



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

***“ANÁLISIS Y SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdS BAJO LA
TÉCNICA SOLVOTERMICA CON APLICACIÓN EN ABSORBEDORES
FOTÓNICOS”***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

LAURA ALEJANDRA REYES VERDUGO

DIRECTORES DE TESIS:

DR. CARLOS VILLA ANGULO

DR. RAFAEL VILLA ANGULO

Mexicali, B. C.

Julio del 2016

DEDICATORIA

A mi Dios por poner los medios para la realización y término de esta etapa académica. A mis hijos, por ser mi móvil y porque sin saberlo, me apoyaron con la inversión de su tiempo, dentro y fuera del instituto. A mi madre, especialmente, por su amor, sacrificio, esfuerzo, consejos, ejemplo y perseverancia. A mi esposo John por su amor, apoyo, esfuerzo e inversión, por compartir los momentos de dicha y aquellos que imponían desafíos.

A mis compañeros y amigos del laboratorio de bioinformática y física aplicada, por su invaluable apoyo y paciencia en el arduo arte del cuidado infantil.

A todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis, por el apoyo, colaboración, ánimo y sobre todo cariño y amistad.

GRACIAS.

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Carlos Villa Angulo por darme la oportunidad de formar parte de su equipo, por su orientación y apoyo en cada paso del proceso de mi maestría, por sus enseñanzas tanto en cuestiones técnicas como en el plano humano y por su ejemplo de responsabilidad y dedicación al trabajo.

A la Dra. Ma. Socorro Romero Hernández e Ing. Luz Estela Salazar Escalante por abrirme las puertas de su laboratorio y darme la confianza de formar parte de su equipo de trabajo, por permitirme el uso del instrumental, equipo de laboratorio etc.

A los Drs. Benjamín Valdez Salas, Mónica Carrillo Beltrán y Nalleyi Erandi Rivera Reyna por el tiempo dedicado en asesoría, realización de pruebas y equipo prestado.

Al Dr. Mario Alberto Curiel Álvarez y M.I. Oscar Manuel Perez Landeros por el apoyo brindado en la realización de las pruebas en SEM y EDX-SEM.

Al Drs. Rafael Villa Angulo, Nicola Radnev Nedev , Zlatev Roumen Koytchev, Rogelio Arturo Ramos Irigoyen por su consejos, asesoría, apoyo, tiempo en cualquier aspecto relacionado con el termino de este programa y realización de tesis.

Al Ing. Antonio Adolfo Ruiz Ramírez por su valiosa ayuda y colaboración en el dibujo del diseño de la base para la máquina de depositación de giro.

Al MC John Fahim (IVC y SDSU) y al Ing. Iván Corpus (ITM) por su valiosa colaboración y ayuda en el diseño y la programación del sistema del equipo de depositación por giro.

A la Universidad Autónoma de Baja California y al programa de Maestría y Doctorado en ciencias e Ingeniería (MYDCI) por Promover y facilitar mi superación profesional y académica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico que me brindaron durante estos dos años lo cual me permitió completar el proceso de maestría.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1. Estructura Cristalina de CdS; a) Fase Cubica b) Fase Hexagonal
- FIGURA 2. Diagrama de flujo de la técnica Deposición de Baño Químico
- FIGURA 3. Diagrama de flujo de la técnica Método Coloidal
- FIGURA 4. Diagrama de flujo de la técnica Electrodeposición
- FIGURA 5. Celda solar de CdS/CdSe; a) fotografía de la heteroestructura y su dimensionamiento, b) fotografía de la celda final.
- FIGURA 6. Representación del proceso de crecimiento de las esferas coloidales de CdS
- FIGURA 7. Diagrama de flujo de la técnica Solvotérmica
- FIGURA 8. Tonalidades de amarillo en Solución coloidal madre y en muestras 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 a los 40, 50, 60, 70 80 y 90 minutos a 140 C respectivamente
- FIGURA 9. Los viales antes y después de la centrifugación
- FIGURA 10. Espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer Espectrum One.
- FIGURA 11. análisis FTIR de muestras de segunda síntesis de esferas coloidales de CdS
- FIGURA 12. porta muestras con CdS a analizar
- FIGURA 13. SEM JSM 6010LA
- FIGURA 14. (a) muestra 5.5 con 70 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 2:1.
(b) muestra 5.8 con 70 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 5:1
(c) muestra 6.5 con 80 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 1:1.
(d) muestra 6.8 con 80 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 5:1.
(e) muestra 7.4 con 90 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 1:1.
(f) Muestra 7.8 con 90 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 5:1
- FIGURA 15. (a) muestra 6.8 con 80 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 5:1.
(b) tabla con fracciones porcentuales por elemento presente;
(c) grafica con picos representativos de cada elementos constituyente de la muestras analizada.
- FIGURA 16. SEM Lyra de Tescan
- FIGURA 17. Muestra 1.2.2 sin aplicación de vacío en horno y lavado con alcohol isopropílico, todas escala a 1 micrómetro (a) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x150 K. (b) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x50 K.
(c) microscopia en un SEM JSM 6010LA de Jeol 15kV a una magnificación de x20 K.

- FIGURA 18. Muestra 2.1.1 con aplicación de vacío en horno y lavado con agua destilada, todas escala a 1 micrómetro (a, c) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x150 K en puntos diferentes de la muestra. (b, d) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x50 K, en puntos diferentes de la muestra.
- FIGURA 19. Muestra 2.3.1 con aplicación de vacío en horno y lavado con agua destilada, todas escala a 1 micrómetro (a, c) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x150 K en puntos diferentes de la muestra. (b, d) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x50 K, en puntos diferentes de la muestra. (e) microscopia en un SEM JSM 6010LA de Jeol 15kV a una magnificación de x20 K.
- FIGURA 20. Muestra 2.3.2 con aplicación de vacío en horno y lavado con alcohol isopropílico, todas escala a 1 micrómetro (a) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x150 K. (b) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x50 K. (c) microscopia en un SEM JSM 6010LA de Jeol 15kV a una magnificación de x20 K.
- FIGURA 21. (a) muestra 2.3.1 con 60 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 5:1. (b) tabla con fracciones porcentuales por elemento presente; (c) grafica con picos representativos de cada elementos constituyente de la muestras analizada.
- FIGURA 22. (a) muestra 2.3.2 con 60 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 5:1. (b) tabla con fracciones porcentuales por elemento presente; (c) grafica con picos representativos de cada elementos constituyente de la muestras analizada.
- FIGURA 23. Diagrama general del equipo de depositación por giro
- FIGURA 24. Diagrama del simulador del equipo de depositacion por giro
- FIGURA 25. Proceso de construcción del equipo depositación por giro. A la izquierda ensamble de depósito en caja de licuadora, a la derecha proceso de perforación del depósito.
- FIGURA 26. Prueba de circuito en protoboard
- FIGURA 27. Nylon acero natural antes del maquinado
- FIGURA 28. Dibujo en solid Works del diseño de base para Spin Coating, para su maquinado
- FIGURA 29. Nylon acero natural después del maquinado
- FIGURA 30. Equipo de equipo depositación por giro terminado

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. Propiedades físicas del CdS

TABLA 2. Muestras y tiempos de exposición.

TABLA 3. Relación de concentraciones sol. Coloidal/acetona

TABLA 4. Relaciones Solución coloidal/acetona

TABLA 5. Selección de muestras a aplicar vacío y lavado con alcohol isopropílico.

TABLA 6. Lista de materiales

RESUMEN

En la búsqueda de metodologías sencillas y económicas para el desarrollo de materiales semiconductores donde se satisfagan las necesidades que algunos dispositivos ópticos exigen se encontró que los nano compuestos semiconductor-polímero, son una nueva generación de materiales híbridos orgánico - inorgánicos, los cuales son sintetizados en nano partículas de semiconductores (inorgánico) dispersos en una matriz polimérica (orgánica). Estos compuestos son de gran interés debido a sus propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, térmicas y magnéticas comparadas con otros compuestos puramente orgánicos. Los semiconductores del grupo II-VI (CdSe, CdS, ZnS, PbS, ... etc) pueden ser sintetizados con polímeros para producir materiales nano-poliméricos, los cuales son fácilmente removibles si se desea y tienen gran aplicación en dispositivos optoelectrónicos, especialmente el CdS es un material con muchas aplicaciones en dispositivos electrónicos y celdas solares, debido a su gran banda prohibida de 2.42 eV.

En el presente trabajo se sintetizaron esferas coloidales de CdS bajo la técnica Solvotérmica, usando la reacción que se da entre una matriz polimérica (PVP), una sal de cadmio /sulfuro y la tiourea en una solución tampón amoniacal alcalina; técnica que permite controlar tamaños y distribución de partículas, para obtener películas de CdS delgadas, homogéneas, duras, adherentes y transparentes. Se caracterizaron las propiedades físicas y ópticas de las esferas coloidales mediante técnicas de espectrofotometría FTIR y SEM poniendo las bases para realizar estudios de correlación teórico - práctica de la capacidad de absorción de fotones en diferentes espectros de emisión.

ABSTRACT

On the way to find a simple and economic technique that besides meet the requirements for further photonics application, it has been found that the polymer-semiconductor nanocompound are a new generation of hybrid organic-inorganic materials, with the inorganic semiconductors are synthesized in a polymeric matrix (organic).

This kind of compounds has a huge interest due its optical, electric, mechanical, thermal and magnetic properties comparing with other organic materials.

Semiconductors from groups II-VI (CdSe, CdS, ZnS, PbS, ... etc) can be synthesized with polymers in order to produce nano-polymer compounds, which can be easily removed if is required and they have great applications in optoelectronics devices especially CdS that can be used in PV cells, electronic devices etc due his big band gap (2.42 eV).

In the present work CdS colloidal spheres were synthesized by using the solvothermal route technique, with the reaction given between a polymeric matrix (PVP), a cadmium/tellurium salt and TU in a buffer alkaline solution; technique that allows controlling particle size and distribution, to obtain thin, homogenous, hard, adherent, transparent films. The CSCS physical and optical properties were characterized by using spectrophotometry FTIR and SEM techniques giving the bases to compare the theoretical-practical way by its capacity of absorbing photons in a different emission.

