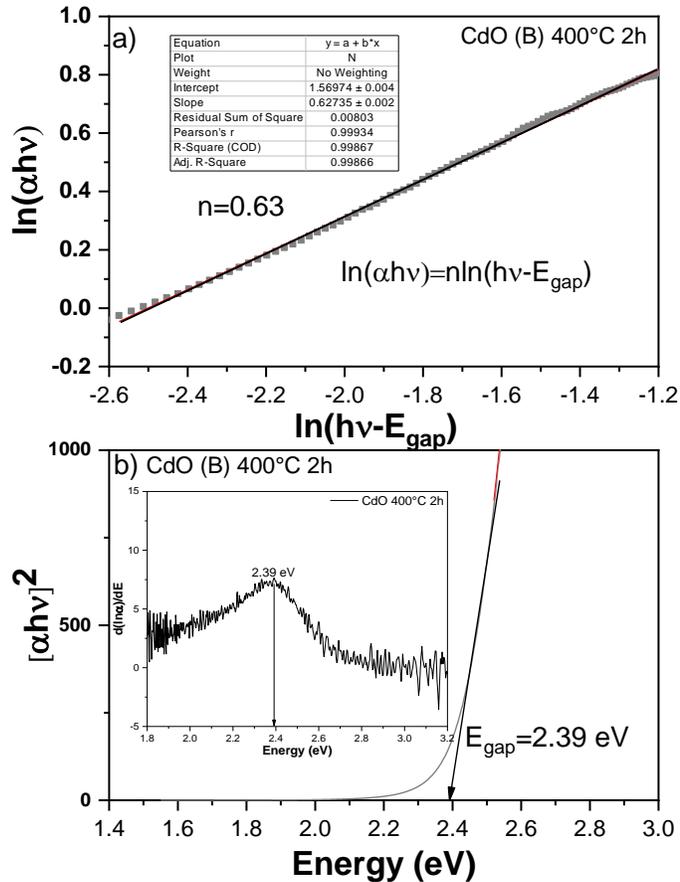


Figura 43. Determinación del a) tipo de transición electrónica y del valor de b) band gap directo para películas delgadas de CdO (A) tratada térmicamente (400°C) durante dos horas.

Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)

La figura 44, muestra una micrografía de contraste de CdO (A). Las imágenes TEM a) y b) revelan un conjunto aglomerado del material. En c) se realizó una magnificación de la región mostrada en a), en la que es posible observar los planos de difracción de la región elegida en una escala de trabajo de 5 nm, también fue obtenida la transformada rápida de Fourier (FFT) de c), mostrando cristalinidad en el espacio recíproco. Se determinó que su estructura cristalina es cúbica y el parámetro de red es 4.7 Angstrom, también son indicados los índices de Miller y las distancias interplanares medidas, las cuales fueron comparadas con la base de

datos cristalográficos 73-2245 permitiendo así la identificación del material sintetizado CdO (A). (A).

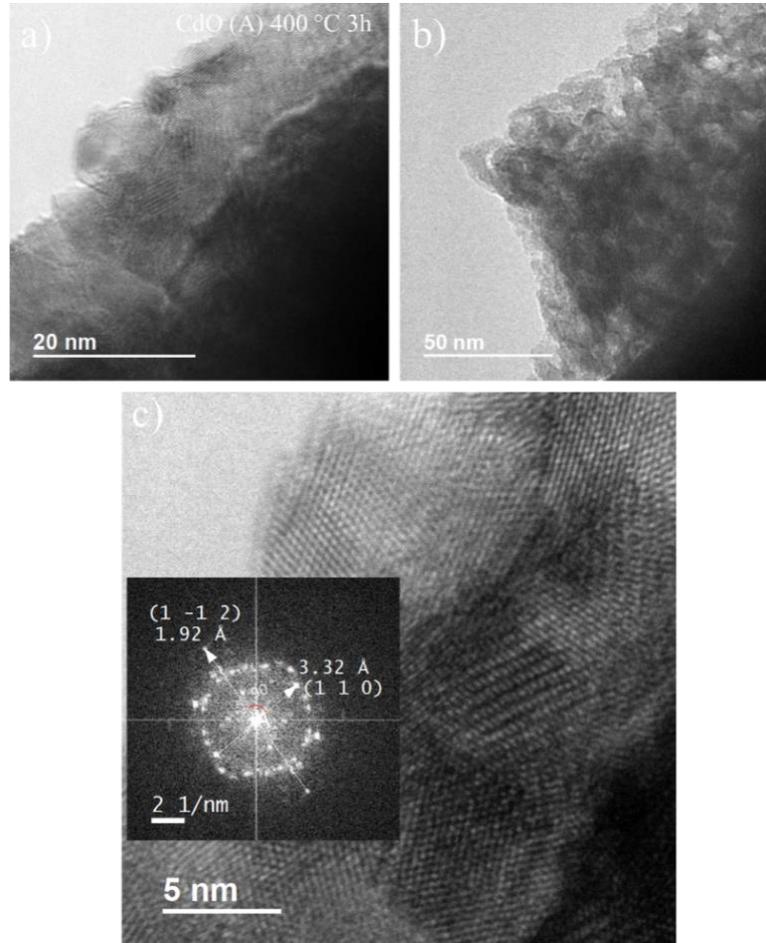


Figura 44. Micrografías de contraste a), b) y c) a distintas escalas de trabajo de películas delgadas de CdO (A); la imagen inset corresponde a la transformada de Fourier de c).

La Tabla 5 resume la información de la película delgada de CdO (A) y muestra las distancias interplanares experimentales, distancias interplanares de la base de datos cristalográfica 73-2245 y los índices de Miller asociados.

Tabla 5. Distancias interplanares experimentales comparadas con distancias interplanares de referencia (PDF# 73-2245) y sus correspondientes índices de Miller.

Experimental (Å)	PDF# 73- 2245 (Å)	h	k	l
-	1.659	2	2	0
3.32	3.3199	1	1	0
1.920	1.916	1	-1	2

Por otro lado, el ángulo entre planos $(h_1k_1l_1) = (110)$, $(h_2k_2l_2) = (1 - 1 2)$ y parámetros de red $a = 4.699$ se obtiene utilizando la ecuación (2) para estructuras cúbicas es:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \right)$$

Con ello, se tiene que

$$\theta = \cos^{-1}(0)$$

$$\theta = 90^\circ$$

Este resultado coincide con el obtenido en el *inset* de la figura 44c).

Las Figuras 45a) y 45b) proporcionan imágenes TEM, 45c) el patrón de difracción y 45d) una micrografía HR-TEM de películas delgadas de CdCO₃ (B) que fueron tratadas térmicamente a 400 °C durante 2 horas para obtener CdO (B). La micrografía en 45a) y 45b) revela aglomeraciones de material nanoestructurado de CdO (B). La Figura 45c) muestra el patrón de difracción en forma de anillo, lo cual indica que es un material policristalino. La medida del radio de cada anillo de difracción determina la separación interplanar de los planos (111), (220), (222) y (311). Por lo tanto, confirma los resultados obtenidos del difractograma XRD. El *inset* en la figura 45d) muestra la transformada rápida de Fourier (FFT) e indica dos planos de red que permiten determinar una estructura policristalina cúbica. Los resultados fueron consistentes con la base de datos cristalográfica 75-0592 y el difractograma XRD informado anteriormente.

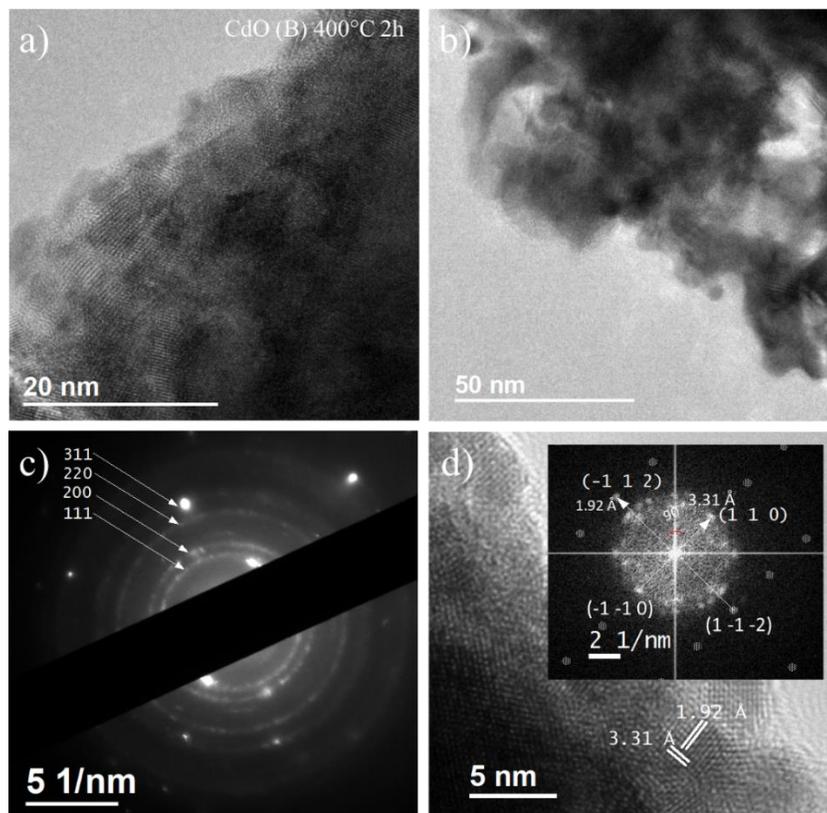


Figura 45. Micrografías de contraste a), b) a diferentes escalas de trabajo de películas delgadas de CdO (B). En c) se observa el patrón de difracción de una muestra cúbica policristalina, y la imagen d) HR-TEM también presenta la transformada de Fourier.

La tabla 6 resume la información de la película delgada de CdO (B). Indica las distancias interplanares obtenidas de forma experimental, las distancias interplanares de la base de datos cristalográfica 75-0592 e índices de Miller asociados.

Tabla 6. Distancias interplanares experimentales comparadas con distancias interplanares de referencia (PDF# 75-0592) y sus correspondientes índices de Miller.

Exp. (Å)	Database (Å)	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
3.310	3.312	-1	0	-1
1.920	1.9167	1	2	1

Similarmente, el ángulo θ entre planos cristalinos $(h_1k_1l_1) = (121)$ y $(h_2k_2l_2) = (-101)$ se obtiene mediante la ecuación (2) para estructuras cúbicas, tomando como parámetro de red $a = 4.69483$. El ángulo obtenido es:

$$\theta = \cos^{-1}(0)$$

$$\theta = 90^\circ$$

Este resultado coincide con el obtenido en el *inset* de la figura 45d).

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la figura 46, el análisis de baja resolución de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X es realizado en películas delgadas de CdO (A) y (B) en el rango de energías de enlace de 1100 a 0 eV. Los picos muestran la presencia de los elementos procedentes de contaminación ambiental (C, O), el sustrato de vidrio sobre el que se depositó la película (Si), los elementos relacionados con el proceso de síntesis (Na) y los elementos principales (Cd, O). En la figura 49 se realiza un análisis más detallado, es decir, de alta resolución para películas delgadas de CdO (A) y (B).

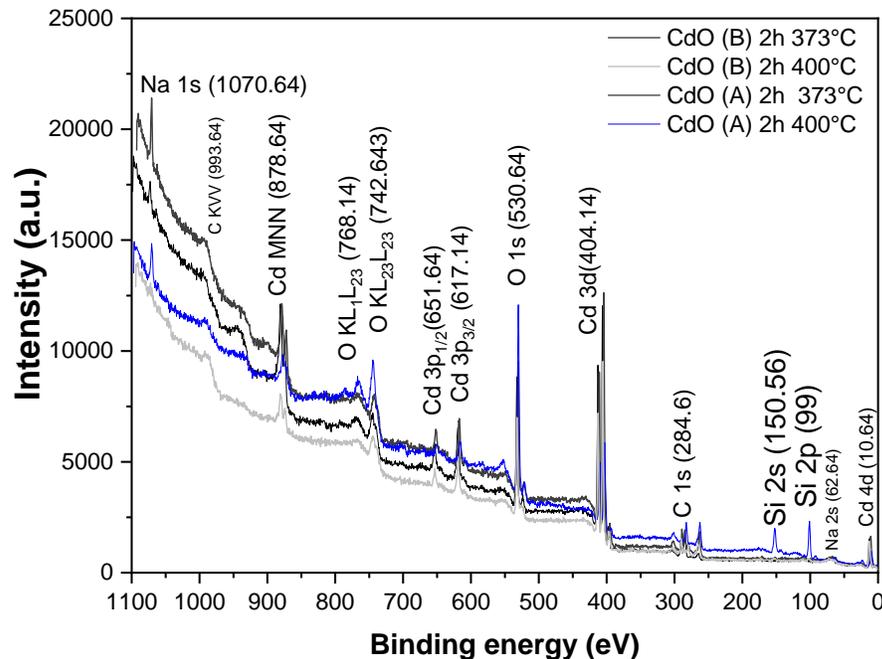


Figura 46. Espectro de XPS de baja resolución para películas de CdCO_3 tratadas térmicamente para obtener películas delgadas de CdO.

Los espectros de XPS de alta resolución para los elementos oxígeno y cadmio en los subniveles de energía O 1s y Cd 3d de películas de CdO (A) con tratamiento térmico de 400°C durante 4 horas, se muestran en la figura 47. En 47a) se observan tres especies de oxígeno en el estado 1s. Una especie corresponde a la contaminación por oxígeno con una energía de enlace de 531 eV, SiO₂ del sustrato de vidrio en donde fue depositada la película, con energía de enlace de 233.20 eV y la especie CdO con una energía de enlace de 529.20 eV de acuerdo con la literatura [86, 87]. La figura 47b) muestra el doblete electrónico de CdO 3d_{5/2} y 3d_{3/2} con energías de enlace 404.20 y 411.34 eV y separación de doblete de $\Delta_{exp} = 6.74 \text{ eV}$ [87, 88].

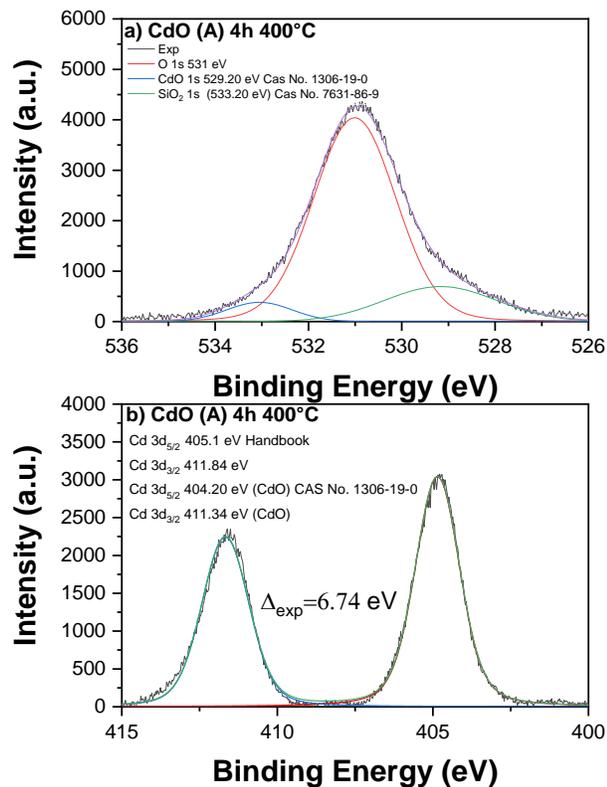


Figura 47. Espectros XPS de alta resolución de oxígeno y cadmio para CdO (A).

Los espectros de alta resolución para los elementos fundamentales, oxígeno y cadmio en los subniveles de energía O 1s y Cd 3d de películas delgadas de CdCO₃ (B) con tratamiento térmico de 400°C y 373°C por 2 horas, se muestran en la figura 50. Recordemos que de

acuerdo con el análisis XRD la muestra con tratamiento térmico de 400°C por 2 horas se convirtió totalmente a CdO (B). En 48a) se observan dos especies de oxígeno en el estado 1s para CdO (B), una especie correspondiente a la contaminación por oxígeno con una energía de enlace de 531 eV, y la especie CdO con una energía de enlace de 529.20 eV de acuerdo con la literatura [86, 87]. Las figuras 48b) y 48d) muestran picos correspondientes al doblete electrónico de CdO 3d_{5/2} y 3d_{3/2} con energías de enlace 404.20 y 411.34 eV y separación de doblete de $\Delta_{exp} = 6.74 \text{ eV}$ [87, 88]. El nivel de O 1s en la figura 48c) muestra la presencia de tres componentes de oxígeno en la muestra CdCO₃ (B) con tratamiento térmico de 373°C durante 2 horas correspondiente a contaminación por oxígeno con una energía de enlace de 531 eV, CdO con energía de enlace de 529.20 eV, y componente del sustrato, como SiO₂ con un valor de energía de enlace de 532.4 eV [86, 87].

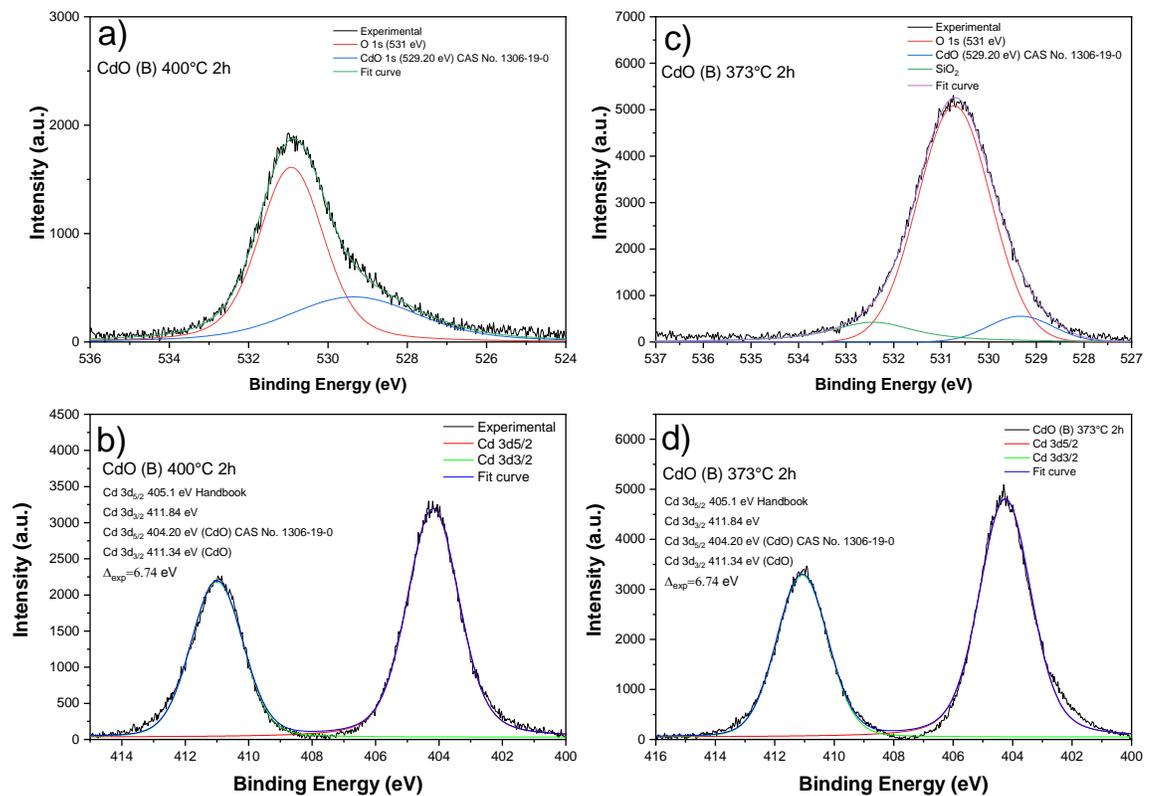


Figura 48. Espectros XPS de alta resolución de oxígeno y cadmio para CdO (B).

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El análisis SEM para películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B) con tratamientos térmicos de 373°C y 400°C se muestran en la figura 49. Los incisos a) y c) corresponden a películas delgadas de CdCO_3 (A) con tratamientos térmicos de 400°C y 373°C durante 4 horas, respectivamente. Mientras que los incisos b) y d) corresponden a películas delgadas de CdCO_3 (B) tratadas térmicamente a 400°C y 373°C durante 2 horas, respectivamente. Con el tratamiento térmico a 400°C se puede observar reducción de tamaño y dispersión entre los agregados con respecto a la morfología de películas tratadas a 373°C durante 4 horas o 2 horas, lo cual respalda en conjunto con las demás caracterizaciones que bajo esas condiciones se da una transformación total de las películas a CdO (B) mientras que para CdO (A) se requiere encontrar el tiempo de tratamiento para el cual se logra la conversión total del material a CdO . En la literatura se reportan diversas morfologías, esto depende de las condiciones y método de síntesis [14, 17, 25, 26, 82].

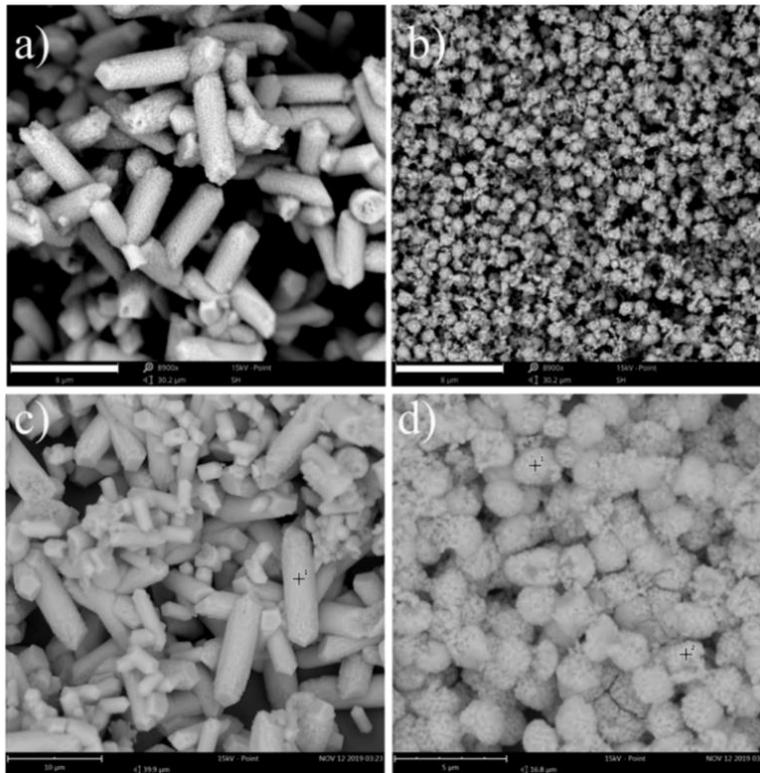


Figura 49. Imagen SEM de películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B) tratadas térmicamente a una temperatura de a) y b) 400°C y c) y d) 373°C . La morfología de películas delgadas a) y b) indica la total transformación a CdO (A) y (B), respectivamente.

La figura 50 muestra una imagen SEM de sección transversal de una película delgada de CdO (A) y (B) obtenida después de un tratamiento térmico a 400 ° C durante a) 4 horas o b) 2 horas con un espesor medio de 14.43 y 6.856 μm , respectivamente.

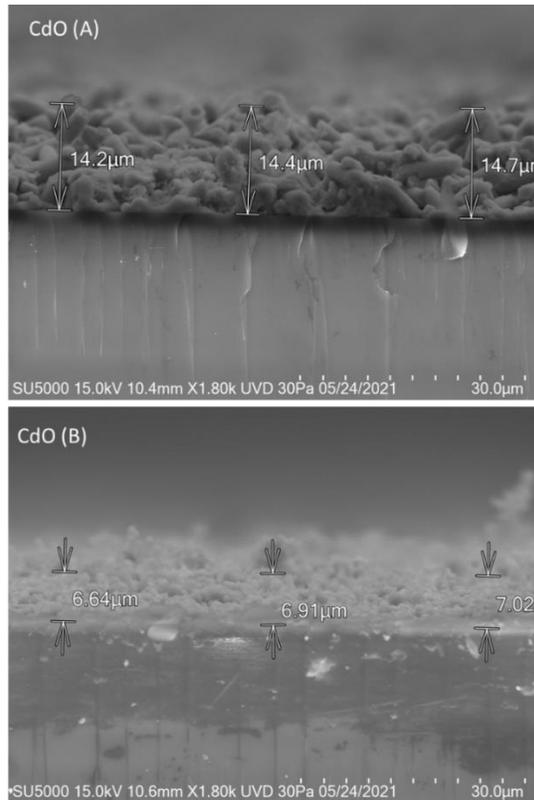


Figura 50. Imagen SEM de sección transversal de películas delgadas de CdO (A) y (B) con tratamiento térmico a 400°C.

Películas delgadas de CdSe

Las formulaciones (A) y (B) desarrolladas para el material seleniuro de cadmio, CdSe, fueron sintetizadas mediante evaporación térmica de selenio elemental.

Absorción óptica por reflectancia difusa

El espectro de absorción óptica respecto a la longitud de onda, $F(R)$ vs. λ , para la película delgada de CdSe (A) muestra un borde de absorción alrededor de 680 nm. Mientras que para la película delgada de CdSe (B), el borde de absorción se observa para longitudes de onda

inferiores a 690 nm. En la teoría de semiconductores, el borde de absorción está asociado a transiciones directas desde la banda de valencia a la de conducción. La Figura 51 muestra cómo los espectros de reflexión y transmisión coinciden con los espectros de absorción, es decir, se cumple la relación $T + R + A = 1$. La función de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$ en términos de la reflectancia difusa o como función del coeficiente de absorción respalda la proporcionalidad entre el coeficiente de absorción y dicha función, esto permite obtener el *bandgap* utilizando $F(R_\infty)$, además de la respuesta óptica de transmisión.

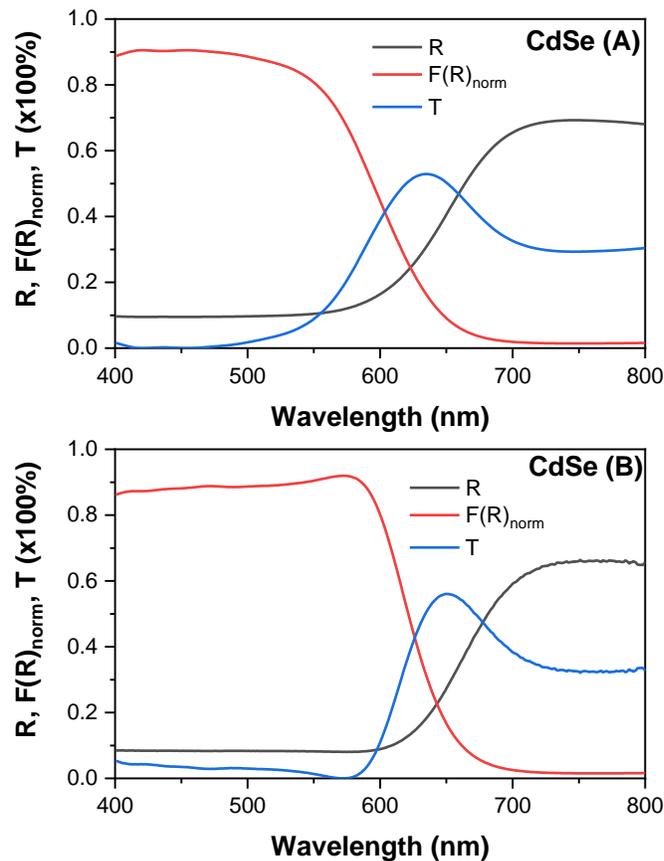


Figura 51. Espectro de reflexión, absorción y transmisión normalizado, en función de la longitud de onda de películas delgadas de CdSe formulación (A) y (B).

En la figura 52, se grafica $\ln(\alpha hv)$ vs $\ln(hv - E_g)$. Al determinar la pendiente se obtiene el tipo de transición electrónica de los materiales CdSe (A) y (B) y en ambos casos se observa que el tipo de transición es directa. Sin embargo, para precisar el valor del band gap en el

cual ocurren las transiciones electrónicas entre las bandas de valencia y de conducción en las películas de CdSe (A) y (B), se utiliza el método de Tauc.