CONTENIDO	PAG.
I. DEDICATORIA	I
II. AGRADECIMIENTOS	ii
III. LISTA DE FIGURAS Y TABLAS	iii
IV. RESUMEN	v
V. ABSTRACT	vi
 CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	
1.1. GENERALIDADES	1
1.2. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FÍSICAS DEL CdS	1
1.3. METODOLOGÍA Y ESTADO DEL ARTE	
1.3.1. SÍNTESIS POR BAÑO QUÍMICO	2
1.3.2. SÍNTESIS POR MÉTODO COLOIDAL	6
1.3.3. SÍNTESIS POR MÉTODO DE ELECTRODEPOSICIÓN	8
1.3.4. SÍNTESIS POR MÉTODO SOLVOTERMICO	9
 CAPÍTULO 2. INTRODUCCIÓN	
2.1. JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA	10
2.2. OBJETIVOS	11
2.2.1. OBJETIVO GENERAL	11
2.2.2. OBJETIVOS PARTICULARES	11
2.3. HIPÓTESIS	12
 CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1. DESARROLLO EXPERIMENTAL	14
3.1.1. EXPERIMENTACIÓN	14
3.1.1.1. PRIMER SÍNTESIS DE ESFERAS COLOIDALES DE CdS	14

3.1.1.2. SEGUNDA SÍNTESIS DE ESFERAS COLOIDALES DE CdS	15
3.1.1.3. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE LA SEGUNDA SÍNTESIS	17
3.1.1.3.1. ANÁLISIS FTIR A SOLUCIÓN COLOIDAL DE SEGUNDA SÍNTESIS	17
3.1.1.3.2. ANÁLISIS SEM A SOLUCIÓN COLOIDAL DE SEGUNDA SÍNTESIS	18
3.1.1.3.3. ANÁLISIS EDS A SOLUCIÓN COLOIDAL DE SEGUNDA SÍNTESIS	19
3.1.1.4. TERCERA SÍNTESIS DE ESFERAS COLOIDALES DE CdS	22
3.1.1.5. CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE LA TERCERA SÍNTESIS	32
3.1.1.5.1. ANÁLISIS SEM A SOLUCIÓN COLOIDAL DE TERCER SÍNTESIS	27
3.1.1.5.2. ANÁLISIS EDS A SOLUCIÓN COLOIDAL DE TERCER SÍNTESIS	28
CAPÍTULO 4. DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE EQUIPO DE DEPOSITACIÓN POR GIRO	
4.1. FUNCIONAMIENTO DEL CIRCUITO DE DEPOSITACIÓN POR GIRO	30
4.2. ELABORACIÓN DEL EQUIPO DE DEPOSITACIÓN POR GIRO	31
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	
5.1 CONCLUSIONES	36
5.2 TRABAJOS FUTUROS	36
ANEXO	
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

CAPÍTULO 1.

MARCO TEÓRICO

1.1. GENERALIDADES

Las propiedades electrónicas, magnéticas, ópticas y físico-químicas de los materiales nano-estructurados son únicas. En los últimos años ha existido un gran interés en las aplicaciones de estos materiales en las áreas biomédicas, energías limpias, fotónicas, y la industria optoelectrónica, por lo que la búsqueda de metodologías sencillas y económicas para fabricar, sintetizar y desarrollar nano-materiales ha ido en aumento. El presente proyecto se centra específicamente en la síntesis de nano-partículas y deposición de películas delgadas con aplicación en celdas solares [1].

Materiales semiconductores tales como los del grupo II-VI (CdSe, CdS, ZnS, PbS, ... etc) han demostrado ser una excelente opción para fabricar dispositivos fotónicos y opto-electrónicos hetero-estructurados de baja dimensión [2 - 4]. Específicamente, hetero-estructuras con uno o múltiples pozos cuánticos dedicados a la conversión de energía solar a energía eléctrica o a la generación de gradientes de temperatura. La hetero-uniión CdS/CdSe es considerada ideal para este propósito debido a que el semiconductor CdS tipo n contiene una banda prohibida de 2.52 eV lo que lo convierte en un excelente material “ventana” que permite a gran parte del espectro solar alcanzar la capa activa de una estructura absorbente. De igual manera, los semiconductores CdSe tipo p poseen una banda prohibida directa de 1.43 eV, que lo convierte en material ideal para fabricar las capas activas de absorción en celdas solares y fotodetectores [5].

1.2. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES FÍSICAS DEL CdS

El Sulfuro de cadmio (CdS) tiene dos formas de cristal, la estructura hexagonal y la estructura de blenda cúbica [1]. En la Figura 1 se muestra la estructura cristalina del CdS, en fase cubica 1(a) y fase hexagonal 1(b). De igual manera, la tabla 1 muestra sus principales propiedades.

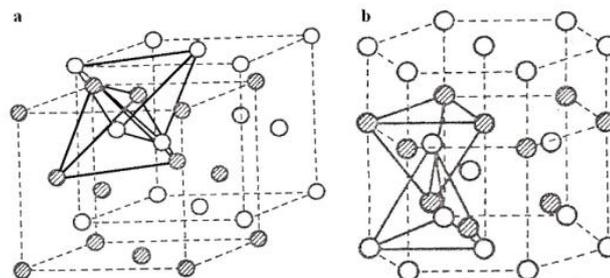


Figura 1 Estructura Cristalina de CdS; a) Fase Cubica b) Fase Hexagonal

Tabla 1. Propiedades físicas del CdS
$m_e = 0.2 m_0$
$m_h = 0.8 m_0$
$\mathcal{E} = 5.7$
fase cubica $E_g = 2.42$ eV zincblenda $a=b=c=5.818$
fase hexagonal $E_g = 2.5$ eV wurtzita $a=b=4.136$ $c=6.713$

El CdS y seleniuro de Cadmio (CdSe) tienen dos formas de cristal, la estructura hexagonal y la estructura de blenda cúbica [6]. Algunas de sus propiedades más relevantes son: la conductividad aumenta cuando se irradia con luz, cuando se combina con un semiconductor tipo p se forma la estructura básica de una celda solar, cuando se dopa con Cu y Al_3 genera luminiscencia bajo excitación y puede ser utilizado como material fosforescente, etc. Dentro de las técnicas de deposición de películas delgadas de CdS y CdSe más utilizadas se encuentran las siguientes:

- a) Dc-sputtering
- b) Sonochemical
- c) Baño químico (Chemical bath deposition CBD)
- d) Método coloidal
- e) Electrodeposición
- f) Solvotérmica

A continuación se resumen las técnicas que representan una mayor factibilidad.

1.3. METODOLOGÍA Y ESTADO DEL ARTE

1.3.1. SÍNTESIS POR BAÑO QUÍMICO

La sintonización por baño químico (CBD) consiste básicamente en una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en la mezcla de reacción, que típicamente contiene soluciones acuosas diluidas [7, 8]. Los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que la solución los iones metálicos se encuentran libres, un agente complejante que puede ser un compuesto orgánico, tiene la función de atrapar a los iones metálicos en la mezcla de reacción y liberarlos lentamente, esto ocurre mediante una reacción de equilibrio del tipo:

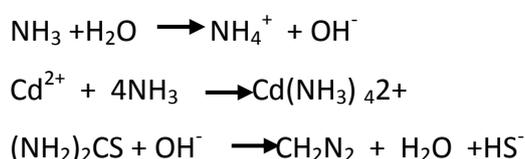


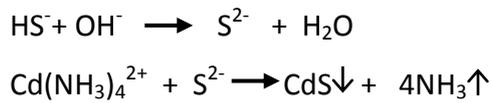
donde M representa al ion metálico de valencia n y A al agente acomplejante, $M(A)^{n+}$ se denomina ion complejo. La concentración de los iones metálicos libres a una temperatura dada está determinada por la constante de equilibrio de la reacción representada por la ecuación (1). El uso de agentes acomplejantes para la liberación lenta de los iones metálicos en la mezcla de reacción es un factor importante debido a que los compuestos depositados son altamente insolubles. Si los iones metálicos n se encuentran acomplejados, existirá una alta concentración de estos en la mezcla de reacción y debido al producto de solubilidad se tendría una precipitación espontánea y no gradual. Otro factor que se debe considerar en la CBD es la disponibilidad de “núcleos” sobre la superficie del sustrato, para que ocurra la reacción en la superficie del sólido, este debe de contener núcleos.

Los núcleos se forman cuando especies metal-hidroxilo se absorben en la superficie y se combinan con otras especies adsorbidas formando pequeños aglomerados, proceso al cual se le llama nucleación. Los grupos hidroxilo se sustituyen por iones sulfuro o seleniuro formando una capa inicial de metal-calcogenuro. La deposición de la película ocurre por la condensación de iones metálicos y calcógenos sobre esta capa inicial. La composición, estructura y morfología de las películas depositadas por baño químico son altamente sensibles a las condiciones de deposición tales como las condiciones del propio baño, temperatura y naturaleza del sustrato.

El sustrato sirve como un soporte mecánico para la película y en aplicaciones electrónicas puede servir como aislante. Para que un material se utilice como sustrato debe tener estabilidad térmica alta resistencia mecánica y adecuada adhesión de la película en intervalos amplios de temperatura. La superficie del sustrato debe ser lisa y suave para obtener buena reproducibilidad de las películas depositadas. Además debe considerarse la disponibilidad y precio del material. Los sustratos más ampliamente usados para películas poli cristalinas son vidrio, sílice fundida y cerámicos (la mayoría basados en Al_2O_3)[8].

Existen algunas concentraciones y mezclas para hacer crecer estos cristales, entre ellas se encuentran el propuesto por Xiangdong Zhou 2008. El cual propone el uso de $Cd(NO_3)_2$ y $(NH_2)_2CS$ como fuentes de iones Cd y S respectivamente[5]. Donde las reacciones de formación pueden expresarse de la siguiente manera:



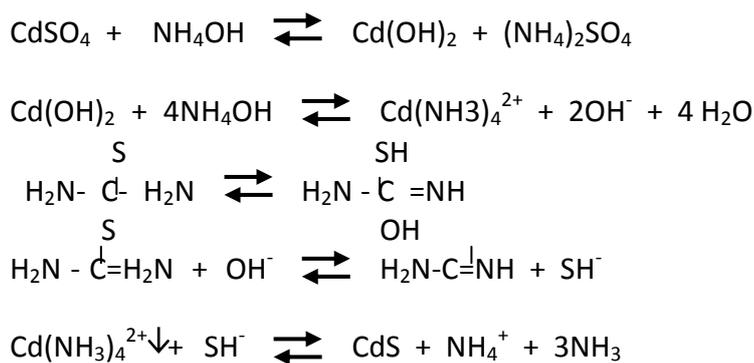


donde la concentración de la solución reactante es de 1-5mmol/L, el valor del pH es de 10 y la relación de volumen de iones S y Cd es de 2.5:1 Se preparan la solución A mezclando en un agitador magnético 0.3ml de KOH (0.1 mol/L), 1.9 ml (NH₂)₂CS (1.0 mol/L), 2.0 ml de CH₃COONH₄ (0.1 mol/L), 2.0 ml de amonia (25%), 5ml de trietanolamina acuosa (la relación de volumen del agua con TEA es de 1:1) y por último 17.3 ml de agua destilada.

Una vez preparada la solución A se mezclan 2 ml de esta con 8 ml de agua destilada y 5 ml de trietanolamina. En este punto la concentración de los iones Cd en la mezcla es de 3.3 mmol/L Be Xuan Hop, 2008 [6] propone el uso de sulfato de cadmio, agua de amonia NH₄OH y tiourea CS(NH₂)₂. Donde el vidrio ITO debe ser remojado en una solución de HF al 5% dejándolo después durante 20 min en un baño ultrasónico con alcohol isopropílico, enjuagado con agua destilada y finalmente secado al aire.

Seguido hay que dejar gotear una solución de NH₄OH al 25 % dentro de un vaso de precipitado de 100 ml que contenga 25 ml de CdSO₄ al 1M, hasta que el precipitado blanco es totalmente disuelto, después los substrato ITO limpios se montan de forma vertical dentro del vaso de precipitado con la solución dejando una separación de 5mm entre cada substrato y las paredes del vaso de precipitado, a continuación hay que adicionar 25 ml de CS(NH₂)₂ al 25 % 1 M, posteriormente se agrega agua destilada hasta que el volumen alcance los 100 ml.

La deposición se hace a 60 °C bajo un agitador magnético. Si se desea variar la composición de las películas se pueden usar diferentes concentraciones de CdSO₄ y Tiourea, siendo el tiempo de exposición de 2 hr para el baño con 25 ml de CdSO₄ y de 9 hrs para un baño con 3 ml de CdSO₄. Donde las reacciones de formación pueden expresarse de la siguiente manera:



Las películas delgadas de CdS se crecen en sustratos de vidrio ITO. Se ha encontrado en estudios anteriores que la concentración de iones Cd, la temperatura de deposición y de post tratamiento así como el tiempo de deposición tiene un impacto sobre la formación de las nanopelículas de CdS. La desventaja del uso de esta técnica a pesar del resto de sus bondades, es que no se pueden lograr películas ultra delgadas, ya que el rango de espesores de película usando estas técnicas está entre los 434.7 nm y 453.36 nm, dada esta situación, se buscaron otras técnicas como la electrodeposición y método coloidal.

Metodología Deposición de Baño Químico:

- Sumergir en ácido nítrico por 48 hr,
- Enjuagar con agua destilada
- Secado al aire
- Mezclar 0.02M cloruro de cadmio con 0.05M cloruro de amonio NH_3Cl en 100 ml de agua destilada.
- Agregar solución de amonía 0.55 M en 50 ml de agua destilada, como agente complejante, para ajustar el pH del baño a 9.
- Agitar continuamente la solución. Luego agregar 0.05 M tiourea $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$.
- Mezclar con agitador magnético hasta que la mezcla tome un color claro transparente, cuidando temperatura ambiente a 80 C
- Sumergir de forma vertical los vidrio ITO limpios y secos
- Dejar reposar por 6 horas
- Enjuagar con agua destilada
- Secar al aire

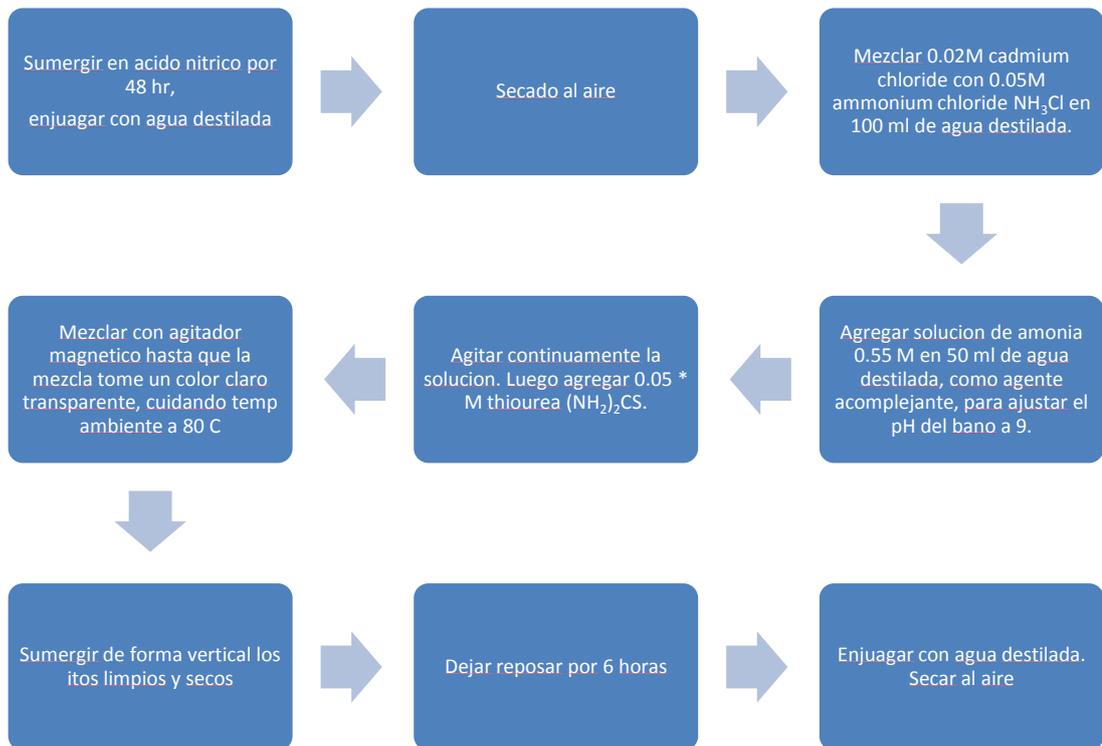


Figura 2 Diagrama de flujo de la técnica Deposición de Baño Químico

1.3.2. SÍNTESIS POR MÉTODO COLOIDAL

Este método consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nano partículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante.

A principios de los años cincuenta del siglo pasado, Turkevitch reportó el primer método estándar y reproducible para la preparación de coloides metálicos (partículas de oro de 20 nm por medio de la reducción de $[\text{AuCl}_4^-]$ con citrato de sodio). Adicionalmente fue el primero en proponer un mecanismo paso a paso de la formación de nanoclusters basado en la nucleación y crecimiento [9, 10].

Metodología Coloidal:

- Se prepara una solución coloidal de aproximadamente 3% en agua de 3 micras de diámetro de esferas poliméricas.
- Se distribuye en un Sustrato ITO de aproximadamente 1 cm^2

- Se deja evaporar la solución lentamente en condiciones de humedad y temperatura controlada .01 m CdSO₄, 0.01 M SeO₂.
- Agregar solución de ácido sulfúrico diluido en agua destilada, como agente acomplejante, para ajustar el pH del baño a 2.5 + 0.1. A pH inferiores la adherencia será muy pobre y a pH superiores se forma un precipitado de CdSO₄.
- Usar configuración de 3 electrodos con el ITO como cátodo, y un electrodo de platino como ánodo y otro de calomel como referencia a un potencial de deposición de -0.8V
Se remueven usando baños de F y tolueno o algún otro solvente orgánico.

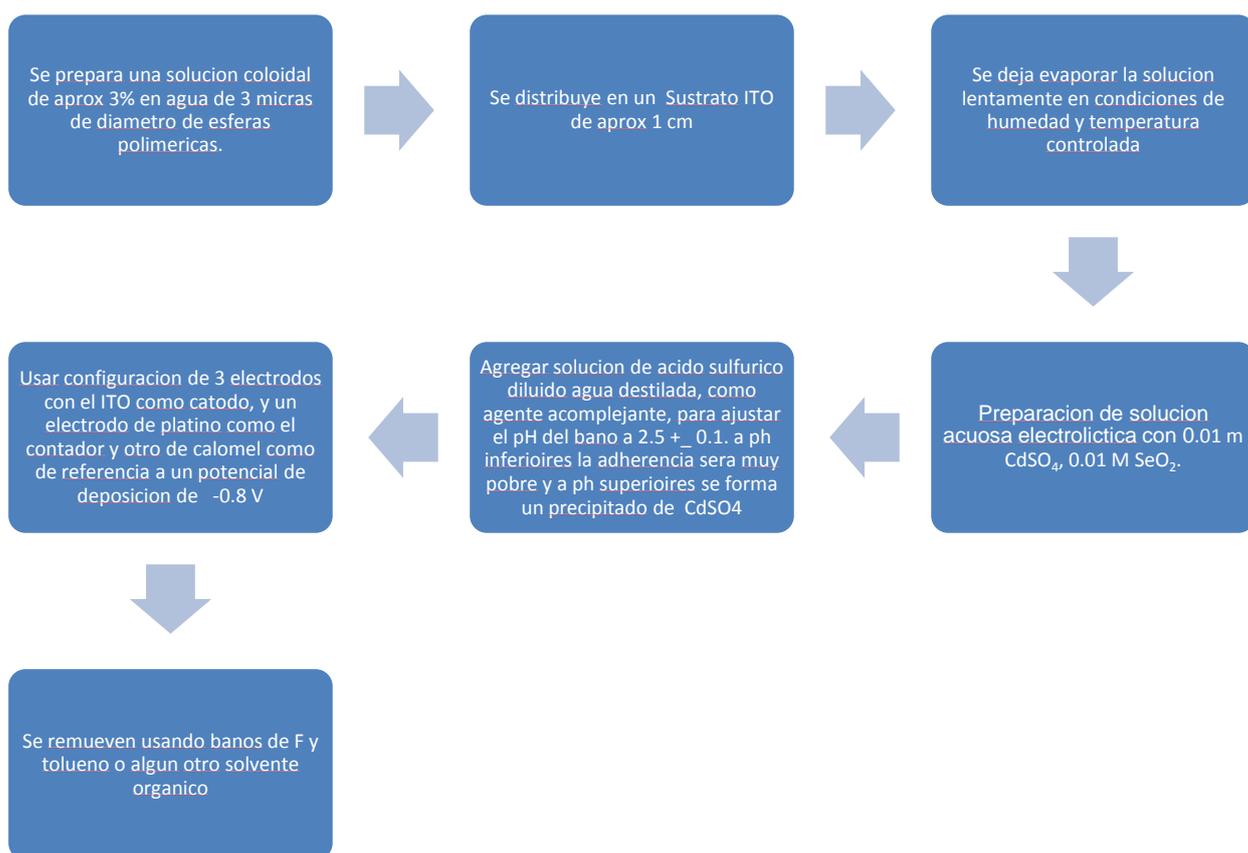


Figura 3 Diagrama de flujo de la técnica Método Coloidal

1.3.3. SÍNTESIS POR MÉTODO DE ELECTRODEPOSICIÓN

Las técnicas electroquímicas constituyen un grupo amplio y destacado de técnicas usualmente empleadas con fines de caracterización en el campo de la nano ciencia. Por una parte, la posibilidad de depositar nano partículas sobre electrodos por el método conocido como casting, así como mediante la construcción de ensamblajes, permite estudiar la oxidación y reducción de

la superficie de estas partículas. La electrodeposición constituye un fenómeno de formación de fase, siendo uno de los procesos más sensibles a la estructura del sustrato. Este proceso de formación de fase y el de su disolución ocurren por reacciones de adsorción/desorción, y mecanismos de nucleación y crecimiento [11, 12].

Metodología por Electrodeposición

- Baño ultrasónico en alcohol isopropílico por 15 min, enjuagar con acetona
- Secado al aire
- Preparación de solución acuosa electrolítica con 0.01 m CdSO₄, 0.01 M SeO₂.
- Agregar solución de ácido sulfúrico diluido agua destilada, como agente acomplejante, para ajustar el pH del baño a 2.5 ± 0.1. A pH inferiores la adherencia será muy pobre y a pH superiores se forma un precipitado de CdSO₄.
- Usar configuración de 3 electrodos con el ITO como cátodo, y un electrodo de platino como el ánodo y otro de calomel como de referencia a un potencial de deposición de 700 mV