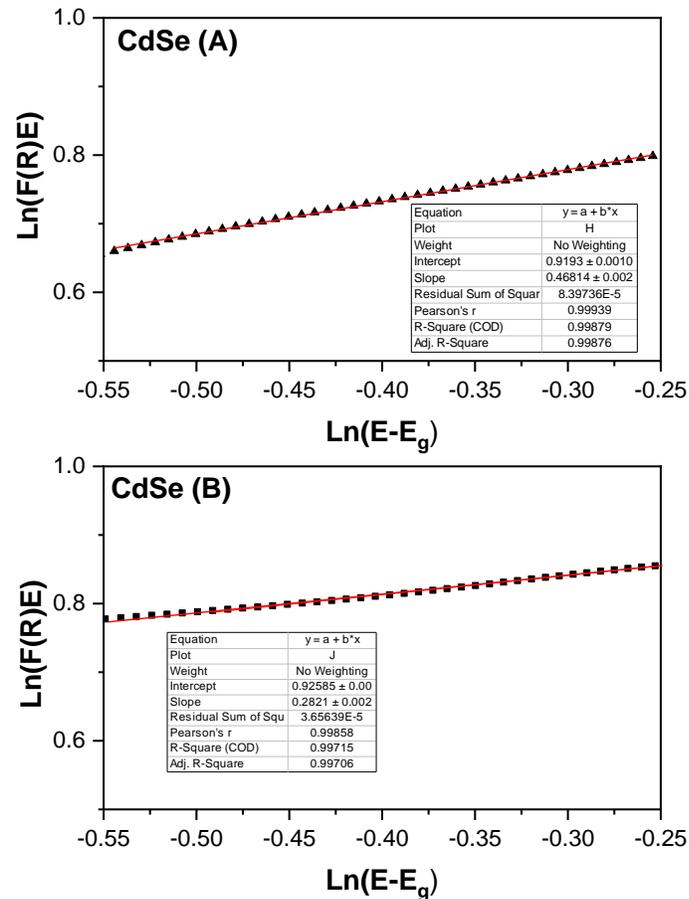


Figura 52. Gráfico de Absorción vs Energía para la muestra de CdSe.

La figura 53, proporciona el método de Tauc para el cálculo del band gap directo de películas delgadas de CdSe (A) y (B). Al realizar la extrapolación para valores de $F(R)h\nu^2 = 0$ se determina el band gap directo para las películas de CdSe es 1.89 y 1.85 eV, respectivamente. Según la literatura el CdSe en bulto a temperatura ambiente tiene una banda prohibida directa de 1.70 eV-1.73 eV, lo cual indica que los materiales sintetizados tienen un corrimiento hacia mayores energías, es decir, son nanoestructurados [47, 55, 89].

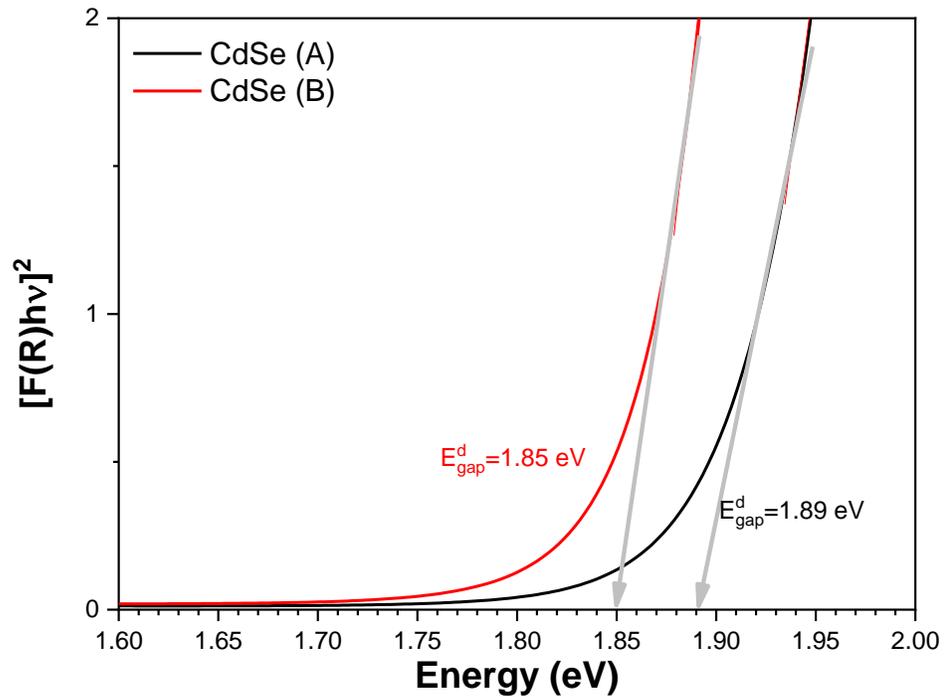


Figura 53. Gráfico de band gap directo a partir del método de Tauc para la muestra (A) y (B) de CdSe.

Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS)

Las películas delgadas de CdSe (A) y (B), de forma similar a los demás sistemas de calcogenuros ya presentados, fue analizada mediante la técnica de XPS para identificar los elementos presentes en cada muestra, así como sus energías de enlace, en un rango de 1100 a 0 eV ya que se trata de un análisis de baja resolución. Los espectros muestran señales de selenio y cadmio, además de las asociadas a contaminantes ambientales como el oxígeno y el carbono. Las energías de enlace y subniveles correspondientes para los elementos principales (Cd, Se) son, Se 3d (55.55 eV), Se 3p (161 eV), Se 3s (230.45 eV), Cd 3d (404.95 eV); como se observa en la figura 54.

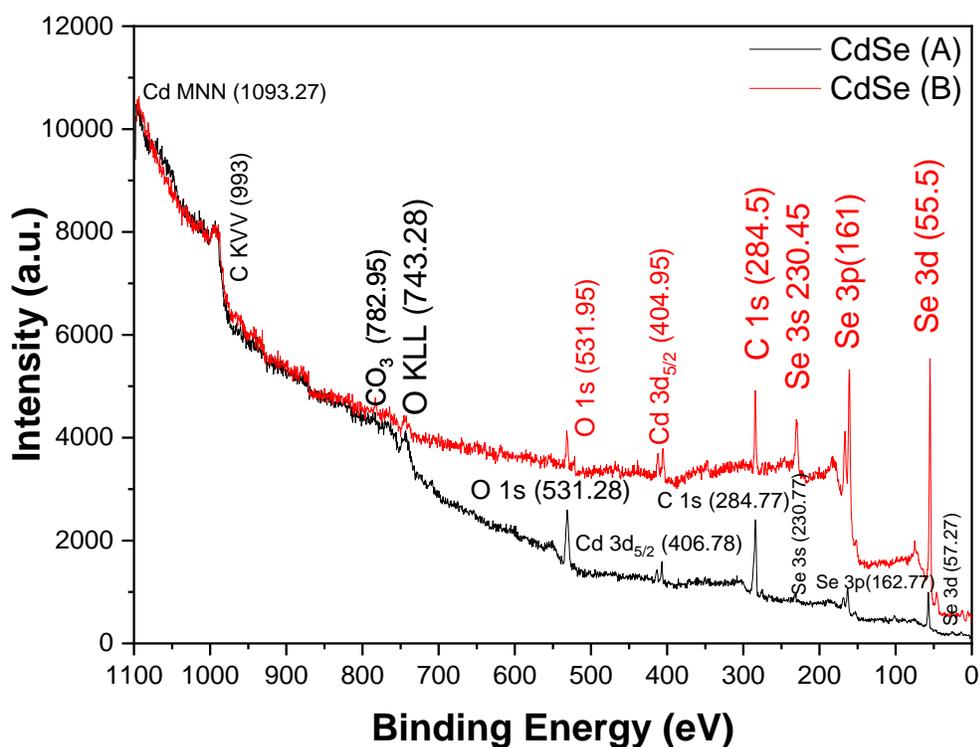


Figura 54. Espectro de baja resolución o tipo survey de XPS, para películas delgadas de CdSe (A) y (B).

Los espectros XPS de alta resolución brindan información detallada sobre la composición química. En la figura 55 se muestra la curva experimental, de ajuste y de deconvolución para películas delgadas de CdSe (A) y (B). El espectro de alta resolución de Cd que se muestra en la figura 55a) y 55b) exhibe dos picos correspondientes al doblete electrónico $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ de seleniuro de cadmio [88]. También se muestra el espectro de selenio 3d y al realizar la deconvolución de la curva se identifican dos picos correspondientes al doblete electrónico $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ de CdSe. Ver figura 55c) y 55d). Las energías de enlace de XPS coinciden con lo reportado en la literatura para películas delgadas de CdSe [90-93].

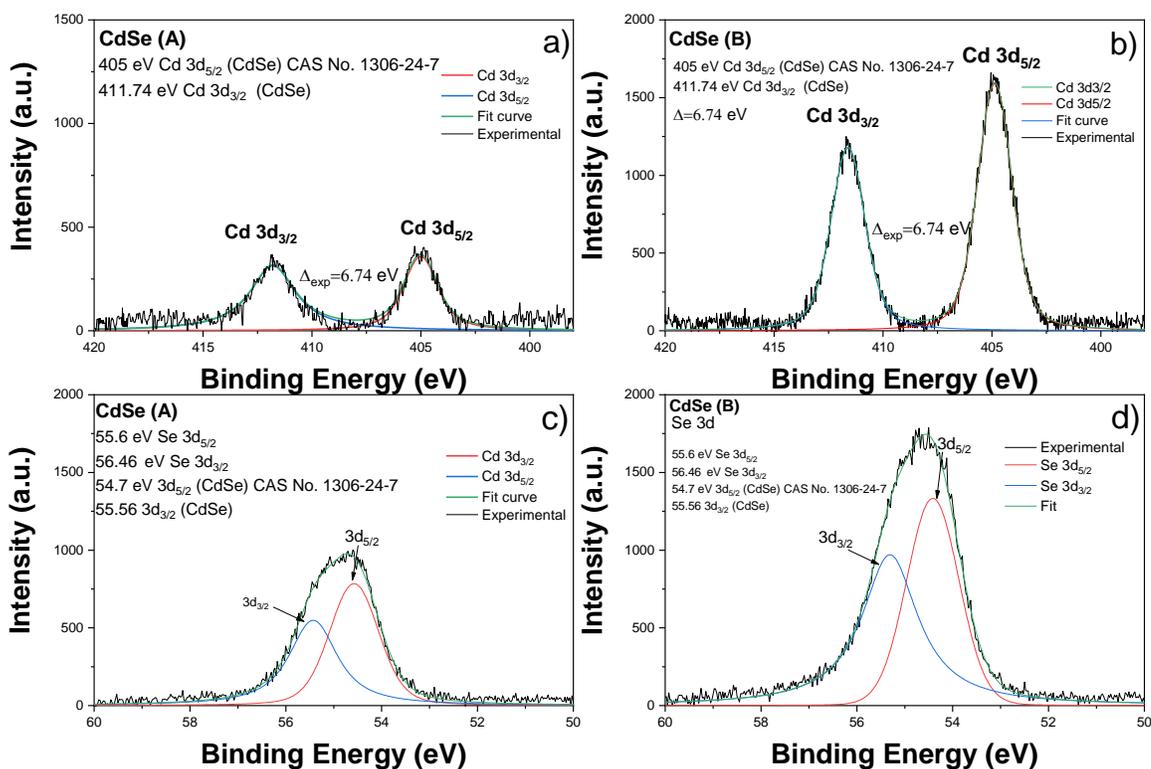


Figura 55. Espectros de XPS de alta resolución para películas delgadas de CdSe (A) y (B), de cadmio y selenio.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los incisos a) y b) de la figura 56 muestran micrografías obtenidas por la técnica SEM y análisis de EDS de películas delgadas de CdSe (A) y (B), respectivamente. La morfología en a) revela una población de aglomerados, en b) se observan formas esféricas con mayor aglomeración. El análisis de EDS indica los elementos presentes en las muestras lo que permite suponer la formación de las películas delgadas pero el análisis más detallado de la composición química se presenta en los resultados previos de XPS. En la literatura se reportan diferentes morfologías para el CdSe dependiendo de las condiciones de síntesis [94-98].

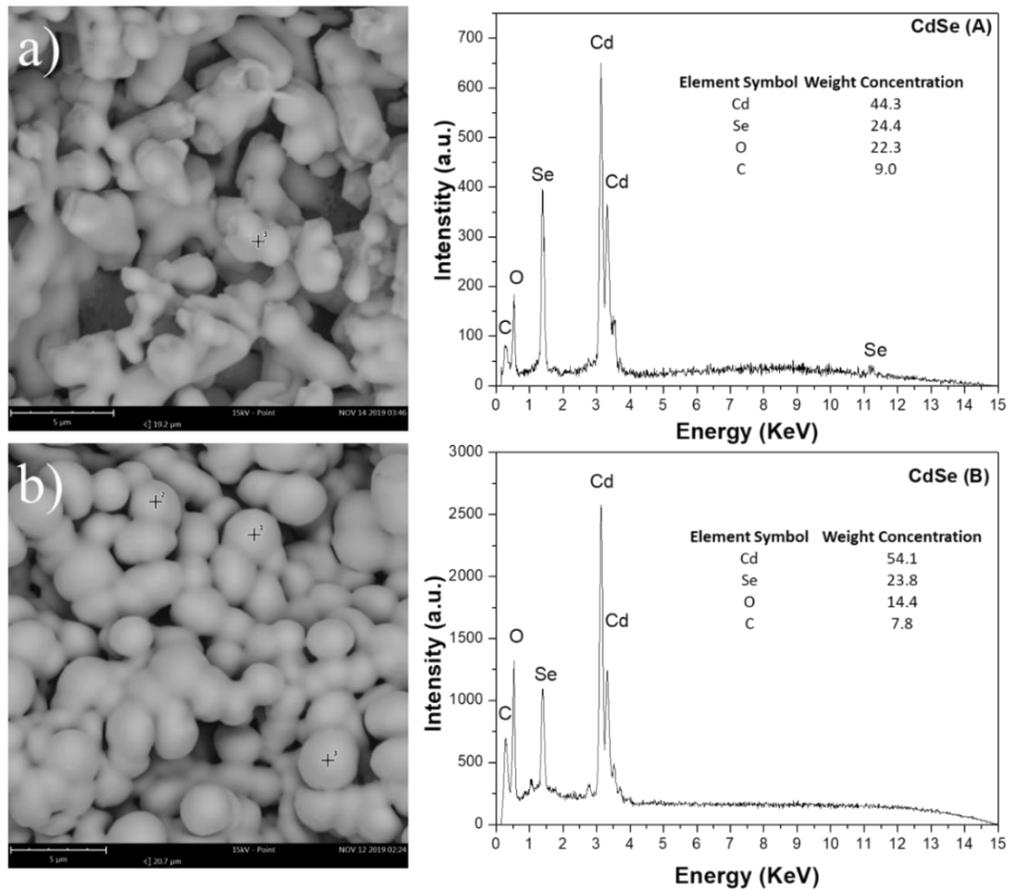


Figura 56. Imagen SEM para películas de CdSe (A) y (B)

Películas delgadas de CdTe

Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El telurio de cadmio formulación (B) se analizó por la técnica de XPS. El espectro de baja resolución o tipo Survey comprende el rango de energías desde 0 hasta 1100 eV como se muestra en la figura 57. Se observan las intensidades de los elementos presentes en la película delgada, cadmio, telurio y contaminantes ambientales (C, O). También fueron realizados espectros de alta resolución de XPS para los elementos fundamentales, cadmio y telurio con el fin de identificar las películas ya que las intensidades de telurio son muy pequeñas. En el espectro de alta resolución de XPS del oxígeno se encontraron residuos.