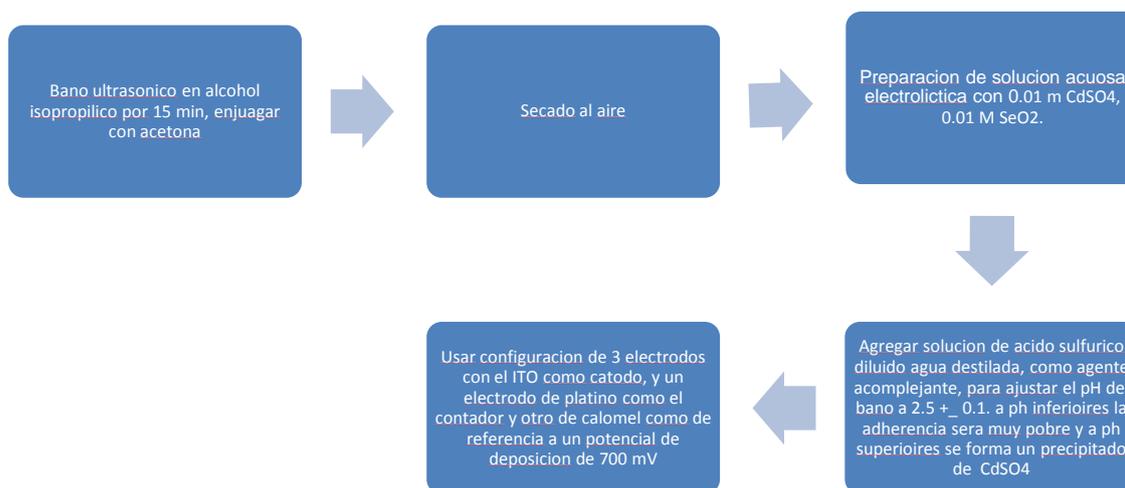


Figura 4. Diagrama de flujo de la técnica Electrodeposición

1.3.4. SÍNTESIS POR MÉTODO SOLVOTERMICO

El método de síntesis Solvotérmica agrupa una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El

líquido habitual es el agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis Solvotérmica. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos). La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema y así se logran disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales (p. ej., la sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros) [13]. En este sentido cabe señalar que el agua, calentada a 600 °C (lo que obviamente requiere presión que evite su paso al estado de vapor) experimenta una disociación ($H_3 O^+$, OH^-) mucho mayor que lo habitual a presión ordinaria: llega a ser de 10^{-6} en lugar de 10^{-14} , lo que quiere decir que en estas condiciones, el agua, como anfótero que es, se comportará a la vez como un ácido y una base bastante fuertes, capaz por tanto de ataques ácido-base mucho más agresivos. Por otra parte, pueden añadirse distintas especies conocidas como “mineralizadores”, tanto básicos (carbonatos, hidróxidos) como ácidos (nitrato, clorhídrico, sales amónicas) oxidantes o reductores, complejantes, etc., que potenciarán la capacidad de disolución del agua en una u otra dirección. Además, el agua en estas condiciones suele actuar como agente reductor (liberando oxígeno), por lo que cabe esperar también variaciones en el estado de oxidación de los elementos implicados en la síntesis. No menos importante es la adición de especies utilizables como “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “a la medida” y, en este sentido, cationes orgánicos, con geometría definidas como el terametilamonio (TMA) y otros, están siendo utilizados con gran éxito en la síntesis de nuevas especies nanométricas [13].

CAPÍTULO 2.

INTRODUCCIÓN

2.1. JUSTIFICACIÓN DEL PROBLEMA

La figura 1 muestra la estructura de una celda de CdS/CdSe. El dimensionamiento de la capa de CdS es en el orden de algunos nanómetros mientras que el dimensionamiento del CdSe es en el orden de algunos micrómetros. Por lo tanto, para poder sintetizar partículas nanométricas y poder depositar películas ultra-delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) a bajos costos y de una forma sencilla, se requiere de una técnica que permita lograr dichos dimensionamientos.

Tras estudiarse las diferentes técnicas para sintetizar y preparar el material de CdS y CdSe en estructuras nanométricas que posteriormente podan ser depositadas en un sustrato formando película delgada, se encontró que la técnica Solvotérmica, por encima de otras técnicas, permite sintetizar partículas que oscilan en el orden de algunos nanómetros. Las nano partículas sintetizadas usando la técnica Solvotérmica han demostrado estar preparadas para depositarse de manera un eficaz, sencilla, y a bajo costo formando nano películas. Con la técnica Solvotérmica se pueden sintetizar partículas con tamaño controlado, se pueden tener tamaños de partícula desde los 5 hasta los 500 nm, lo que permite, obtener películas más delgadas y uniformes.

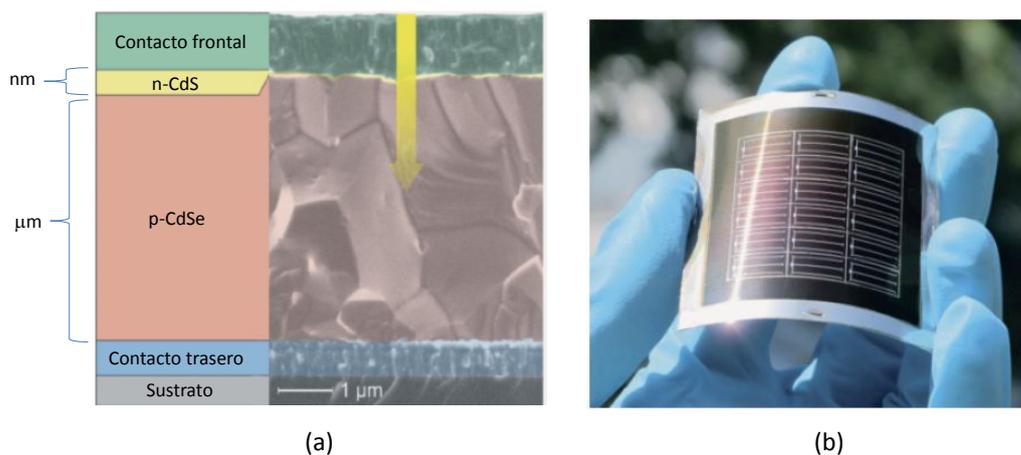


Figura 5. Celda solar de CdS/CdSe; a) fotografía de la heteroestructura y su dimensionamiento, b) fotografía de la celda final.

Por otra parte, para depositar las nano partículas una vez que estén sintetizadas, se requiere de una técnica eficaz y de bajo costo, por lo que se identificó que la técnicas de

deposición por giro (spin coating) es adecuada y sencilla, por lo que en este trabajo se pretende utilizar dicha técnica para lograr deposición de la heteroestructura CdS/CdSe en Vidrio/TCO.

Como se mencionó previamente el sustrato a utilizar será Vidrio/TCO. El sustrato sirve como un soporte mecánico para la película y en aplicaciones electrónicas puede servir como aislante o contacto óhmico (caso del TCO). Para que un material se utilice como sustrato debe tener estabilidad térmica, alta resistencia mecánica y adecuada adhesión de la película en intervalos amplios de temperatura. La superficie del sustrato debe ser lisa y suave para obtener buena reproducibilidad de las películas depositadas. Además debe considerarse la disponibilidad y precio del material. Los sustratos más ampliamente usados para películas poli cristalinas son vidrio, sílice fundida y cerámicos (la mayoría basados en Al_2O_3) [14].

2.2. OBJETIVOS

2.2.1. OBJETIVO GENERAL.

El objetivo general de este trabajo de tesis es realizar un estudio teórico-práctico de; la síntesis de nano-partículas de CdS utilizando la técnica Solvotérmica; la deposición de películas delgadas de CdS en sustratos de cristal utilizando la técnica de deposición por giro (spin coating); y la caracterización de las nano-partículas así como la de las películas depositadas mediante espectrofotometría FTIR, y UV-visible.

2.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

Para el logro del objetivo general de este trabajo de tesis se plantean los siguientes objetivos específicos:

- 1.- Identificar el mejor procedimiento, seleccionando los reactivos, concentración, mezclas, temperaturas, tiempo y equipo.
- 2.- Sintetizar esferas coloidales de CdS bajo la técnica Solvotérmica, usando la reacción que se da entre una matriz polimérica (PVP), una sal de cadmio/telurio/selenuro/sulfuro y la tiourea en una solución tampón amoniacal alcalina; técnica que permite controlar tamaños y distribución de partículas de CdS, quedando preparadas para lograr la deposición de películas delgadas homogéneas, duras, adherentes y transparentes.
- 3.- Caracterizar las propiedades ópticas de las esferas coloidales mediante técnicas de espectro fotometría FTIR, UV-visible.
- 4.- Utilizar técnicas de deposición por giro (spin coating) para obtener las películas delgadas en un

arreglo de celda solar tipo Vidrio/TCO/CdS.

5.- Caracterizar las propiedades ópticas de las películas depositadas mediante fotometría FTIR, UV-visible.

2.3 HIPÓTESIS

La hipótesis de este trabajo de tesis se establece de la siguiente manera; utilizando la Técnica Solvotérmica para síntesis de CdS (esferas coloidales) es posible crecer nano partículas que posteriormente puedan depositarse a través de la técnica de deposición por giro (spin coating) para formar películas delgadas de CdS con características estructurales y ópticas que satisfacen los requerimientos de aplicación de absorbedores fotónicos con aplicación en celdas solares.

CAPÍTULO 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como ya se mencionó en el apartado anterior, se seleccionó la técnica Solvotérmica por su capacidad de controlar tamaño, distribución y forma de partícula, variando las condiciones de reacción. El ajuste estricto de pH, la pureza de la fuentes de sulfuro y Telurio, y agente gelantes no son necesarios en esta técnica.

Síntesis de Esferas coloidales de Sulfuro de cadmio

Para la primer etapa que consiste en la síntesis de las esferas de Sulfuro de cadmio se usa el procedimiento descrito por Xin-Hao Li [16], en donde se indica que es necesario la adquisición de polivinilpirrolidona (PVP K30, PM=58000), en nuestro caso se adquirió un PVP K30, PM=10,000, por lo que se realiza el ajuste en cantidad de moles y molaridad; etanol, acetona, tetra cloruro de carbono, etilen glicol, Peróxido de hidrogeno, alcohol isopropílico, ácido sulfúrico, tiourea (TU), Nitrato de cadmio, todos los reactivos se usan como se reciben y tiene un grado analítico.

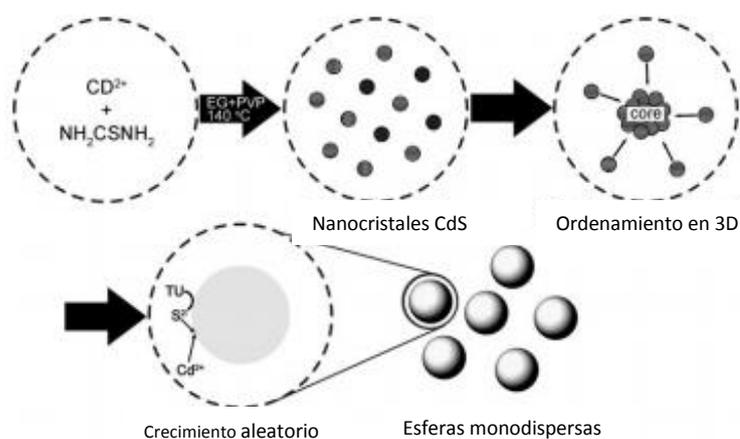


Figura 6. Representación del proceso de crecimiento de las esferas coloidales de CdS.

Para la síntesis de esferas de Sulfuro de cadmio es necesario disolver 1.080 gr de Cd $(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ al 3.5 mmol, 0.266 g de TU al 3.5 mmol y 0.389 g de PVP al 3.5 mmol en 35 ml de etilen glicol y luego agitar constantemente hasta que la mezcla este homogénea. Posteriormente la mezcla se vierte en un vaso de precipitado de 50 ml y es colocado en un horno o mufla para ser calentado a 140 C por 60 min seguido de enfriamiento a condiciones ambientales.

La solución coloidal es precipitada con acetona y separada por medio de centrifugación por 20 min a 6000 rpm. Un precipitado amarillo es formado y este debe ser lavado varias veces con agua desionizada para remover todos los reactivos residuales. Así mismo Xin-Hao Li [16] demostró que con una temperatura baja pero continua, la descomposición de la tiourea, una fuente comúnmente usada en la deposición de películas metal-sulfuros [17], permite el control del crecimiento de las esferas de CdS, mediante la manipulación de las condiciones de reacción.

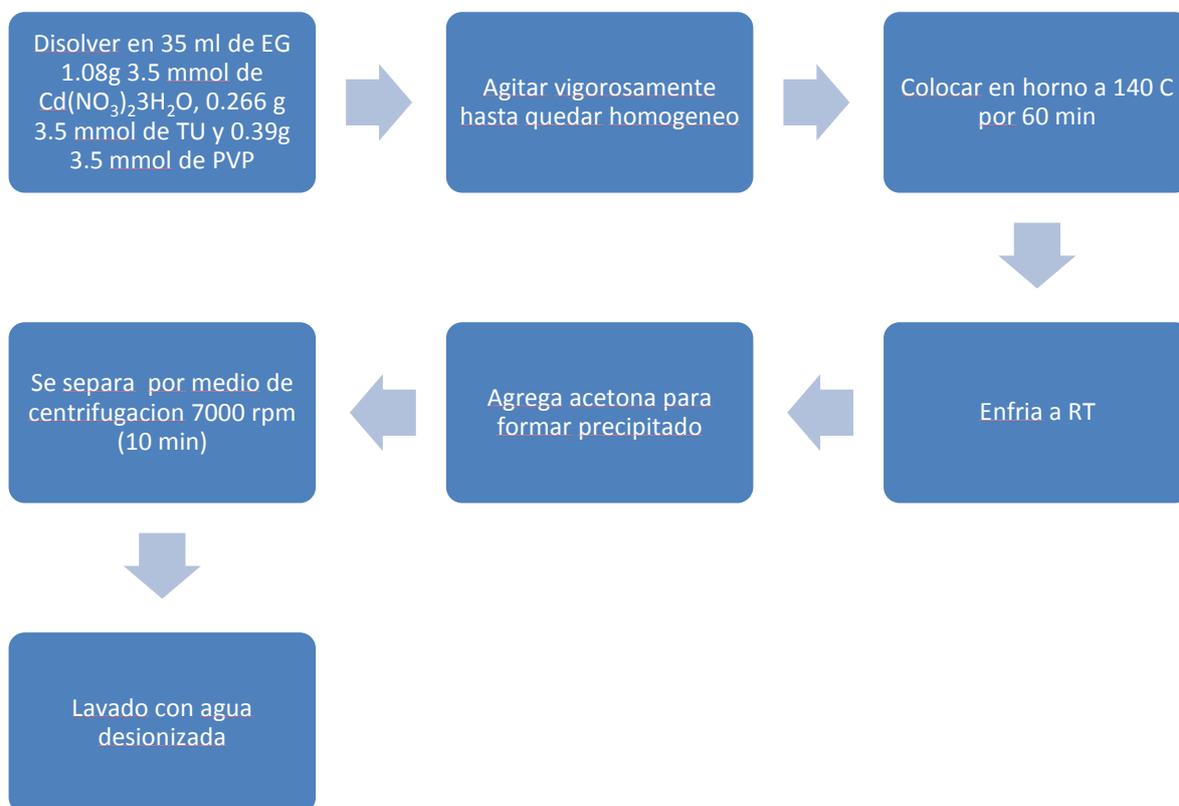


Figura 7. Diagrama de flujo de la técnica Solvotérmica

3.1.1 EXPERIMENTACIÓN

Se realizaron 4 síntesis, modificando algunos parámetros como concentraciones de reacción, fracciones molares, control de temperatura, lavados, secado, etc.

3.1.1.1 PRIMER SÍNTESIS DE ESFERAS COLOIDALES DE CdS

Tras la dilución de 1.08g 3.5 mmol de Cd(NO₃)₂·3H₂O, 0.266 g 3.5 mmol de TU y 0.39g 3.5 mmol de PVP en 350 ml de EG, se obtuvo una solución cristalina, la cual fue puesta en un horno de convección a 140 °C, por un tiempo de exposición de 40, 50, 60, 70 80 y 90 minutos (tabla 2

muestras y tiempos de exposición). Al sacarlas del horno y dejarlas enfriar no se notó cambio en coloración. Se tomaron 8 alícuotas de cada muestra con tiempo diferente de exposición, y se colocaron en viales para centrifugación con capacidad de 2.5 ml. Posteriormente se les adiciono a cada vial, cantidades diferentes de solución coloidal y acetona a fin de determinar la relación apropiada para la máxima obtención del precipitado deseado, después de la centrifugación a 6000 rpm durante 20 minutos.

Tabla 2. Muestras y tiempos de exposición.

muestra	min	temp C
1	30	140
2	40	140
3	50	140
4	60	140
5	70	140
6	80	140
7	90	140

En la tabla 3 se muestra la relación de la concentración Sol. Coloidal/acetona. Una vez realizadas las centrifugaciones, de las 8 alícuotas, de cada muestra, se encontró que ninguna de ellas había generado precipitado. Por lo tanto se procedió a modificar concentraciones de reactivos, lo que nos lleva la segunda síntesis.

Tabla 3. Relación de concentraciones sol. Coloidal/acetona.

muestra	Sol. coloidal		Acetona	
n . 1	1	ml	0.3	ml
n . 2	1	ml	0.3	ml
n . 3	1	ml	0.5	ml
n . 4	1	ml	0.5	ml
n . 5	0.8	ml	0.8	ml
n . 6	0.8	ml	0.8	ml
n . 7	1.3	ml	0.3	ml
n . 8	1.3	ml	0.3	ml

3.1.1.2 SEGUNDA SÍNTESIS DE ESFERAS COLOIDALES DE CdS

En esta síntesis se decidió usar los reactivos sin tratamiento previo de ajuste de molaridad, usándose directos del contenedor. Tras la dilución de 10.797g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0.266 g de TU y 0.39g de PVP en 350 ml de EG se obtuvo una solución cristalina, a la cual se le dio el mismo tratamiento y manejo que a la primer síntesis. En esta ocasión al sacar las muestras del horno,

estas presentaron una coloración amarilla, característica del CdS, donde de manera lineal, a mayor tiempo, mayor intensidad en tonalidad amarilla. En la figura 8 se muestra este gradiente de tonalidades de amarillo en solución coloidal madre y en muestras 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 a los 40, 50, 60, 70, 80 y 90 minutos a 140 C respectivamente. Siguiendo el mismo procedimiento de la primer síntesis se tomaron 8 alícuotas de cada muestra con tiempo diferente de exposición, y se colocan en viales para centrifugación a 6000 rpm durante 20 minutos. En la figura 9 se pueden observar los viales antes y después de la centrifugación.



Figura 8. Tonalidades de amarillo en Solución coloidal madre y en muestras 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 a los 40, 50, 60, 70, 80 y 90 minutos a 140 C respectivamente



Figura 9. Viales antes y después de la centrifugación

Como se puede observar en la figura 9 en una primera aproximación no afecta la relación de acetona agregada al momento de la centrifugación, mas posterior a este paso se procede a un lavado por triplicado con agua desionizada seguida de una centrifugación a 6000 rpm por 15 min, también por triplicado, a cada una de las muestras. Durante este proceso, es notorio que las muestras x.3, x.4, x.5 y x.6 presentan una mayor solubilidad en el agua, por lo que hay mayor pérdida de esferas de CdS al momento de decantar, por el contrario, se determinó que las muestras x.1, x.2, x.7 y x.8 tienen menor solubilidad en el momento del lavado, encontrándose así, que la relación solución coloidal/acetona optima debe ser 5:1.

Tabla 4. Relación solución coloidal/acetona.

muestra	Sol. coloidal	Acetona	Relacion
X . 1	1 ml	0.3 ml	4 : 1
X . 2	1 ml	0.3 ml	4 : 1
X . 3	1 ml	0.5 ml	2 : 1
X . 4	1 ml	0.5 ml	2 : 1
X . 5	0.75 ml	0.75 ml	1 : 1
X . 6	0.75 ml	0.75 ml	1 : 1
X . 7	1.3 ml	0.3 ml	5 : 1
X . 8	1.3 ml	0.3 ml	5 : 1

3.1.1.3 CARATERIZACIÓN DE MUESTRAS DE LA SEGUNDA SINTESIS

3.1.1.3.1 ANÁLISIS FTIR A SOLUCIÓN COLOIDAL DE SEGUNDA SÍNTESIS

Se realizó un análisis FTIR en un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum One (figura 10). La grafica de transmitancia obtenida (figura 11), muestra picos característicos propios de enlaces Carbono-Hidrogeno y Oxigeno Hidrogeno, esperados, debido a la presencia del etilen Glicol, mas también muestra picos característicos en las regiones de los 1080-1034 debido a la presencia de azufre en la muestra, 630-640 debido a un estiramiento de enlace Cd-S.



Figura 102. Espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer Spectrum One.

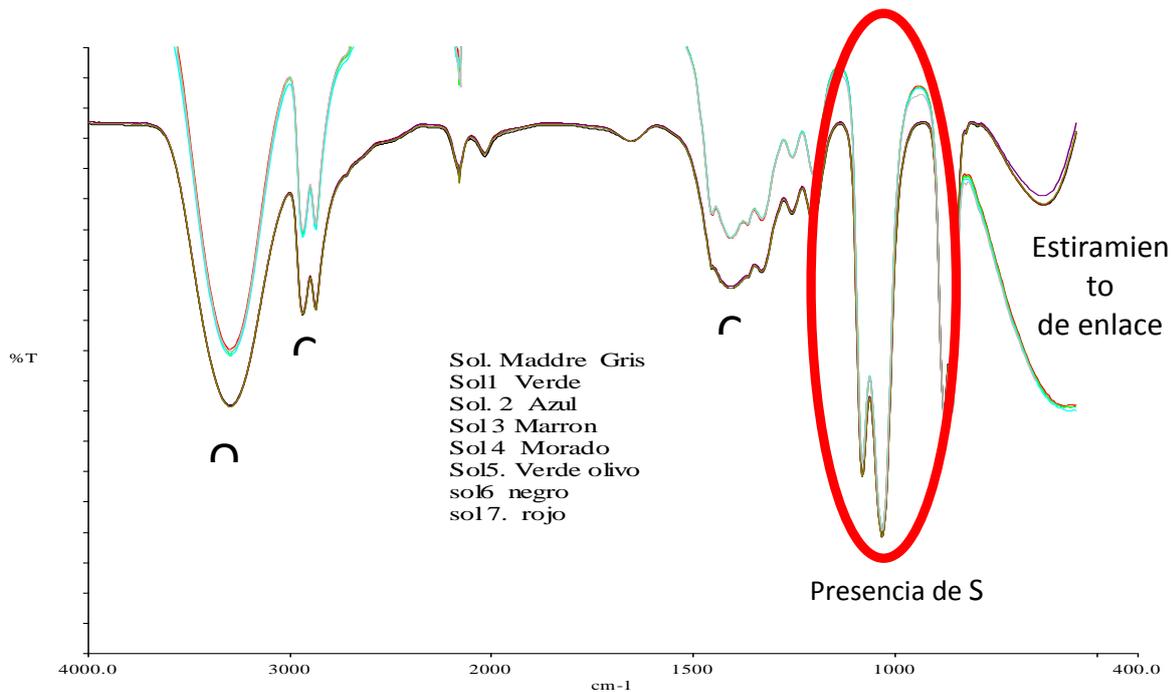


Figura 113. Análisis FTIR de muestras de segunda síntesis de esferas coloidales de CdS.