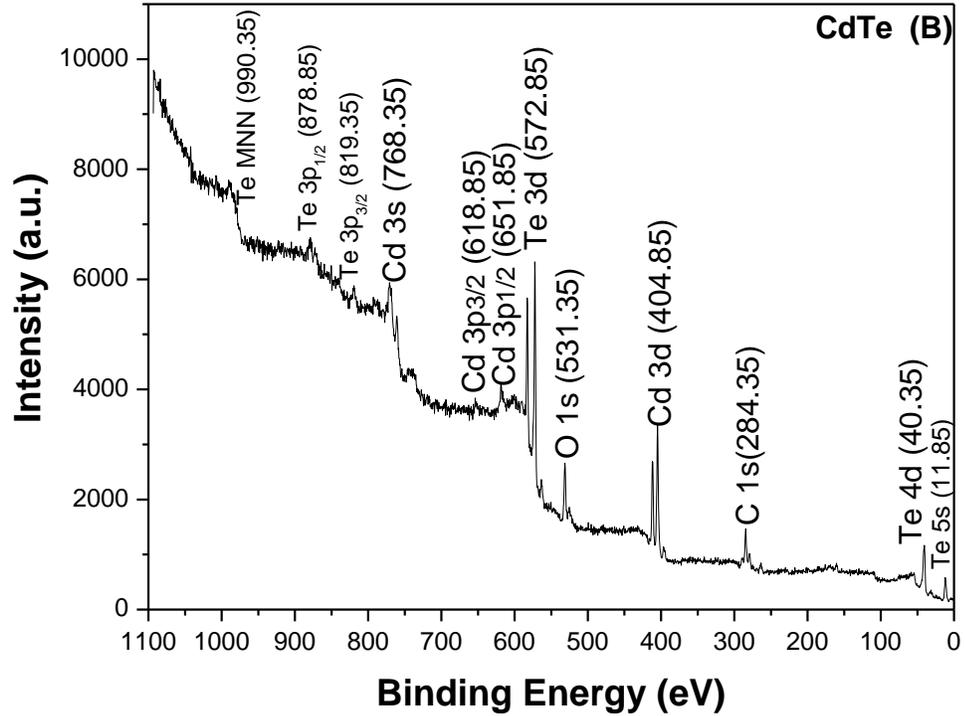


Figura 57. Espectro de baja resolución o tipo Survey de XPS para el material CdTe (B), incluyendo el valor de referencia para el carbono 1s.

Los espectros de alta resolución para los elementos fundamentales, carbono, cadmio y telurio, en los subniveles de energía C 1s, Cd 3d y Te 3d se representan en la figura 58. Dichos espectros fueron obtenidos con el fin de identificar al material CdTe. La gráfica del inciso a) muestra la curva experimental, el ajuste realizado a partir de una deconvolución al cadmio 3d y aprecia el doblete electrónico de telurio de cadmio, 3d_{5/2} y 3d_{3/2}. Finalmente, en el inciso b) se observa el espectro de telurio 3d obteniendo el doblete electrónico 3d_{5/2} y 3d_{3/2} de CdTe, con energías de enlace de 411.54 y 404.8 eV que se encuentran en el rango reportado en la literatura [88, 91, 99].

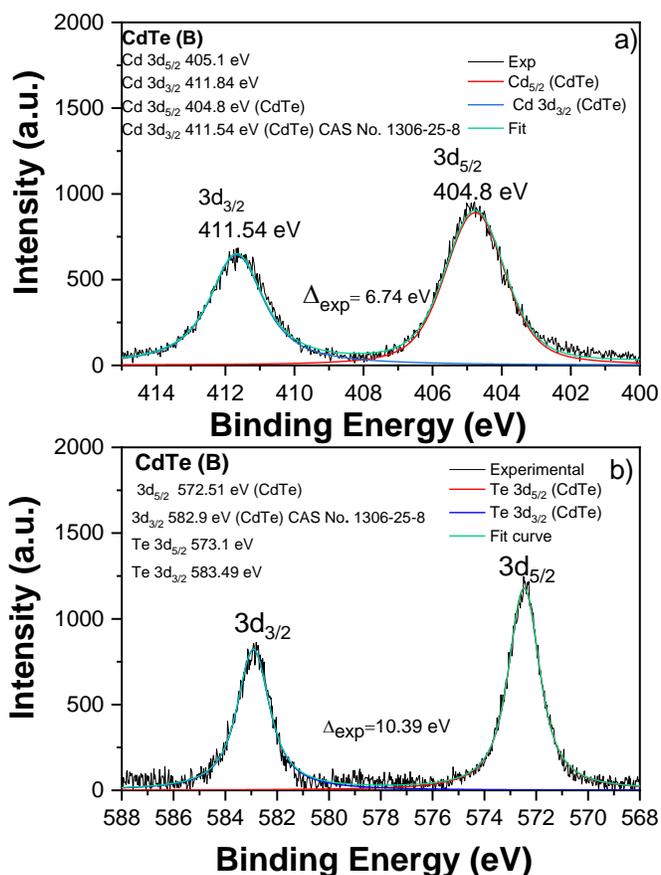


Figura 58. Espectros en alta resolución de XPS obtenidos del material CdTe (B), para los elementos a) carbono, b) cadmio y c) telurio

SEM y EDS para películas delgadas de CdTe (B)

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron las imágenes de la figura 59, para películas de CdTe (B). Los incisos a) y b) corresponden a micrografías en dos escalas de trabajo, 10 y 5 μm , respectivamente. La morfología superficial en a) revela formas esféricas de tamaños aproximados de 1 μm . En c) se realizó el análisis de EDS a la región señalada en b) con lo cual se pudo conocer los elementos presentes en la muestra, lo cual coincide con los resultados obtenidos con XPS.

En la literatura se reportan distintas morfologías para películas de CdTe por ejemplo, dependiendo del precursor de cadmio Ojo A. A. et al., obtiene granos individuales o aglomerados [100].

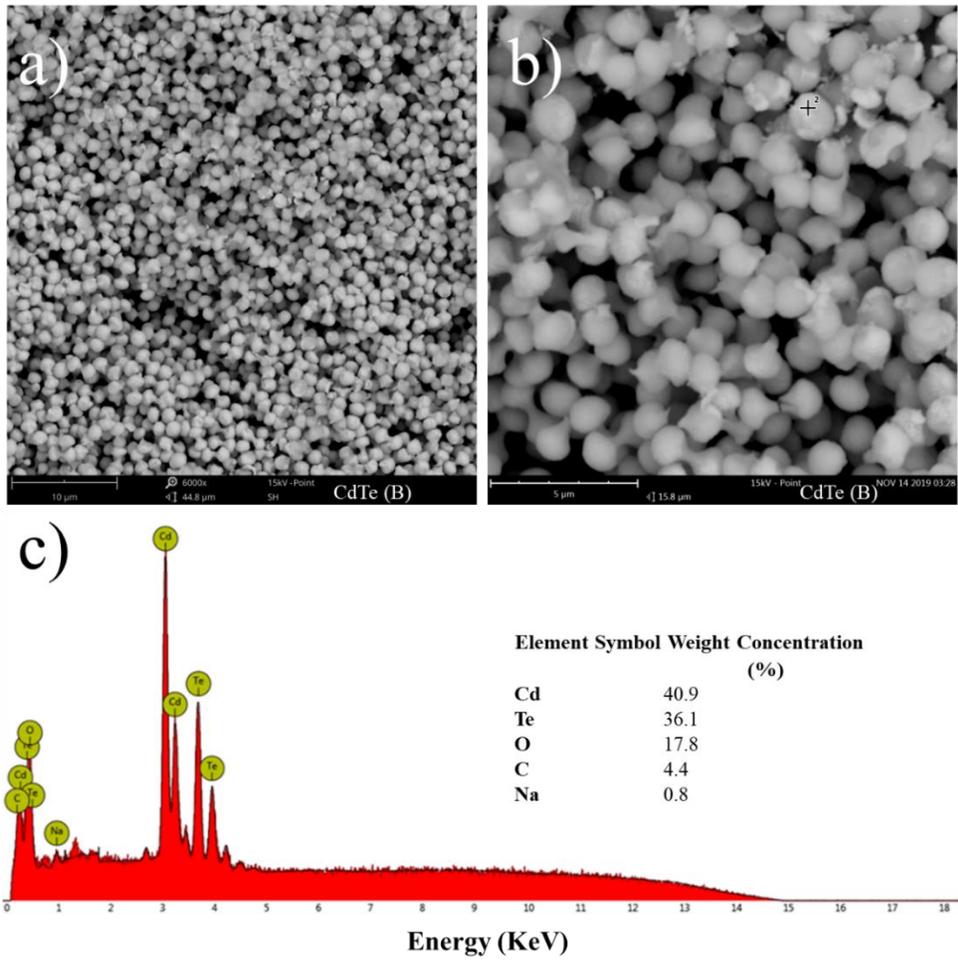


Figura 59. Imagen SEM de películas delgadas de CdTe (B) a escala de trabajo de a) 10 y b) 5 μm. Imagen EDS de la muestra CdTe (B).

CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

De los resultados que se presentan en este trabajo de investigación para las películas delgadas de CdCO_3 (A) y (B) precursoras para los materiales CdO , CdSe y CdTe es posible concluir que:

- Se sintetizaron películas delgadas de CdCO_3 en sustratos de vidrio por el método de depósito por baño químico (CBD). Obteniéndose dos formulaciones para el mismo compuesto, a las cuales se les denominó (A) y (B).
- Los resultados ópticos revelaron un band gap directo de 3.81 y 3.79 eV, respectivamente, los cuales son cercanos a los reportados en la literatura (3.86-4 eV) para el carbonato de cadmio [18, 72].
- Se pudo identificar una estructura policristalina hexagonal para el carbonato de cadmio CdCO_3 en ambas películas, pero con planos de difracción preferenciales orientados de manera diferente y tamaños de grano aproximados de 25 y 17 nm, respectivamente. Las micrografías HR-TEM para CdCO_3 (A) y (B) revelan la misma estructura cristalina que se determinó mediante XRD y es consistente con resultados reportados en la literatura [3, 16, 18, 72].
- El análisis de XPS permitió conocer la composición química de las películas delgadas de CdCO_3 y se observaron residuos provenientes del método de síntesis. Los resultados coinciden con lo reportado en la literatura [16, 18, 69].
- Los espectros Raman revelan concordancia con las referencias reportadas en la literatura, ya que se presentan cinco frecuencias características del CdCO_3 [16, 18, 73]. No obstante, en películas de CdCO_3 (B) se aprecian dos frecuencias asociadas con residuos provenientes de los reactivos precursores [74, 75].
- Los espectros de emisión PL de las muestras de CdCO_3 indican la presencia de trampas donadoras y aceptoras entre la banda de valencia y de conducción, las cuales son causantes de las múltiples emisiones que forman al espectro de emisión. En la literatura reportan tres centros de emisión en longitudes de onda de 408, 530 y 708 nm, que son relacionados con dos transiciones de electrones desde la banda de conducción hasta la banda de valencia [16, 74], además presuponen que la existencia

de defectos como vacancias de oxígeno, cadmio o átomos intersticiales de cadmio está relacionada con la emisión de 708 nm [16, 74, 76].

- El estudio morfológico reveló formaciones alargadas aglomeradas de tamaño aproximado de 10 μm y esféricas aglomeradas de 1 μm para las películas de CdCO_3 (A) y (B), respectivamente. En la literatura se reportan distintas morfologías y es posible encontrar hilos, esferas, cubos o formas amorfas de CdCO_3 dependiendo de las condiciones y métodos de síntesis [14, 18]. En esta investigación, las películas de CdCO_3 (A) y CdCO_3 (B) fueron obtenidas por el mismo método de síntesis, sin embargo, la morfología cambia en función de la formulación. Esto es atribuido a los reactivos utilizados en cada formulación para controlar el pH de la reacción, así como al tiempo y temperatura de reacción.
- El análisis térmico obtenido por la técnica de TGA fue fundamental para la transformación de carbonato de cadmio (CdCO_3) a óxido de cadmio (CdO) ya que indica la temperatura adecuada para los tratamientos térmicos que se aplicaron. La pérdida de masa total debida a la descomposición térmica de CdCO_3 en forma de CdO y CO_2 comienza en 373°C y 365° manteniendo un comportamiento constante, lo cual es un indicador de la estabilidad de la película de CdO resultante. Los cálculos de pérdida de masa indicaron un 25.52%. En la literatura se asocia la pérdida de masa del 26% con la descomposición del CdCO_3 en CdO y CO_2 en el rango de temperatura de 160°C a 500°C [77].
- En los resultados de XRD se observa la prevalencia de la fase hexagonal de CdCO_3 (A) y de la fase cubica de CdO (A) con los diferentes tratamientos térmicos aplicados a la película de CdCO_3 (A). Sin embargo, los picos asociados al CdCO_3 disminuyen en sus intensidades mientras que los picos de CdO aumentan en sus intensidades lo que respalda la transformación de CdCO_3 a CdO como función del tiempo de tratamiento. Las películas delgadas de CdCO_3 (B) con tratamientos térmicos de 400 °C por 1 h y 373 °C por 2 h mostraron la presencia de fases CdO (cúbica) y CdCO_3 (hexagonal), es decir, tienen un comportamiento similar al de las películas de CdCO_3 (A).

- El análisis XRD y el patrón de difracción de TEM muestran una estructura policristalina cúbica de alta calidad para la película delgada de CdO (B), obtenida a partir de la película delgada de CdCO₃ con tratamiento térmico de 400 °C durante 2h. El resultado coincide con la estructura policristalina cúbica y grupo espacial Fm-3m (225) reportado [80, 81].
- En películas delgadas de CdCO₃ (A) con tratamientos térmicos de 373° y 400 °C durante 2h se puede identificar un corrimiento hacia mayores longitudes de onda al incrementar la temperatura. En contraste, las películas delgadas de CdCO₃ (B) con tratamiento térmico 373°C y 400 °C durante 2h, indican que el corrimiento del borde de absorción es hacia longitudes de onda menores al incrementar la temperatura en el tratamiento térmico, lo cual indica un aumento en el *band gap*. El comportamiento en el *band gap* diferente en ambas formulaciones puede deberse a que en las películas de CdCO₃ (A) hay prevalencia de la fase cubica de CdO y fase hexagonal de CdCO₃. En cambio, en las películas delgadas de CdCO₃ (B) en las que se obtuvo la transformación total a CdO con tratamiento térmico de 400 °C durante 2h, los valores obtenidos para la banda prohibida por Tauc y el método de la derivada coinciden con el valor de banda prohibida reportado en la literatura para CdO ~2.2-2.5 eV [3, 82-85].
- Se observa un cambio de morfología con respecto a las películas sin tratamiento térmico, mostrando mayor granulación superficial. Además, se comparó la morfología de películas delgadas de CdCO₃ (B) tratadas térmicamente a 400°C durante 2h con películas de CdCO₃ (B) tratadas a 373°C durante 2h, observándose reducción de tamaño y dispersión entre los agregados con respecto a la morfología de las tratadas a 373°C durante 2h.
- Los espectros en alta resolución de XPS corroboraron la formación de CdO (A) y CdO (B) en base a la distribución electrónica en sus niveles de energía y coincide con resultados reportados [85-87].
- El intercambio iónico por evaporación térmica de selenio elemental en películas delgadas de CdCO₃ (A) y (B) fue exitoso para la obtención de películas de CdSe (A) y (B). Obteniéndose valores de *band gap* directo de 1.85 y 1.89 eV, dándose un ligero

corrimiento hacia mayores energías con respecto al *band gap* en bulto del CdSe (1.72 eV) [47, 55, 89].

- La morfología respecto a su película precursora indica cambios significativos ya que se observa una superficie suavizada de formas alargadas y aglomerados de formas redondas para CdSe (A) y (B), respectivamente. Tanto XPS y EDS complementaron la composición química del seleniuro de cadmio en ambos casos. Los resultados de XPS coinciden con lo reportado para películas delgadas de CdSe [89-92].
- El intercambio iónico por evaporación térmica de telurio elemental sobre películas delgadas de CdCO₃ (B) fue exitoso para la obtención de películas de CdTe (B).
- Esta película fue caracterizada por SEM, EDS y XPS por lo que su caracterización es parcial. La micrografía superficial mostró una mayor separación y reducción de tamaño ligera en el CdTe con respecto a su película precursora, sin embargo, la composición química analizada por el análisis de alta resolución de XPS y EDS reveló la formación de CdTe.

PERSPECTIVAS

Tomando como referencia los resultados obtenidos en esta investigación, se propone enriquecer este trabajo mediante la realización de las actividades enlistadas a continuación:

- Se espera realizar caracterización eléctrica básica de las películas delgadas obtenidas.
- Realizar caracterización de películas de CdSe y CdTe mediante otras técnicas (TEM, espectroscopia Raman y PL) para complementar su estudio.
- Estudiar las propiedades fotocatalíticas de películas de CdCO₃ y CdO.
- Obtener una celda solar utilizando las películas sintetizadas en este trabajo de investigación.
- Realizar tratamientos térmicos a las películas delgadas para ver el efecto en el tamaño de grano y otras de sus propiedades.
- Proponer impurificaciones a las películas obtenidas para ver cómo se modifican sus propiedades.
- Elaboración de compósitos donde intervengan los materiales desarrollados pudiendo estudiar otras propiedades como las térmicas, ópticas no lineales y fotoluminiscencia, entre otras.

REFERENCIAS

- [1] X. He, Z. Han, F. Kong, S. Tao, X. Jiang, B. Qian. Facile synthesis of CdCO₃ cubic particles/graphene composite with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries, *Materials Letters*, vol. Volume 236, pp. 672-675, 2019.
- [2] L. Shao, S. Wang, K. Wu, M. Shui, R. Ma, D. Wang, N. Long, Y. Ren, J. Shu. Comparison of (BiO)₂CO₃ to CdCO₃ as anode materials for lithium-ion batteries, *Ceramics International*, vol. 40, no. 3, pp. 4623-4630, 2014.
- [3] A. Askarinejad, A. Morsali. Syntheses and characterization of CdCO₃ and CdO nanoparticles by using a sonochemical method, *Materials Letters*, vol. 62, no. 3, pp. 478-482, 2008.
- [4] G. KHAYATI, S. SHAHCHERAGHI, V. LOTFI, E. DAREZERESHKI. Reaction pathway, kinetics of CdO nanoparticles prepared from CdCO₃ precursor using thermal decomposition method, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 26, no. 4, pp. 1138-1145, 2016.
- [5] S. Faria, R. E. Karam. Cadmium carbonate/Cadmium sulphide Photoconductor. United States Patent 4684595, 1987.
- [6] D. Vidyasagar, S. Ghugal, A. Kulkarni, A. Shende, S. Umare, R. Sasikala. Microwave assisted in situ decoration of a g-C₃N₄ surface with CdCO₃ nanoparticles for visible light driven photocatalysis, *New Journal of Chemistry*, vol. 42, no. 8, pp. 6322-6331, 2018.
- [7] W. Li, J. Han, Y. Wu, Q. Xiang, Y. Qiao, C. Feng, Z. Chen, X. Deng. In-situ synthesis of CdS quantum dots on CdCO₃ cubic structure for enhanced photocatalytic hydrogen production performance, *Materials Letters*, vol. 255, pp. 126560, 2019.
- [8] J. Wang, Y. Fan, R. Pan, Q. Hao, J. Ye, Y. Wu, T. van Ree. In situ bridging nanotwinned all-solid-state Z-scheme g-C₃N₄/CdCO₃/CdS heterojunction photocatalyst by metal oxide for H₂ evolution, *Nanoscale*, vol. 14, pp. 7408-417, 2022.
- [9] Y. Zhang, M. Wang, Y. Wang., J. Feng, Y. Zhang, X. Sun, B. Du, Q. Wei. Label-free photoelectrochemical immunosensor for amyloid β-protein detection based on SnO₂/CdCO₃/CdS synthesized by one-pot method, *Biosensors and Bioelectronic*, vol. 126, no. 1, pp. 23-29, 2019.
- [10] S.G. Ruvalcaba-Manzo, S.J. Castillo, M. Flores-Acosta, R. Ochoa-Landín, R. Ramírez-Bon. Study of optical, morphological, structural, and chemical properties of CdO thin films synthesized by thermal annealing transformation of CdCO₃ thin films, *Optical Materials*, vol. 132, no. 112742, pp. 1-8, 2022.
- [11] Y. Zhang, M. Zhu, S. Zhang, Y. Cai, Z. Lv, M. Fang, X. Tan, X. Wang. Highly efficient removal of U(VI) by the photoreduction of SnO₂/CdCO₃/CdS nanocomposite under visible light irradiation., *Applied Catalysis. B, Environmental*, vol. 279, no. 119390, 2020.

- [12] G. Bernhard, G. Geipel, V. Brendler, H. Nitsche. Uranium speciation in waters of different uranium mining areas, *J. Alloys. Compd.*, vol. 271, pp. 201-205, 1998.
- [13] J. Lourenço, S. Marques, F. P. Carvalho, J. Oliveira, M. Malta, M. Santos, F. Gonçalves, R. Pereira, S. Mendo. Uranium mining wastes: the use of the Fish Embryo Acute Toxicity Test (FET) test to evaluate toxicity and risk of environmental discharge, *Sci. Total Environ.*, vol. 605, pp. 391-404, 2017.
- [14] S. Ashoka, G. Nagaraju, K. Thipperudraiah, G. Chandrappa. Controlled synthesis of cadmium carbonate nanowires, nanoribbons, nanorings, sphere like architectures via hydrothermal method, *Materials Research Bulletin*, vol. 45, no. 11, 2010.
- [15] Z. Yang, W. Zhong, Y. Yin, X. Du, Y. Deng, C. Au, Y. Du. Controllable Synthesis of Single-Crystalline CdO and Cd(OH)₂ Nanowires by a Simple Hydrothermal Approach, *Nanoscale Research Letters*, vol. 5, no. 6, p. 961-965, 2010.
- [16] P. Huang, X. Zhang, J. Wei, J. Pan, Y. Sheng, B. Feng. The preparation and characterization and optical properties of Cd₂V₂O₇ and CdCO₃ compounds. *Materials Chemistry and Physics*, vol. 3, no. 15, pp. 996-1002, 2014.
- [17] Y. Jia, X.-Y.-. Yu, T. Luo, J.-H. Liu, X. J. Huang. Shape-controlled synthesis of CdCO₃ microcrystals, corresponding nanoporous CdO architectures, *RSC Advances*, vol. 2, no. 27, pp. 10251-10254, 2012.
- [18] O. P. Moreno, R. G. Pérez, M. C. Portillo, M. A. García, G. Moreno, S. Cruz, E. R. Rosas. Morphological, optical, and structural analysis in CdS, CdS-CdCO₃ and CdCO₃ thin solid films grown by chemical bath, *Optik*, vol. 157, pp. 388-399, 2018.
- [19] C. M. Martínez, M. Rivera-Hernández, L. Álvarez, I. Acosta-Rodríguez, F. Ruíz, V. Compeán-García. Biosynthesis and characterization of cadmium carbonate crystals by anaerobic granular sludge capable of precipitate cadmium, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 246, 2020.
- [20] S. Ambarish, D. Rautaray, B. Vipul, A. Absar, S. Murali. Heavy-Metal Remediation by a Fungus as a Means of Production of Lead and Cadmium Carbonate Crystals, *Langmuir*, vol. 21, no. 16, pp. 7220-7224, 2005.
- [21] C. Barboza, J. Henriques, E. Albuquerque, E. Caetano, V. N. Freire, J. d. Costa. CdXO₃ (X = C, Si, Ge, Sn, Pb) electronic b, structures., *Chemical Physics Letters*, vol. 480, no. 4-6, pp. 273-277, 2009.
- [22] The Chalcogenide Advanced Manufacturing Partnership, 2018. [Online]. Available: <https://chalcogenide.net/what-are-chalcogenides/>.
- [23] C. Scheiber, G. C. Giakos. Medical applications of CdTe and CdZnTe detectors, *Nuclear Instruments, Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, Associated Equipment*, vol. 458, no. 1-2, pp. 12-25, 2001.

- [24] D. Li, S. Wang, J. Wang, X. Zhang, S. Liu. Synthesis of CdTe/TiO₂ nanoparticles, their photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin*, vol. 48, no. 10, pp. 4283-4286, 2013.
- [25] H. I. Hussein, A. H. Shaban, I. H. Khudayer. Enhancements of p-Si/CdO Thin Films Solar Cells with doping (Sb, Sn, Se), *Energy Procedia*, vol. 157, pp. 150-157, 2019.
- [26] Y. Xu, J. Liu, X. Wang, R. Yin, Y. Cui, S. Wu, X. Yu. Efficient polycrystalline silicon solar cells with double metal oxide layers, *Dalton Transactions*, vol. 48, no. 11, pp. 3687-3694, 2019.
- [27] S. Dugan, M. Mehmet Koç, B. Coşkun. Structural, electrical, and optical characterization of Mn doped CdO photodiodes, *Journal of Molecular Structure*, vol. 1202, 2020.
- [28] M. M. Alam, A.M. Asiri, M.M. Rahman, M.A. Islam. Fabrication of sensitive D-fructose sensor based on facile ternary mixed ZnO/CdO/SnO₂ nanocomposites by electrochemical approach, *Surfaces and Interfaces*, vol. 19, 2020.
- [29] K. Sankarasubramanian, K. J. Babu, P. Soundarajan, T. Logu, G. Gnanakumar, K. Ramamurthi, K. Sethuraman, S. Kumard. A new catalyst Ti doped CdO thin film for non-enzymatic hydrogen peroxide sensor application, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 285, pp. 164-172, 2020.
- [30] A. A. A. Farag, A. M. Aboaraia, H. E. Ali, V. Ganesh, H. H. Hegazy, A. V. Soldatov, H. Y. Zahran, Y. Khairy, I. S. Yahia. Structural investigation and optical enhancement characterization of nanostructured Ga-doped @CdO/FTO films for photodiode applications, *Opt. Mater.*, vol. 110, no. 110458, 2020.
- [31] D. M. A. Latif, I. Shallal, A. Shuihab. Synthesis and study of some physical properties of cadmium oxide CdO thin films, *Energy Procedia*, vol. 157, pp. 611-618, 2019.
- [32] V. Ganesh, M. A. Manthrammel, M. Shkir, S. AlFaify. Investigation on physical properties of CdO thin films affected by Tb doping for optoelectronics, *Applied Physics A*, vol. 125, no. 249, 2019.
- [33] R. R. Mahdi, S. A. Makki. Synthesis, Properties of Cadmium Oxide Thin Films Prepared by Simple Chemical Method, *Energy Procedia*, vol. 157, pp. 261-269, 2019.
- [34] M. DAS, A. MUKHERJEE, P. MITRA. Structural, optical and electrical characterization of CBD synthesized CdO thin films: influence of deposition time. *Materials Science-Pol*, vol. 35, n° 3, pp. 470-478, 2017.
- [35] J. Quiñones-Galván, R. Lozada-Morales, S. Jiménez-Sandoval, E. Camps, V.H. Castrejón-Sánchez, E. Campos-González, M. Zapata-Torres, A. Pérez-Centeno, M. Santana-Aranda. Physical properties of a non-transparent cadmium oxide thick film deposited at low fluence by pulsed laser deposition, *Materials Research Bulletin*, vol. 76, pp. 376-383, 2016.