3.1.1.3.2 ANÁLISIS SEM A LA SOLUCIÓN COLOIDAL DE SEGUNDA SÍNTESIS

Ya secas las muestras, mediante exposición dentro de un desecador por 72 horas a condiciones ambientales normales, se obtuvo un polvo amarillo, con características granuladas visibles, el cual se muestra en la figura 12. Se seleccionaron las muestras 5.5, 5.8, 6.4, 6.5, 6.8, 7.4, 7.8 para realizarles un análisis de microscopia en un SEM JSM 6010LA de Jeol (figura 13), cuyas condiciones fueron 15kV a una magnificación de 10 K, escala 1 micrómetro.



Figura 124. Porta muestras con CdS a analizar.



Figura 13. Equipo SEM JSM 6010LA.

Del equipo SEM se obtuvieron las imágenes mostradas en la figura 14. Durante el análisis con el microscopio electrónico de barrido, se observaron esferas no homogéneas en tamaño, con variaciones en su diámetro desde 100 nm hasta 283 nm, que además presentan una clara aglomeración, no deseada, que tras el estudio composicional EDS de la sección 2.1.1.3.3, se concluye se debe a la alta presencia de carbono, el cual funge como enlazante entre las partículas sintetizadas.

3.1.1.3.2 ANÁLISIS EDS-SEM A LA SOLUCIÓN COLOIDAL DE SEGUNDA SÍNTESIS

Se realizó un análisis composicional a la muestra 6.8, para determinar los elementos presentes en la muestra así como sus fracciones porcentuales, su pureza, la existencia de contaminaciones, etc. Los parámetros sobre los cuales se hace en análisis son: voltaje de 15.00 kV, magnificación de $\times 10,000$, pixeles 1280 x 960. De la tabla de elementos presentes (figura 15) podemos observar que el grado de pureza de la muestra es bastante satisfactorio, encontrándose rastros de Oxígeno y Carbono, propios de la acetona y cinta de carbono que se usó para colocar las muestras

De aquí se concluye que es necesario buscar un procedimiento de lavado tal que permita la eliminación completa de la acetona, se propone realizar un lavado con alcohol isopropílico, en reemplazo del agua destilada.

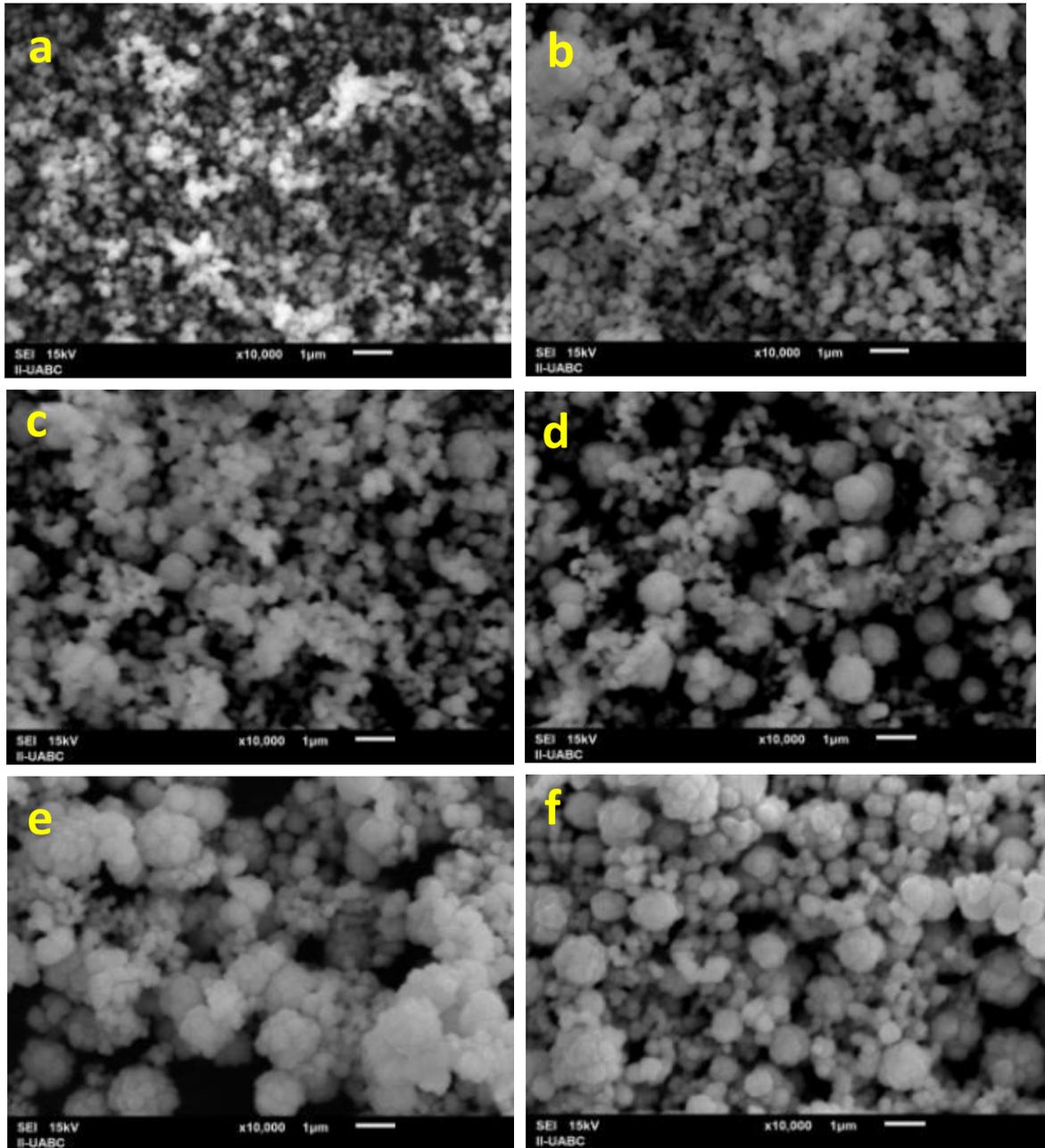
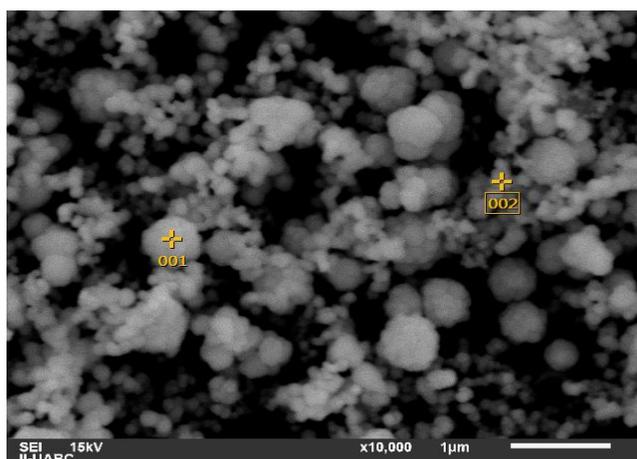


Figura 14. (a) muestra 5.5 con 70 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 1:1. (b) muestra 5.8 con 70 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 5:1 (c) muestra 6.5 con 80 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 1:1. (d) muestra 6.8 con 80 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 5:1. (e) muestra 7.4 con 90 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 1:1. (f) muestra 7.8 con 90 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 5:1



punto	Elementos presentes			
	% O	% C	% S	% Cd
1	6.89	26.06	15.4	51.65
2		54.27	10.42	35.32
promedio	6.89	40.16	12.91	43.48
desviacion estandar	0	9.97	1.76	5.77

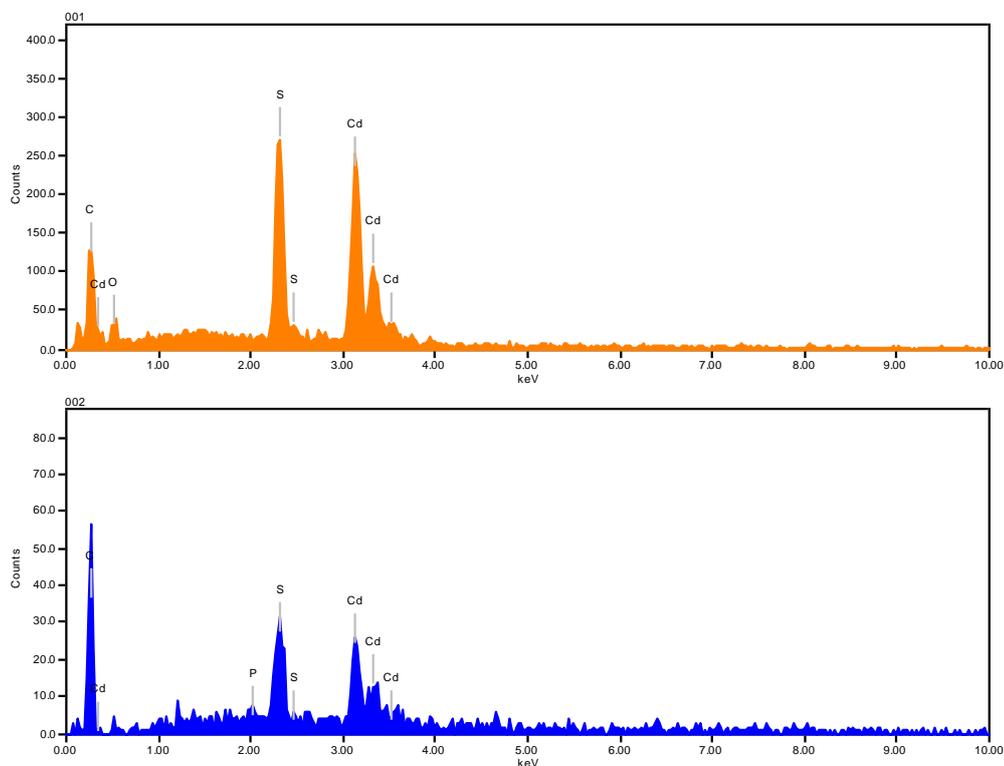


Figura 15. (a) muestra 6.8 con 80 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 5:1. (b) tabla con fracciones porcentuales por elemento presente; (c) grafica con picos representativos de cada elementos constituyente de la muestras analizada.

3.1.1.4 TERCERA SÍNTESIS DE ESFERAS COLOIDALES DE CdS

Después de observar la no homogeneidad en los diámetros de las esferas, la aglomeración presente en estas y los resultados del análisis EDS, se propone sintetizar de nuevo el CdS coloidal, cambiando el Horno de convección por un horno de vacío, para homogenizar la temperatura dentro de la cámara y así lograr el mismo tamaño de partícula en toda la muestra. De una misma solución se toman diferentes muestras, las cuales son expuestas durante 60 minutos a 140 C en un horno de vacío, a un grupo de estas no se les aplico vacío, y a otro si, La tabla 5 nos muestra como se llevó a cabo esta selección.

Tabla 5. Selección de muestras a aplicar vacío y lavado con alcohol isopropílico.