- [36] S. Majumder, A. C. Mendhe, D. Kim, B. R. Sankapal. CdO nanonecklace: Effect of air annealing on performance of photo electrochemical cell, *Journal of Alloys, Compounds*, vol. 788, pp. 75-82, 2019.
- [37] S. Kumar, B. Ahmed, A. K. Ojha, J. Das, A. Kumar. Facile synthesis of CdO nanorods, exploiting its properties towards supercapacitor electrode materials, low power UV irradiation driven photocatalysis against methylene blue dye, *Materials Research Bulletin*, vol. 90, p. 224–231, 2017.
- [38] S. L. Patel, A. Purohit, S. Chander, M. D. Kannan, M. S. Dhaka. Towards post-NH₄Cl treatment on CdSe thin films for solar cell applications, *Vacuum*, vol. 153, pp. 43-47, 2018.
- [39] M. Sun, D. Zhao, Z. Yin, F. Yang, W. Jie, T. Wang. Material properties and device performance of CdSe radiation detectors, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, vol. 959, no. 163487, 2020.
- [40] M. Çadırcı, K. Şarkaya, A. Allı. Dielectric properties of CdSe quantum dots-loaded cryogel for potential future electronic applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 119, no. 105269, 2020.
- [41] A. K. Ayal, Z. Zainal, H. N. Lim, Z. A. Talib, Y.-C. Lim, S.-K. Chang, A. M. Holi. Fabrication of CdSe nanoparticles sensitized TiO₂ nanotube arrays via pulse electrodeposition for photoelectrochemical application, *Mater. Res. Bull.*, vol. 106, p. 257–262, 2018.
- [42] A. S. Mansour, A.-S. Gadallah, A.-S. Al-Sherbini, T. Youssef, M. B. Mohamed. Photoluminescence and photocatalysis of CdSe tetrapods seeded by Au nanoparticles, *J. Mol. Struct.*, vol. 1149, no. 623-631, 2017.
- [43] R. Sahebi, M. R. Roknabadi, M. Behdani. Semi-transparent Schottky junction solar cell based on evaporated CdSe thin films: Influence of post-deposition air-annealing, *Optik*, vol. 204, p. 164204, 2020.
- [44] İ. A. Karıper, Ö. Bağlayan, F. Göde. Fabrication and Optical Characterization of CdSe Thin Films Grown by Chemical Bath Deposition, in *International Conference on Computational and Experimental Science and Engineering*, 2015.
- [45] R. B. Kale, C. D. Lokhande. Band gap shift, structural characterization, phase transformation of CdSe thin films from nanocrystalline cubic to nanorod hexagonal on-air annealing, *Semiconductor Science and Technology*, vol. 20, no. 1, pp. 1-9, November 2004.
- [46] A. A. Yadav, M. A. Barote. Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films deposited by spray pyrolysis, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 121, no. 1-2, pp. 53-57, Mayo 2010.

- [47] S. Thanikaikarasan, S. Karthickprabhu, D. Dhanasekaran, V. Vijayan. Physical, chemical, optical properties of CdSe and CdSe:Zn thin films, *Materials Today: Proceedings*, vol. 21, no. 1, pp. 73-77, 2020.
- [48] T. Takahashi, S. Watanabe. Recent Progress in CdTe and CdZnTe Detectors, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, vol. 48, no. 4, pp. 950-959, 2001.
- [49] J. Jaiswal, A. Sanger, P. Tiwari, R. Chandra. MoS₂ hybrid heterostructure thin film decorated with CdTe quantum dots for room temperature NO₂ gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 305, p. 127437, 2020.
- [50] R. Kulkarni, S. Rondiya, A. Pawbake, R. Waykar, A. Jadhavar, V. Jadkar, A. Bhorde, A. Date, H. Pathan, S. Jadkar. Structural and Optical Properties of CdTe Thin Films Deposited Using RF Magnetron Sputtering, *Energy Procedia*, vol. 110, pp. 188-195, Marzo 2017.
- [51] S. Pandey, U. Tiwari, R. Raman, C. Prakash, V. Krishna, V. Dutta, K. Zimik. Growth of cubic and hexagonal CdTe thin films by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films*, vol. 473, no. 1, pp. 54-57, Febrero 2005.
- [52] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*, Wiley, 1996.
- [53] M. C. Peter, Y. Yu, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer Berlin Heidelberg, 1999, p. 15.
- [54] K. W. Böer, U. W. Pohl. *Semiconductor Physics*, Springer International Publishing AG, 2018.
- [55] S. Ninomiya, S. Adachi. Optical properties of cubic and hexagonal CdSe, *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 7, pp. 4681-4689, Agosto 1995.
- [56] K. W. Andrews, D. J. Dyson, S. R. Keown. Hexagonal and rhombohedral systems de Interpretation of Electron Diffraction Patterns, London, Springer US, 1971, p. 79.
- [57] K. W. Andrews, D. J. Dyson, S. R. Keown. Cubic system de Interpretation of electron diffraction patterns, Nueva York, Springer, 1971, p. 97.
- [58] U. Holzwarth, N. Gibson. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation. *Nature Nanotech*, vol. 6, n° 9, p. 534, 2011.
- [59] V. D. Mote, Y. Purushotham, B. N. Dole. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 6, n° 1, 2012.
- [60] B.G. Streetman. *Solid State Electronic Devices*, vol. 6, Prentice Hall, 2006.
- [61] J. Combes. *The Born-Oppenheimer Approximation. de The Schrödinger Equation*, Springer-Verlag 1977, 1977, pp. 139-159.

- [62] S. G. RUVALCABA MANZO. Obtención y estudio de nanopartículas de calcogenuros de Cobre, Plata y Cadmio-Zinc utilizando el método de reacción química controlada, [Online]. Available: <http://www.repositorioinstitucional.uson.mx/handle/unison/4515>.
- [63] W. M. Haynes, CRC handbook of chemistry and physics, vol. 93rd edition, Boca Ratón, FL, Estados Unidos de América, CRC Press, 2012.
- [64] D. Kondepudi, I. Prigogine. Modern thermodynamics: From heat engines to dissipative structures. Nashville, TN, Estados Unidos de América: John Wiley & Sons, 2014.
- [65] R. Alcaraz de la Osa, I. Iparragirre, D. Ortiz, J. M. Saiz. The extended Kubelka–Munk theory, its application to spectroscopy. ChemTexts, vol. 6, n° 1, 2020.
- [66] A. A. Bunaciu, E. G. Udriștioiu, H. Y. Aboul-Enein. X-ray diffraction: instrumentation and applications. Crit. Rev. Anal. Chem, vol. 45, n° 4, pp. 289-299, 2015.
- [67] T. G. Jürgen Thomas. Analytical Transmission Electron Microscopy: An Introduction for Operators, Springer Netherlands, 2014.
- [68] I. Gatan. GATAN. [En línea]. Available: <http://www.gatan.com/products/tem-analysis/gatan-microscopy-suite-software>.
- [69] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Xps Data, Physical Electronics, 1979.
- [70] D. C. Joy. Scanning electron microscopy for materials characterization. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci, vol. 2, n° 4, pp. 465-468, 1997.
- [71] G. Chatwal, S. Anand. Instrumental methods of chemical analysis, Nueva Delhi, India: Himalaya Publishing House, 2016.
- [72] O. Portillo-Moreno, A.V. Rojas, J. Hernandez-Tecorralco, B. Rebollo-Plata, M. Chávez-Portillo, S. Rosas-Castilla, G. Abarca-Avila, R. Melendrez-Luevano, M. Zamora-Tototzintle, J. Martínez-Juaréz. Transformation on $\text{CdS} \rightarrow \text{CdCO}_3$ Thin Films by Chemical Bath and $\text{CdCO}_3 \rightarrow \text{CdO}$ Annealing Thermal in Atmosphere Air. Journal of Materials Science and Engineering A, vol. 1, pp. 991-999, 2011.
- [73] M. Bucca, M. Dietzel, J. Tang, A. Leis, S. J. Köhler. Nucleation, crystallization of otavite, witherite, calcite, strontianite, hydrozincite and, hydrocerussite by CO_2 membrane diffusion technique. Chemical Geology, vol. 266, pp. 143-156, 2009.
- [74] Y. Zhouzhou, Q. Luo. Synthesis of CdS/CdCO_3 Core/Shell Structural Nanocrystals Potentially Used for Solar Cell via Hydrothermal Route. Applied Mechanics and Materials, vol. 79, pp. 7-12, 2011.

- [75] W. W. Rudolph, G. Irmer, E. Königsberger. Speciation studies in aqueous HCO_3^- - CO_3^{2-} solutions. A combined Raman spectroscopic and thermodynamic study, Dalton Trans, no. 7, pp. 900-908, 2008.
- [76] S. Ni, T. Li, X. Yang. Hydrothermal synthesis of MgCO_3 and its optical properties, J. Alloys Compounds, vol. 509, no. 30, pp. 7874-7876, 2011.
- [77] S. Ashoka, P. Chithaiah, G. Chandrappa. Studies on the synthesis of CdCO_3 nanowires and porous CdO powder, Materials Letters, pp. 173-176, 2010.
- [78] M. E. Udoka, E.L. Nnadozie, O.I. Euphemia, O. N. Livinus. Synthesis, Characterization of Manganese Doped Cadmium Oxide Thin Films by Electrodeposition Method. Advancements in Materials, vol. 4, n° 1, pp. 16-26, 2020.
- [79] G.T. Yusuf, B. K. Babatola, A. D. Ishola. Optical and Electrical properties of Sn-Doped Cadmium Oxide Thin Films Grown by Chemical Bath Deposition Technique. Science and Engineering Applications, vol. 1, n° 7, pp. 92-95, 2016.
- [80] M. Cuba, N. Qamhieh, N. Saleh, R. T. A. Kumar, H. A. Mousa, S. T. Mahmoud. Synthesis and photoluminescence enhancement of pure CdO: Annealing effect study. J. Lumin., vol. 198, pp. 289-295, 2018.
- [81] M. Thirumoorthi, J. T. J. Prakash. A study of Tin doping effects on physical properties of CdO thin films prepared by sol-gel spin coating method, Journal of Asian ceramic societies, vol. 4, no. 1, pp. 39-45, 2016.
- [82] A. Purohit, S. Chander, M. S. Dhaka. Impact of annealing on physical properties of e-beam evaporated polycrystalline CdO thin films for optoelectronic applications, Opt. Mater., vol. 66, pp. 512-518, 2017.
- [83] A. A. Dakhel. Bandgap narrowing in CdO doped with europium, Opt. Mater., vol. 31, no. 4, pp. 691-695, 2009.
- [84] M. Azizar Rahman, M. K. R. Khan. Effect of annealing temperature on structural, electrical and optical properties of spray pyrolytic nanocrystalline CdO thin films, Mater. Sci. Semicond. Process., vol. 24, no. 26-33, 2014.
- [85] M. H. Suhail, I. M. Ibrahim, G. Mohan Rao. Characterization and gas sensitivity of cadmium oxide thin films prepared by thermal evaporation technique, International Journal of Thin Film Science and Technology, vol. 1, 2012.
- [86] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. Oxygen. de Handbook of X Ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification, interpretation of XPS data, Physical Electronics, pp. 44-45.
- [87] S. W. Gaarenstroom, N. Winograd. Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides. J. Chem. Phys., vol. 67, pp. 3500-3506, 1977.

- [88] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. Cadmium. de Handbook of X Ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data, Physical Electronics, 1979, pp. 121-122.
- [89] T. Elango, V. Subramanian, K. R. Murali. Characteristics of spray-deposited CdSe thin films, *Surface and Coatings Technology*, vol. 123, no. 1, pp. 8-11, 2000.
- [90] F.-X. Xiao, J. Miao, H.-Y. W. H. Yang, J. Chen, B. Liu. Electrochemical construction of hierarchically ordered CdSe-sensitized TiO₂ nanotube arrays: towards versatile photoelectrochemical water splitting and photoredox applications. *Nanoscale*, vol. 6, pp. 6727-6737, 2014.
- [91] C. Zeng, A. Ramos-Ruiz, J. A. Field, R. Sierra-Alvarez. Cadmium telluride (CdTe) and cadmium selenide (CdSe) leaching behavior, surface chemistry in response to pH and O₂. *J. Environ. Manage.*, vol. 154, pp. 78-85, 2015.
- [92] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. Selenium. de Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Eden Prairie, Physical Electronics Inc., 1992, pp. 96-97.
- [93] A. N. Bhatt, U. K. Verma, B. Kumar. Impact of size, shape on trap state-controlled luminescence properties of trioctylphosphine-capped cadmium selenide quantum dots. *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 36, pp. 1466-1471, 2019.
- [94] A. G. Habte, F. G. Hone, F. Dejene. The influence of malonic acid on the structural, morphological, and optical properties of CdSe thin films prepared by chemical bath deposition method. *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 103, pp. 107-112, 2019.
- [95] O. I. OLUSOLA, O. K. ECHENDU, I. DHARMADASA. Development of CdSe thin films for application in electronic devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, n° 2, pp. 1066-1076, 2015.
- [96] U. Pal, M. H. Zaldivar, R. Sathyamoorthy, V. Manjuladevi, P. Sudhagar, S. C. Mohan, S. Senthilarasu. Nanocrystalline CdSe Thin Films of Different Morphologies in Thermal Evaporation Process, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, pp. 6474-6480, 2008.
- [97] Z. Y. Wang, Q. F. Lu, X. S. Fang, X. K. Tian, L. D. Zhang. Manipulation of the morphology of CdSe nanostructures: The effect of Si. *Adv. Funct. Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 661-666, 2006.
- [98] G. X. Wang, M. S. Park, H. K. Liu, D. Wexler, J. Chen. Synthesis and characterization of one-dimensional CdSe nanostructures, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 19, p. 193115, 2006.
- [99] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. Tellurium. de Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Eden Prairie, Physical Electronics Inc., 1992, pp. 130-131.

[100] A. Ojo, I. Dharmadasa. Analysis of electrodeposited CdTe thin films grown using cadmium chloride precursor for applications in solar cells. *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 28, pp. 14110-14120, 2017.

[101] A.A. Berezin. Two- and three-dimensional Kronig-Penney model with δ -function-potential wells of zero binding energy. *Phys Rev B Condens Matter*, vol. 33, n° 4, pp. 2122-2124, 1986.

[102] J.I. Pankove, D. A. Kiewit. Optical Processes in Semiconductors, *J. Electrochem. Soc.* 119, 1972. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, n° 5, p. 156C, 1972.

ANEXOS

APENDICE A: Física Estadística de semiconductores y modelo de Kronig Penney

Física estadística

En física estadística se consideran tres distribuciones fundamentales [52]. La distribución de Maxwell-Boltzmann es aplicada a los sistemas clásicos y las partículas se consideran idénticas. Si en el sistema físico a estudiar se consideran los aspectos cuánticos surgen la distribución de Bose-Einstein para bosones y la distribución de Fermi-Dirac para fermiones. La diferencia entre ambas distribuciones se refiere a si las partículas satisfacen o no el principio de exclusión de Pauli, es decir, dos o más partículas no pueden ocupar el mismo estado cuántico, por lo tanto, son distinguibles. Por ejemplo, los electrones son fermiones y satisfacen la distribución de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_f}{k_B T}}} \quad (31)$$

Donde $f(E)$ indica la probabilidad de que un estado con energía E esté ocupado por un electrón, E_f es el nivel de energía de Fermi, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta en Kelvin. Si $E = E_f$ entonces $f(E) = \frac{1}{2}$, lo cual indica que independientemente de la temperatura, la probabilidad de encontrar un electrón con una energía E_f es $1/2$.

En los semiconductores, los electrones pueden ser excitados mediante una estimulación térmica o luz hacia la banda de conducción, produciéndose un hueco en la banda de valencia, cuya masa es igual a la del electrón, pero con carga positiva, creando un par electrón-hueco o bien una quasi-partícula eléctricamente neutra denominada excitón.

Un semiconductor intrínseco no tiene impurezas ni defectos en su red cristalina. A 0 K, el semiconductor se comporta como un aislante porque no se producen portadores de carga positivos (huecos), debido a que no hay lugar para transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción por lo cual esta última permanece vacía. En cambio, al aumentar la temperatura se tiene la misma cantidad de electrones n y de huecos libres p en la banda de

conducción y de valencia respectivamente, ocurriendo la producción de portadores de carga intrínsecos (n_i).

$$n_i(T) = n(T) = p(T)$$

Lo cual será demostrado en líneas siguientes. Para el caso en que $T = 0 K$ la ecuación (31) queda

$$f(E) = \begin{cases} 0 & \text{si } E > E_f \\ 1 & \text{si } E < E_f \end{cases} \quad (32)$$

La distribución se comporta como una función escalón o *Heavyside*. Con lo cual, la probabilidad de encontrar una partícula con energía mayor que la energía de Fermi, $E > E_f$, es cero, lo que implica que todos los estados cuánticos por encima de E_f están vacíos a $T = 0 K$; y la probabilidad de que el estado cuántico este ocupado es uno con $E < E_f$ lo que implica que todos los estados cuánticos por debajo del nivel de Fermi están completamente ocupados por electrones para $T = 0 K$. Esto permite una mejor definición de la ocupación de los niveles de energía, en el caso de los semiconductores la banda completamente llena se le conoce como banda de valencia y la banda completamente vacía por encima del nivel de Fermi se le conoce como banda de conducción.

En general, es considerado que el número de electrones, N , está determinado a partir de la ecuación

$$N = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)g(E)dE \quad (33)$$

Para el caso en que $T = 0 K$, esta expresión se convierte en

$$N = \int_{-\infty}^{E_v} g_v(E)dE \quad (34)$$

Por otro lado, para $T > 0 K$:

$$N = \int_{-\infty}^{E_v} f_v(E)g_v(E)dE + \int_{E_c}^{\infty} f_c(E)g_c(E)dE \quad (35)$$

Donde g_v y g_c es la densidad de estados en la banda de valencia y banda de conducción, respectivamente:

$$g_c(E) = \frac{4\pi(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{E - E_c} \quad (36)$$

$$g_v(E) = \frac{4\pi(2m_p^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{E_v - E} \quad (37)$$

Si el sistema semiconductor parte desde 0 K y se lleva a una temperatura mayor, el número de fermiones se conserva. Igualando (34) y (35)

$$\int_{-\infty}^{E_v} g_v(E) dE = \int_{-\infty}^{E_v} f_v(E) g_v(E) dE + \int_{E_c}^{\infty} f_c(E) g_c(E) dE$$

Reacomodando la ecuación anterior

$$\int_{-\infty}^{E_v} [1 - f_v(E)] g_v(E) dE = \int_{E_c}^{\infty} f_c(E) g_c(E) dE \quad (38)$$

Como $f(E)$ es la probabilidad de que un estado de energía E se encuentre ocupado por un electrón, entonces $1 - f(E)$ corresponde a la probabilidad de que un estado de la banda de valencia este vacío, el primer miembro indica la concentración de huecos en la banda de valencia y el segundo miembro es la concentración de electrones en la banda de conducción. Entonces:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} f_c(E) g_c(E) dE = \int_{E_c}^{\infty} \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_f}{KBT}}} g_c(E) dE \quad (39)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} [1 - f_v(E)] g_v(E) dE = \int_{-\infty}^{E_v} f_c(E) g_v(E) dE = \int_{-\infty}^{E_v} \frac{1}{1 + e^{-\frac{E - E_f}{KBT}}} g_v(E) dE \quad (40)$$

Sustituyendo en (38) la ecuación (39) y (40), se tiene

$$p = n \quad (41)$$

La ecuación (20) indica que por cada electrón que pasa a la banda de conducción hay un hueco en la banda de valencia.

Al utilizar la aproximación de Boltzmann y sustituyendo las densidades de carga de electrones y huecos (36) y (37) se obtiene

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \frac{4\pi(2m_n^*)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{E-E_c} e^{-\frac{E-E_f}{K_B T}} dE \quad (42)$$

Haciendo el cambio de variable $x = \frac{E-E_c}{K_B T}$ en la ecuación (42)

$$n = \frac{4\pi(2m_n^* K_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_c-E_f}{K_B T}} \int_0^{\infty} \sqrt{x} e^{-x} dx = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* K_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_c-E_f}{K_B T}}$$

Con $N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* K_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$, los portadores de carga negativos se reducen a

$$n = N_c e^{-\frac{E_c-E_f}{K_B T}} \quad (43)$$

De manera similar para los portadores de carga positivos, es decir, huecos, se obtiene el resultado haciendo el cambio de variable $y = \frac{E_v-E}{K_B T}$

$$p = \frac{-4\pi(2m_p^* K_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} e^{-\frac{E_f-E_v}{K_B T}} \int_{+\infty}^0 \sqrt{y} e^{-y} dy = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* K_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E_f-E_v}{K_B T}}$$

Con $N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* K_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$, los portadores de carga positivos son:

$$p = N_v e^{-\frac{E_f-E_v}{K_B T}} \quad (44)$$

El nivel de Fermi para conductores intrínsecos se denomina nivel de Fermi intrínseco $E_f = E_{fi}$. Entonces las ecuaciones de los portadores de carga positivos y negativos para un semiconductor intrínseco se reescriben como

$$n = N_c e^{-\frac{E_c-E_{fi}}{K_B T}} \quad (45)$$

$$p = N_v e^{-\frac{E_{fi}-E_v}{K_B T}} \quad (46)$$

Calculando $n^2 = N_c N_v e^{-\frac{E_c-E_v}{K_B T}} = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{K_B T}}$

Donde E_g es el *band gap* de energía. Para un semiconductor a una temperatura constante, n es constante e independiente del nivel de Fermi.

Modelo de Kronig-Penney

El modelo de Kronig-Penney 1D tiene solución analítica a diferencia de los casos 2D y 3D que tienen solución numérica [101]. Normalmente se utiliza para calcular el diagrama de bandas $E(k)$ de un cristal y consiste en un arreglo periódico de barreras de potencial rectangulares que representan la red cristalina.

El potencial consiste en barreras con altura V_0 , ancho b y separadas entre sí por una distancia a , como se muestra en la figura 60.

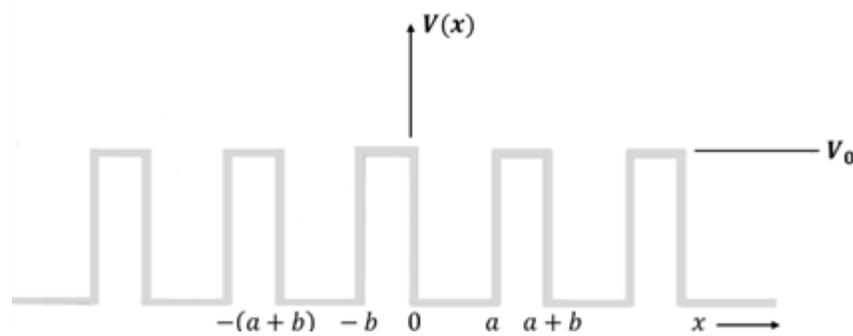


Figura 60. Pozo de potencial periódico.

Es necesario resolver la ecuación de Schrödinger para un electrón que se mueve en el potencial periódico por regiones.

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (\varepsilon - V(x)) \psi = 0 \quad (47)$$

Con funciones de onda de la forma (11)

En la región $0 < x < a$, $V = 0$ y la solución es de la forma

$$\psi(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx}$$

Con energía: $\varepsilon = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$

En la región $-b < x < 0$, $V = V_0$, la solución es de la forma:

$$\psi(x) = Ce^{Qx} + De^{-Qx}$$

La energía: $V_0 - \varepsilon = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m}$

Los coeficientes A, B, C, D son constantes determinadas por las condiciones de frontera y la condición de normalización.

Aplicando el teorema de Bloch la solución en la región $a < x < a + b$ puede obtenerse de la solución en $-b < x < 0$.

$$R = a + b$$

Es decir

$$\psi(a < x < a + b) = \psi(-b < x < 0)e^{-ik(a+b)}$$

$$\psi = (Ce^{Qx} + De^{-Qx})e^{-ik(a+b)}$$

Aplicando condiciones de continuidad de $\psi(x)$ y $\psi'(x)$ en cada región cuando $x = 0$ y $x = a$.

En $x = 0$:

De la continuidad en $\psi(x = 0)$

$$A + B = C + D \quad (48)$$

De la continuidad en $\psi'(x = 0)$

$$iK(A + B) = Q(C - D) \quad (49)$$

En $x = a$, se utiliza la propiedad $\psi(a) = \psi(a - R)$, con $R = a + b$

$$\psi(a) = \psi(-b)$$

De la continuidad en $\psi(x)$ y $\psi'(x = 0)$

$$Ae^{iKa} + Be^{-iKa} = (Ce^{-Qb} + De^{Qb})e^{ik(a+b)} \quad (50)$$

$$iK(Ae^{iKa} - Be^{-iKa}) = Q(Ce^{-Qb} - De^{Qb})e^{ik(a+b)} \quad (51)$$

Despejando C y D de las ecuaciones (48) y (49)

$$C = \frac{A}{2} \left(1 + \frac{iK}{Q}\right) + \frac{B}{2} \left(1 - \frac{iK}{Q}\right)$$

$$D = \frac{A}{2} \left(1 - \frac{iK}{Q}\right) + \frac{B}{2} \left(1 + \frac{iK}{Q}\right)$$

Sustituyendo C y D en (34) y utilizando $e^x = e^{ik(a+b)}$

$$Ae^{iKa} + Be^{-iKa} = \left[\frac{A}{2} \left(1 + \frac{iK}{Q}\right) + \frac{B}{2} \left(1 - \frac{iK}{Q}\right)\right] e^{-Qb+x} + \left[\frac{A}{2} \left(1 - \frac{iK}{Q}\right) + \frac{B}{2} \left(1 + \frac{iK}{Q}\right)\right] e^{Qb+x}$$

Reacomodando la ecuación en términos de las identidades trigonométricas hiperbólicas $\cosh c = \frac{e^c + e^{-c}}{2}$ y $\sinh c = \frac{e^c - e^{-c}}{2}$, queda:

$$A[e^{iKa} - e^x \cosh Qb + \frac{iK}{Q} e^x \sinh Qb] + B[e^{-iKa} - e^x \cosh Qb - \frac{iK}{Q} e^x \sinh Qb] = 0$$

Sustituyendo en (51) y utilizando $e^x = e^{ik(a+b)}$

$$AiKe^{iKa} - iKBe^{-iKa}$$

$$= Q \left[\frac{A}{2} \left(1 + \frac{iK}{Q}\right) + \frac{B}{2} \left(1 - \frac{iK}{Q}\right)\right] e^{-Qb+x} - Q \left[\frac{A}{2} \left(1 - \frac{iK}{Q}\right) + \frac{B}{2} \left(1 + \frac{iK}{Q}\right)\right] e^{Qb+x}$$

Reacomodando la ecuación

$$A\left[iKe^{iKa} - \frac{Q}{2} \left(1 + \frac{iK}{Q}\right) e^{-Qb+x} + \frac{Q}{2} \left(1 - \frac{iK}{Q}\right) e^{Qb+x}\right] + B\left[-iKe^{-iKa} - \frac{Q}{2} \left(1 - \frac{iK}{Q}\right) e^{-Qb+x} + \frac{Q}{2} \left(1 + \frac{iK}{Q}\right) e^{Qb+x}\right] = 0$$

En términos de las identidades trigonométricas hiperbólicas $\cosh c = \frac{e^c + e^{-c}}{2}$ y $\sinh c = \frac{e^c - e^{-c}}{2}$, la ecuación queda:

$$A[iKe^{iKa} + Qe^x \sinh Qb - iKe^x \cosh Qb] + B[-iKe^{-iKa} + Qe^x \sinh Qb + iKe^x \cosh Qb] = 0$$

El sistema de ecuaciones tiene soluciones para A y B, si el determinante de los coeficientes es nulo.

$$\begin{vmatrix} e^{iKa} - e^x \cosh Qb + \frac{iK}{Q} e^x \sinh Qb & e^{-iKa} - e^x \cosh Qb - \frac{iK}{Q} e^x \sinh Qb \\ iKe^{iKa} + Qe^x \sinh Qb - iKe^x \cosh Qb & -iKe^{-iKa} + Qe^x \sinh Qb + iKe^x \cosh Qb \end{vmatrix} = 0$$

Recordando que $e^x = e^{ik(a+b)}$. Con lo que se obtiene

$$\cos[k(a+b)] = \left(\frac{Q^2 - K^2}{2KQ}\right) \sinh Qb \sin Ka + \cosh Qb \cos Ka \quad (52)$$

Si se representa el potencial como funciones δ , haciendo $b \rightarrow 0$ y $U_0 \gg 0$, en ese limite $Q \gg K$ y $Qb \ll 1$. Aproximando:

$$\cosh Qb \sim 1 \text{ y } \sinh Qb \sim Qb$$

la ecuación (36) queda

$$\cos ka = \frac{Q}{2K} (Qb) \sin Ka + \cos Ka$$

$$\text{Con } P = \frac{Q^2 ba}{2}$$

$$\cos ka = \frac{P}{Ka} \sin Ka + \cos Ka \quad (53)$$

Graficando para el valor particular, $P = \frac{3\pi}{2}$. Lo cual conduce a un espaciamiento de los niveles de energía, en los valores de $ka = \pi, 2\pi, 3\pi \dots$, como se muestra en la figura 61b).