Muestra	Vacío	Lavado	min	temp C
1.1.1	no	H ₂ O	60	140
1.1.2	no	C ₃ H ₈ O	60	140
1.2.1	no	H ₂ O	60	140
1.2.2	no	C ₃ H ₈ O	60	140
1.3.1	no	H ₂ O	60	140
1.3.2	no	C ₃ H ₈ O	60	140
1.4.1	no	H ₂ O	60	140
1.4.2	no	C ₃ H ₈ O	60	140
2.1.1	si	H ₂ O	60	140
2.1.2	si	C ₃ H ₈ O	60	140
2.2.1	si	H ₂ O	60	140
2.2.2	si	C ₃ H ₈ O	60	140
2.3.1	si	H ₂ O	60	140
2.3.2	si	C ₃ H ₈ O	60	140

Una vez extraídas todas las muestras del horno, se observa en ella la tonalidad amarilla, esperada, se dejan enfriar a condiciones ambientales y se repite el proceso de centrifugación usando una relación sol. Coloidal/Acetona de 5:1; ya formado el precipitado esperado, se realiza el lavado y centrifugación (15 min 6000 rpm) por triplicado, donde a una muestra se le aplica agua destilada y a otra alcohol isopropílico. Las muestras se colocan dentro de un desecador por 1 mes a condiciones ambientales normales, se obtuvo un polvo amarillo, con características granulosas visibles.

3.1.1.5 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE LA TERCERA SÍNTESIS

3.1.1.5.1 ANÁLISIS SEM A SOLUCIÓN COLOIDAL DE TERCERA SÍNTESIS

Una vez secas, se seleccionaron las muestras 1.2.2, 2.1.1, 2.3.1 y 2.3.2 (tabla 5) para que se les realizara un análisis de microscopía en un SEM JSM 6010LA de Jeol (figura 13) cuyas condiciones fueron 15kV a una magnificación de x20 K, escala 1 micrómetros y en un SEM Lyra de Tescan (figura 16), cuyas condiciones fueron 10kV a una magnificación de x150 K y x50 K, escala 1 micrómetro.



Figura 5. SEM Lyra de Tescan

Tras observar las imágenes se concluye, que aquellas muestras que fueron lavadas con alcohol isopropílico como se observa en las figuras 17 y 20, presentan una apariencia tipo costra, tiene una menor definición y específicamente la figura 20 presenta una luminosidad en pantalla que se refleja debido a cierta carga adquirida por los electrones de la muestra, característica no deseada. Caso contrario en las muestras lavadas con agua desionizada (figuras 18 y 19), no se observa esta luminosidad, y se encuentra una mayor definición en la partícula. En general el tamaño de partícula en todas las muestras fue homogénea y reproducible.

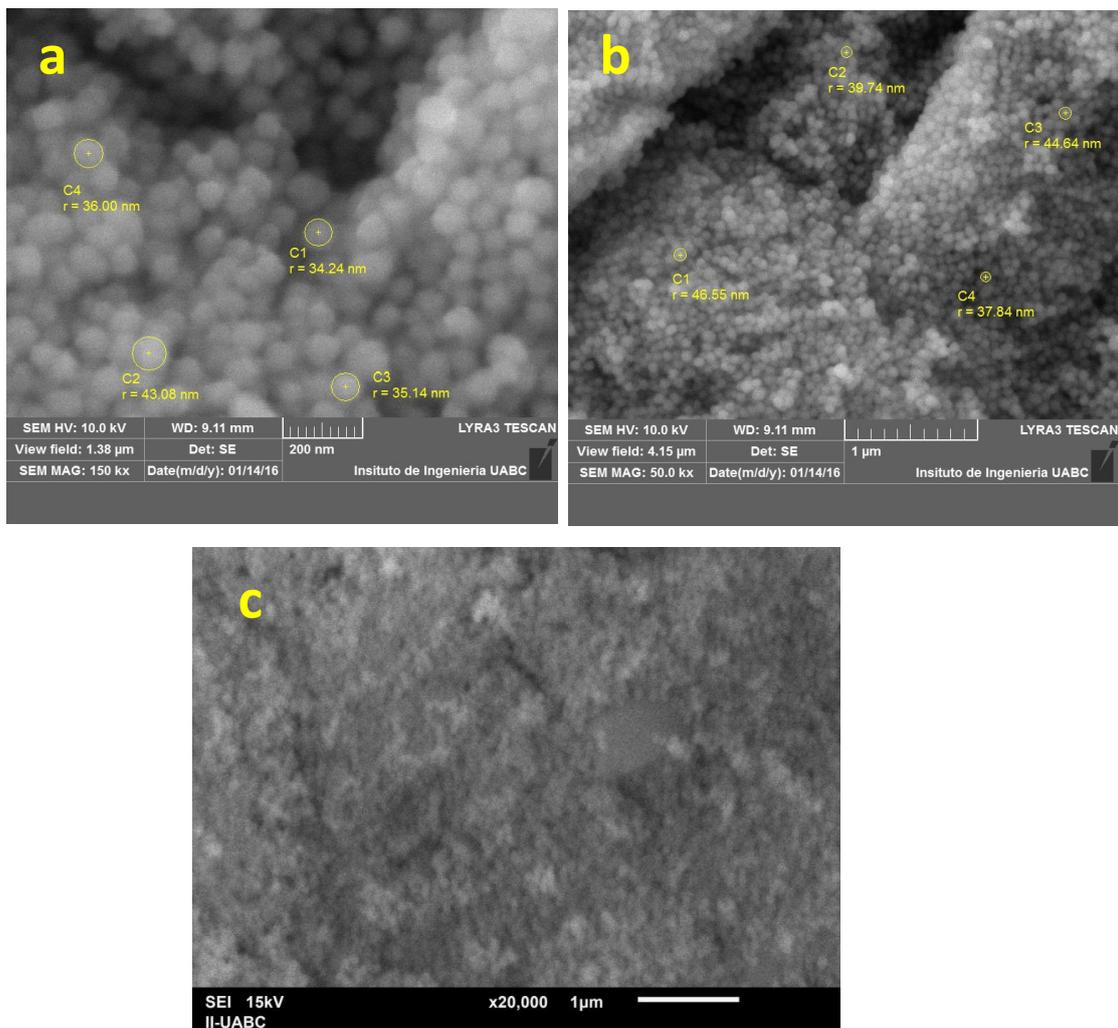


Figura 17. Muestra 1.2.2 sin aplicación de vacío en horno y lavado con alcohol isopropílico, todas escala a 1 micrómetro (a) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x150 K. (b) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x50 K. (c) microscopia en un SEM JSM 6010LA de Jeol 15kV a una magnificación de x20 K.

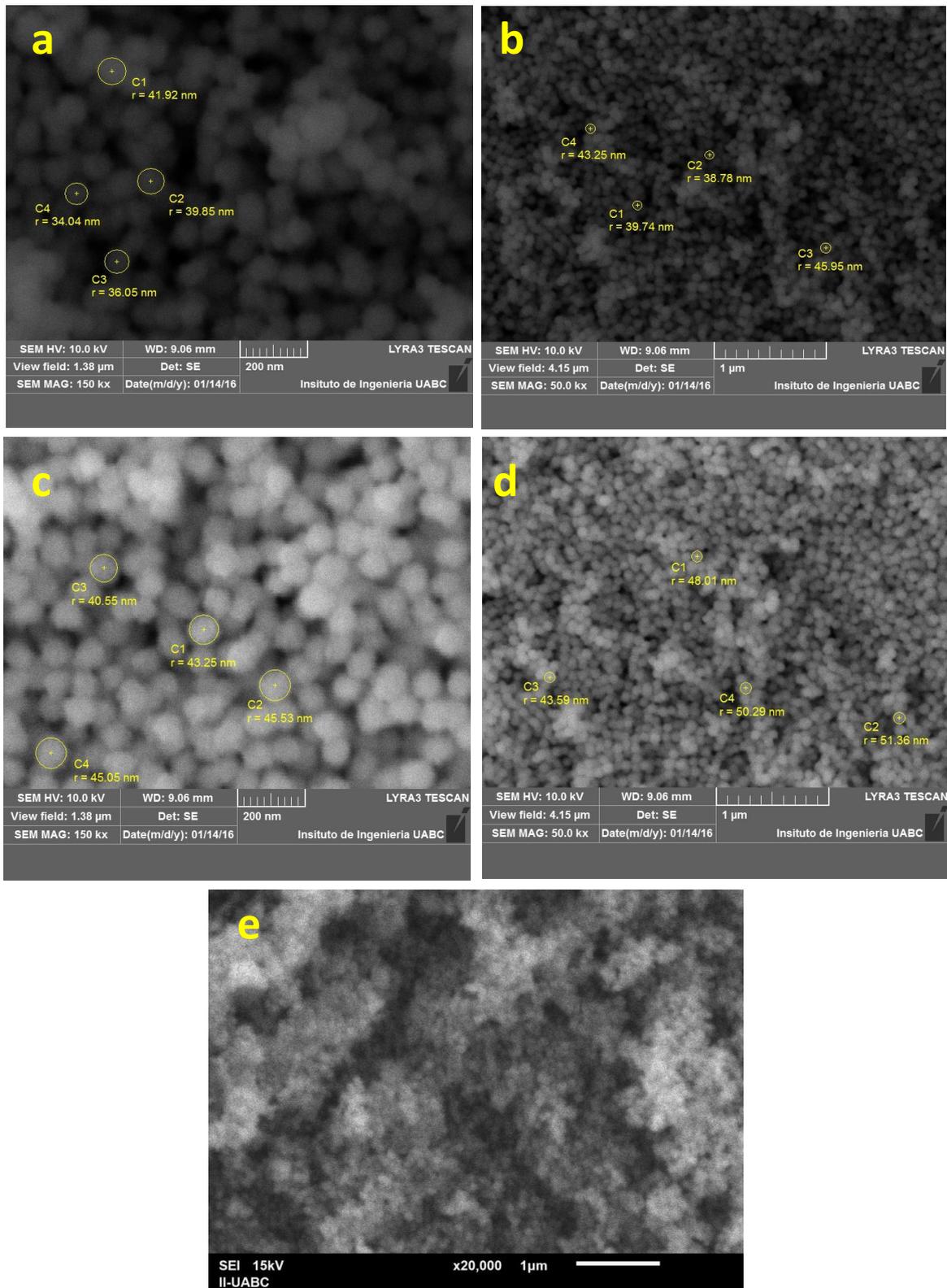


Figura 186. Muestra 2.1.1 con aplicación de vacío en horno y lavado con agua destilada, todas escala a 1 micrómetro (a, c) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x150 K en puntos diferentes de la muestra. (b, d) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x50 K, en puntos diferentes de la muestra.