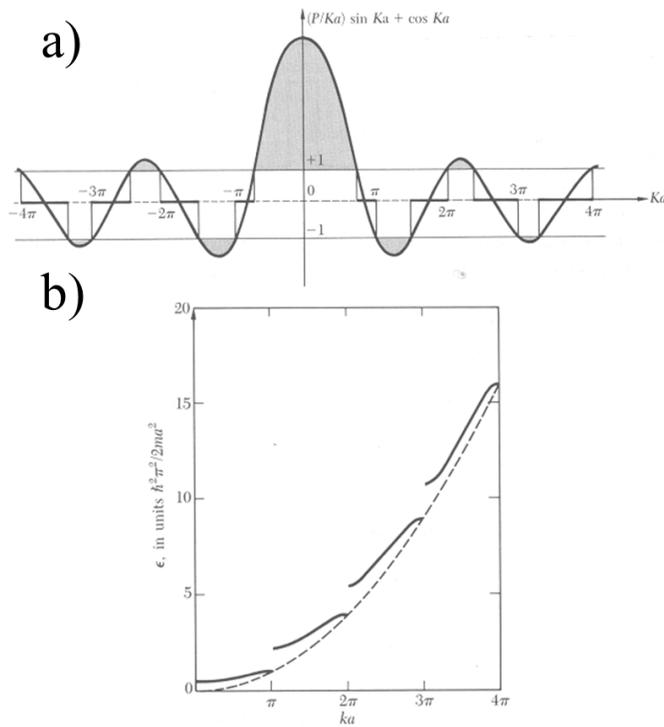


Figura 61. a) gráfico de la función $\frac{P}{Ka} \sin Ka + \cos Ka$ y b) gráfico de la energía vs. Número de onda para el potencial de Kronig-Penney.

Este modelo puede ser aplicable a escala bidimensional, en forma superficial. No obstante, hay profundidad en el espesor y la naturaleza de las películas es policristalina. El modelo Kronig-Penney representa un fundamento para el acoplamiento de diferentes efectos o consideraciones de materiales en estado sólido como es el caso de los materiales sintetizados en este trabajo de investigación. Como ya se observó se puede hacer un análisis ya sea bidimensional o tridimensional debido a la forma extendida de películas con espesores delgados las cuales típicamente son policristalinas, dando herramientas para la formación de bandas de energía con bases conceptuales cuánticas, donde se justifican las respuestas ópticas, eléctricas y la existencia de brechas de energías prohibidas, entre otras.

APENDICE B: Desarrollo de modelo de Kubelka-Munk

Al hacer incidir luz de intensidad I_0 que se propaga en un material con espesor X al cual se le representa mediante la variable x , parte de ella será reflejada especularmente con una intensidad I_R . Por otro lado, en el interior ocurrirán sucesivas reflexiones en múltiples direcciones y propagaciones que se transmiten antes de que la luz sea reflejada difusamente, así como transmitida. Denotando las intensidades respectivas como i_r, i_t , sus variaciones dependerán de manera acoplada de ellas mismas y de las variaciones del espesor:

$$di_r = -\alpha(-i_r)dx - s(-i_r)dx - s(i_t)dx$$

$$di_t = -\alpha(i_t)dx - s(i_t)dx - s(-i_r)dx$$

Donde α y s , son el coeficiente de absorción y de dispersión característicos del material.

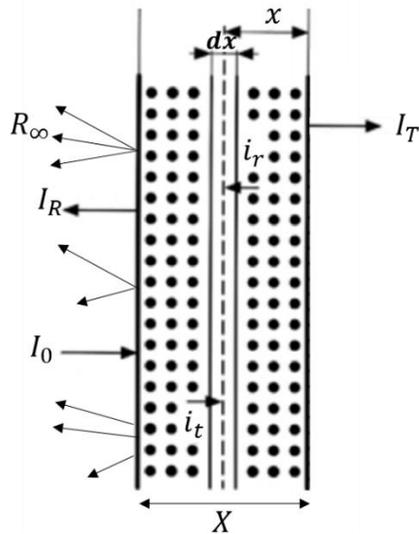


Figura A1. Esquema de absorción, transmisión, reflexión especular y difusa.

Resolviendo y reacomodando el sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{di_r}{i_r} = (\alpha + s)dx - s\left(\frac{i_t}{i_r}\right)dx = d(\ln(i_r))$$

$$\frac{di_t}{i_t} = -(\alpha + s)dx + s\left(\frac{i_r}{i_t}\right)dx = d(\ln(i_t))$$

Restando $\frac{di_r}{i_r}$ a $\frac{di_t}{i_t}$

$$d(\ln(i_t)) - d(\ln(i_r)) = -2(\alpha + s)dx + s \left(\frac{i_r}{i_t} + \frac{i_t}{i_r} \right) dx$$

Aplicando la propiedad de los logaritmos y definiendo $r = \frac{i_r}{i_t}$

$$d \left(\ln \left(\frac{i_t}{i_r} \right) \right) = d \left(\ln \frac{1}{r} \right) = -2(\alpha + s)dx + s \left(r + \frac{1}{r} \right) dx$$

$$d \left(\ln \frac{1}{r} \right) = d(\ln r^{-1}) = \frac{s}{r} \left[1 + r^2 - \frac{2(\alpha + s)}{s} r \right] dx$$

$$-\frac{1}{r} dr = \frac{s}{r} \left[1 + r^2 - \frac{2(\alpha + s)}{s} r \right] dx$$

Reacomodando e integrando ambos lados de la igualdad y definiendo $a = \frac{\alpha + s}{s}$, $b = \sqrt{a^2 - 1}$

$$-\int_R^{R'} \frac{dr}{r^2 - 2ar + a^2 - a^2 + 1} = s \int_0^X dx$$

$$-\int_R^{R'} \frac{dr}{(r - a)^2 - b^2} = \frac{1}{2b} \ln \frac{r - a - b}{r - a + b} \Big|_{R'=0}^{R=R_\infty} = sX \Big|_0^{X=X_\infty}$$

Simplificando

$$\frac{1}{2b} \left[\ln \frac{R_\infty - a - b}{R_\infty - a + b} - \ln \frac{-a - b}{-a + b} \right] = sX_\infty$$

$$\ln \frac{R_\infty - a - b}{R_\infty - a + b} = 2bsX_\infty + \ln \frac{-a - b}{-a + b}$$

Como X_∞ para fines prácticos es considerada un espesor grande, se requiere analizar el caso limite $R_\infty - a - b = 0 \Rightarrow R_\infty = a + b$, asumiendo que $a + b \neq 0$. Con valores de a y b encontrados anteriormente.

$$R_\infty = \frac{\alpha + s}{s} + \sqrt{\left(\frac{\alpha + s}{s} \right)^2 - 1}$$

Reacomodando

$$R_{\infty} - 1 = \frac{\alpha}{s} + \sqrt{\left(\frac{\alpha}{s}\right)^2 + 2\frac{\alpha}{s}}$$

Se requiere despejar $\frac{\alpha}{s}$

$$\left((R_{\infty} - 1) - \frac{\alpha}{s}\right)^2 = \left(\sqrt{\left(\frac{\alpha}{s}\right)^2 + 2\frac{\alpha}{s}}\right)^2$$

Desarrollando ambos lados de la igualdad

$$(R_{\infty} - 1)^2 - 2(R_{\infty} - 1)\frac{\alpha}{s} + \left(\frac{\alpha}{s}\right)^2 = \left(\frac{\alpha}{s}\right)^2 + 2\frac{\alpha}{s}$$

Eliminando términos semejantes

$$(R_{\infty} - 1)^2 - 2R_{\infty}\frac{\alpha}{s} = 0$$

Entonces

$$F(R_{\infty}) = \frac{\alpha}{s} = \frac{(R_{\infty} - 1)^2}{2R_{\infty}}$$

La expresión se conoce como función de Kubelka-Munk.

APENDICE C: Índice de refracción complejo

En la siguiente sección se presentan desarrollos útiles para el estudio de los campos electromagnéticos propagándose en un material los cuales fundamentalmente consisten en extender el índice de refracción a un número complejo, de la forma:

$$\tilde{n} = n + i\kappa$$

Donde n representa la contribución real al índice de refracción y κ representa un coeficiente de extinción de la onda propagándose en el material. Considerando la propagación de una onda electromagnética plana en un medio con índice de refracción complejo, el campo eléctrico se puede expresar:

$$\varepsilon(z, t) = \varepsilon_0 e^{i(\omega\tilde{n}z/c - \omega t)} = \varepsilon_0 e^{-(\omega\kappa z/c)} e^{i(\omega n z/c - \omega t)}$$

La intensidad propagada en el medio material $I \sim \varepsilon \varepsilon^*$, lo cual conduce por comparación con la ley de Beer a una correlación entre la propiedad óptica de absorbancia, α , y el coeficiente de extinción, κ . Es decir:

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$$

Por otro lado, es posible relacionar el índice de refracción complejo con su correspondiente función dieléctrica, $\tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, también compleja mediante la expresión

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_r} = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}$$

Desarrollando la expresión anterior, se obtiene:

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa$$

O las ecuaciones inversas para n y κ :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2}}$$

Considerando las ecuaciones de Maxwell y una configuración de incidencia normal de la luz en una superficie de material, los campos eléctricos y magnéticos incidente, reflejado y transmitido, se obtiene una expresión para el coeficiente de reflexión (R):

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \left| \frac{n + i\kappa - 1}{n + i\kappa + 1} \right|^2$$

O bien

$$R = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2}$$

La cual se conoce como ecuación de Pankove [102] y es útil para determinar el índice de refracción en términos de R y κ o viceversa.

APENDICE D: Potenciales termodinámicos

De la primera ley de la termodinámica:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

De la segunda ley de la termodinámica, para procesos reversibles:

$$dS = \frac{\delta Q_{reversible}}{T}$$

Sustituyendo en la ecuación, obtenemos la ecuación fundamental de la termodinámica:

$$dU = TdS + \delta W$$

De manera general, el diferencial de trabajo termodinámico se puede expresar en términos de fuerzas X_i y desplazamientos generalizados dY_i , con lo que la ec queda

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^n X_i dY_i + \sum_{j=1}^k \mu_j dN_j$$

En este trabajo de investigación el enfoque son sistemas hidrostáticos en la que el número de partículas no varía. Por lo cual, la ecuación fundamental de la termodinámica se reescribe como:

$$dU = TdS - pdV$$

Con lo que se puede obtener la representación de la energía $U = U(S, V)$, siendo las variables independientes entropía, volumen y numero de partículas. A partir de esa expresión se puede obtener la diferencial exacta como:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV +$$

Lo cual por comparación nos lleva a que $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$, $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$. Por analogía con la mecánica clásica se sabe que la fuerza es el gradiente de un potencial, entonces por ello a la energía interna U se le denota como potencial termodinámico.

En el contexto experimental (termodinámico), se quiere tener libertad de seleccionar como variables termodinámicas independientes aquellas que puedan ser medibles en un laboratorio. Por lo cual es posible construir representaciones diferentes a la energía interna, en las que las variables termodinámicas sean intensivas o una mezcla de intensivas y extensivas a partir de las transformaciones de Legendre parciales o totales, respectivamente.

De la representación de energía:

$$U = U(S, V)$$

Es posible realizar las transformaciones parciales: $S \leftrightarrow T$ o $V \leftrightarrow -p$, o una transformación total: $S \leftrightarrow T$ y $V \leftrightarrow -p$.

Es decir:

$$U = U(S, V) \rightarrow F_1(T, V)$$

$$U = U(S, V) \rightarrow F_2(S, p)$$

$$U = U(S, V) \rightarrow F_3(T, p)$$

En donde F_1 , F_2 y F_3 son los potenciales termodinámicos por obtener.

En el caso de F_1 , se realiza una transformación parcial de Legendre en la que se cambia S por su variable conjugada T , para obtener esta nueva representación en términos de temperatura y volumen del sistema.

$$F_1 = U - TS$$

Con lo que el diferencial dF_1

$$dF_1 = dU - SdT - TdS$$

Sustituyendo la ec

$$dF_1 = -SdT - pdV$$

Con lo cual:

$$F_1 = F_1(T, V)$$

Con ello se ha obtenido la transformación parcial de Legendre, que de la representación original en términos de la energía interna U (que es función de la entropía y el volumen) lleva a una nueva representación, F_1 , en términos de la temperatura, el volumen y el número de partículas como variables independientes, la cual se llama energía libre de Hemholtz F :

$$F = U - TS$$

$$dF = -SdT - pdV$$

De donde se deduce que en procesos a volumen y temperatura constante la energía de Hemholtz se conserva.

La representación denotada como F_2 , en términos de la presión y el volumen del sistema también se obtiene mediante una transformación de Legendre parcial en la que se cambia el volumen V , por su variable conjugada $-p$:

$$F_2 = U + pV$$

La cual se denomina entalpia H

$$H = U + pV$$

Su diferencial

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Sustituyendo

$$dH = TdS + Vdp$$

Finalmente, en F_3 es obtenida una nueva representación en términos de las variables intensivas temperatura y presión del sistema, mediante una transformación de Legendre total en la que se cambia la entropía S por su variable conjugada T y también al volumen V , por su variable conjugada $-p$.

Con lo que F_3 :

$$F_3 = U - TS + pV$$

$$F_3 = H - TS$$

Su diferencial

$$dG = dH - TdS - SdT$$

Queda

$$dG = Vdp - SdT$$

$$G = G(p, T)$$

La cual se denomina energía libre de Gibbs y permite determinar si una reacción es espontánea o no, es decir, si el proceso es termodinámicamente favorecido.

$$G = H - TS$$

A temperatura y presión constante la energía libre de Gibbs se conserva.