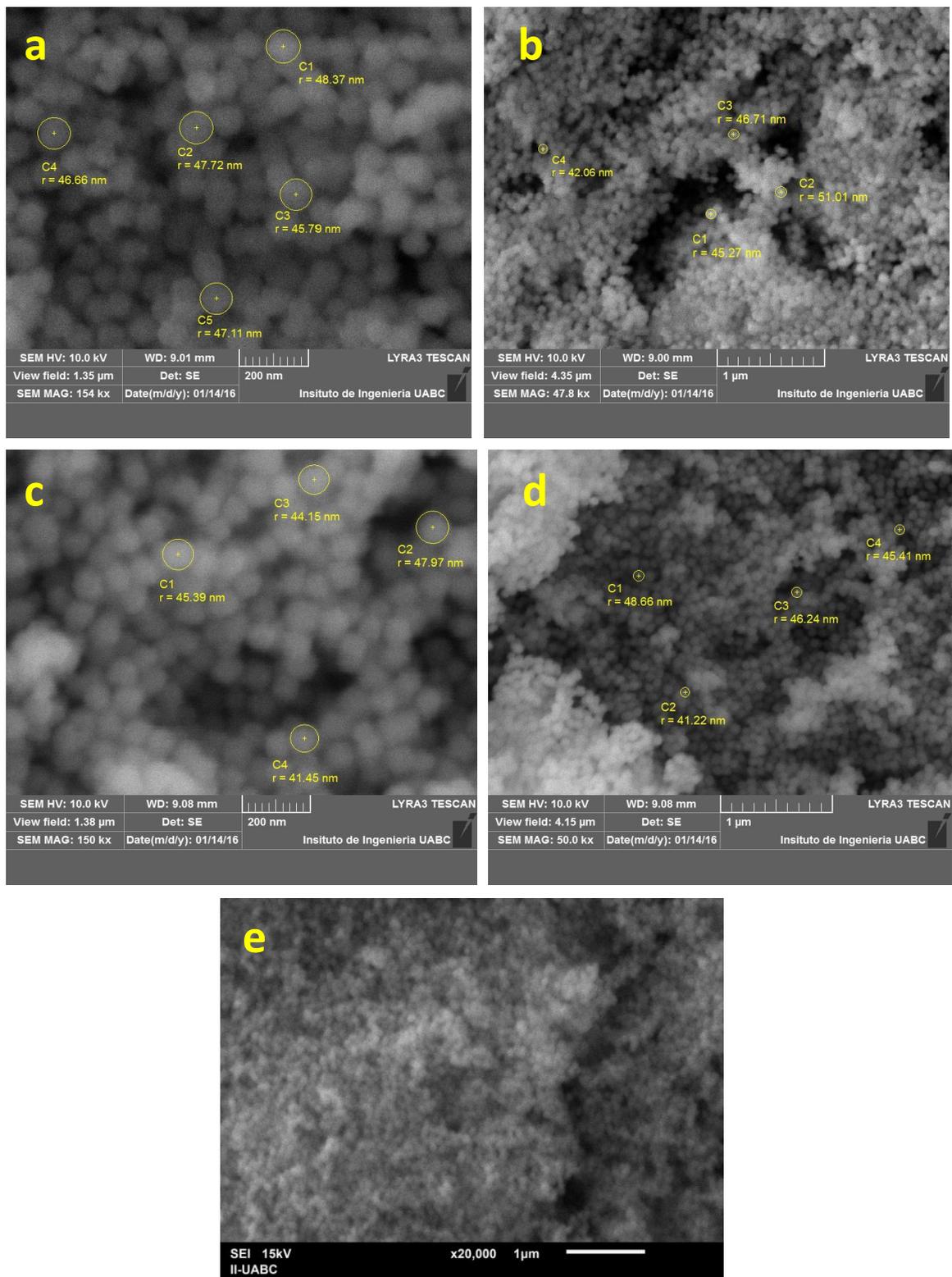


Figura 19. Muestra 2.3.1 con aplicación de vacío en horno y lavado con agua destilada, todas escala a 1 micrómetro (a, c) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x150 K en puntos diferentes de la muestra. (b, d) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x50 K, en puntos diferentes de la muestra. (e) microscopia en un SEM JSM 6010LA de Jeol 15kV a una magnificación de x20 K.

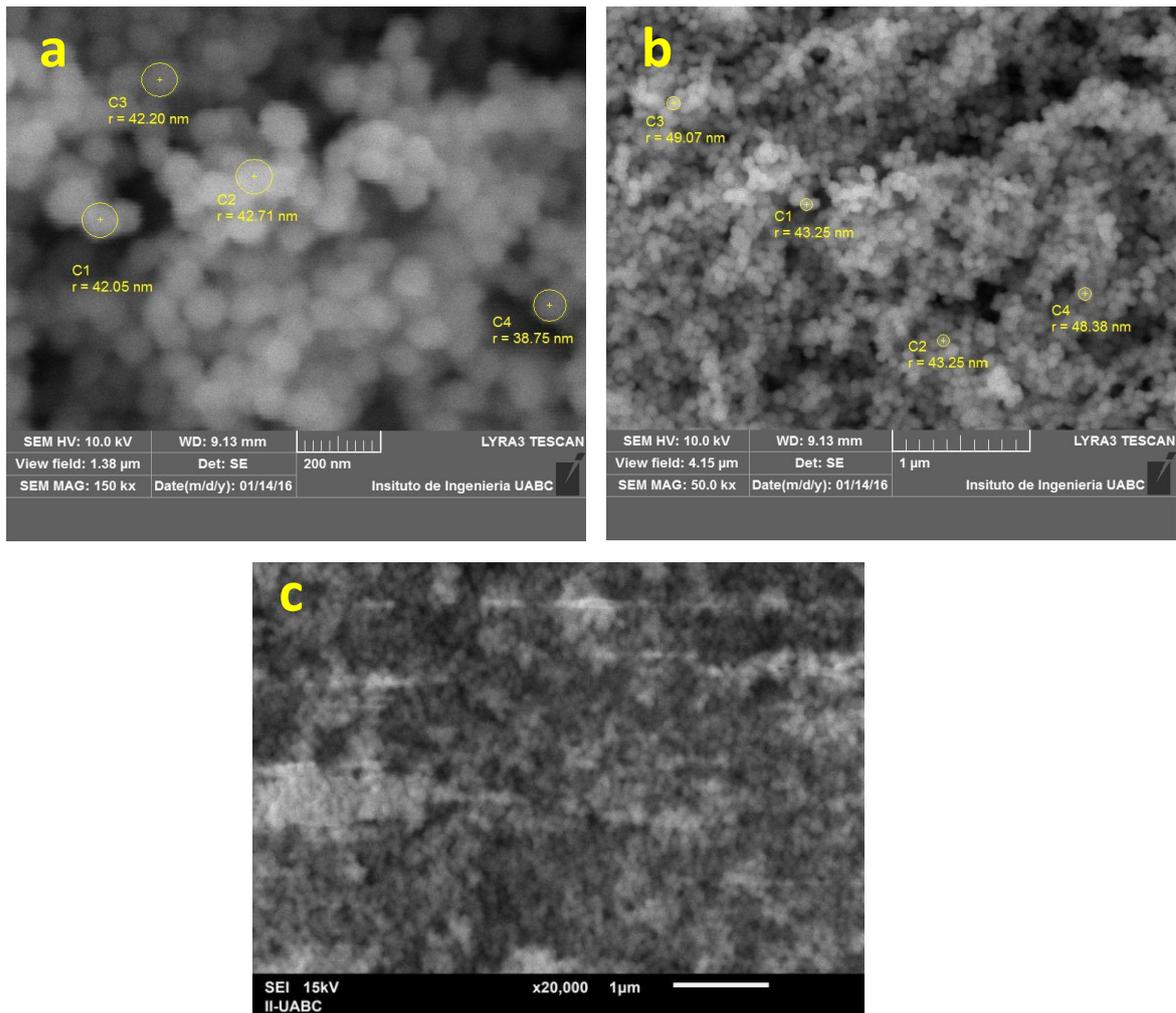
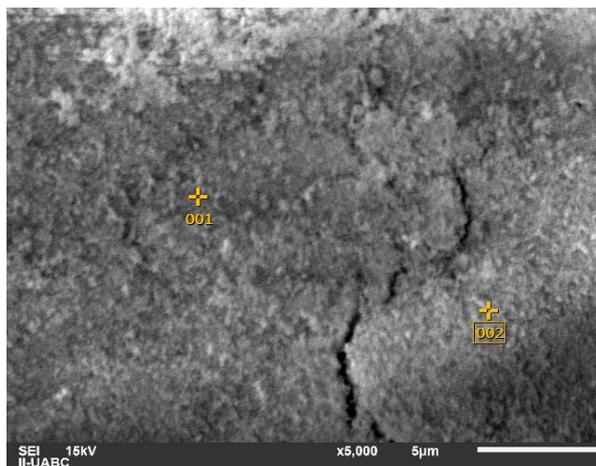


Figura 20. Muestra 2.3.2 con aplicación de vacío en horno y lavado con alcohol isopropílico, todas escala a 1 micrómetro (a) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x150 K. (b) en un SEM Lyra de Tescan, 10kV a una magnificación de x50 K. (c) microscopia en un SEM JSM 6010LA de Jeol 15kV a una magnificación de x20 K.

3.1.1.5.1 ANÁLISIS EDS-SEM A SOLUCIÓN COLOIDAL DE TERCERA SÍNTESIS

De la misma manera que con las muestras anteriores, se realizó un análisis composicional a las muestras 2.3.1 y 2.3.2, para determinar si los elementos presentes en la muestra demostraban una mejora en la pureza dentro de la síntesis y proceso de lavado. Los parámetros sobre los cuales se hace el análisis en muestras son: voltaje de 15.00 kV, magnificación de x 5,000, pixeles 1280 x 960. De la tabla de elementos presentes (figura 21) podemos observar que el grado de pureza de la muestra es bastante satisfactorio, encontrándose rastros de Oxígeno y Carbono, propios de la acetona



punto	Elementos presentes		
	% C	% S	% Cd
1	5.4	20.69	73.92
2	9.36	20.16	70.49
promedio	7.38	20.42	72.2
desviacion estandar	1.4	0.19	1.21

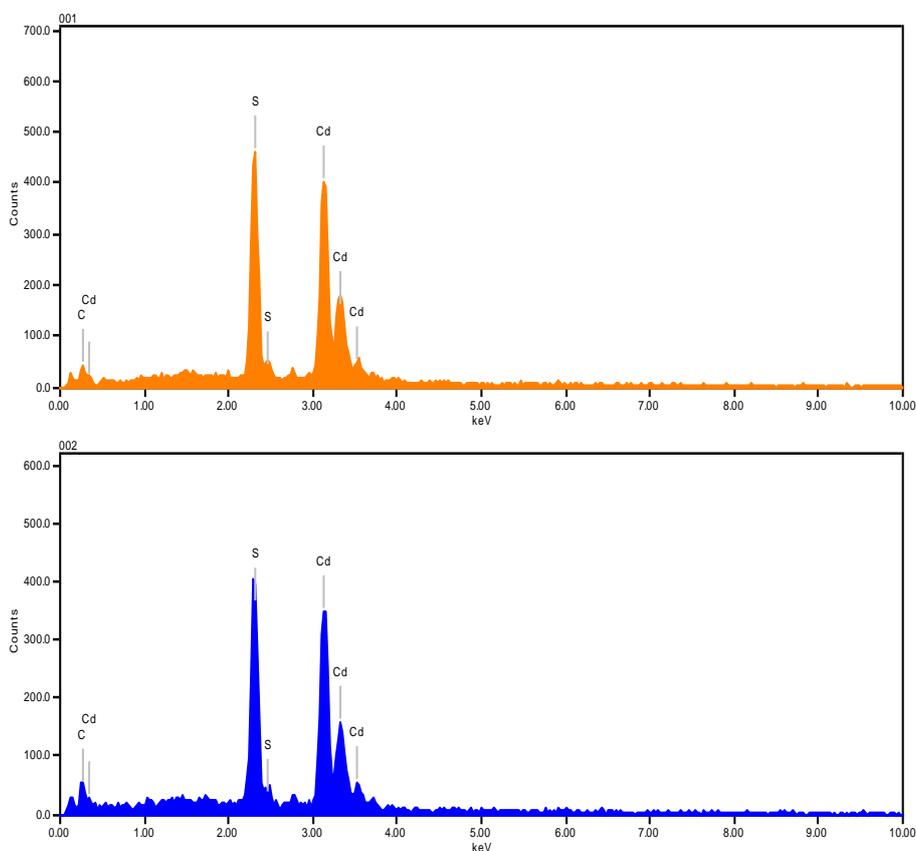
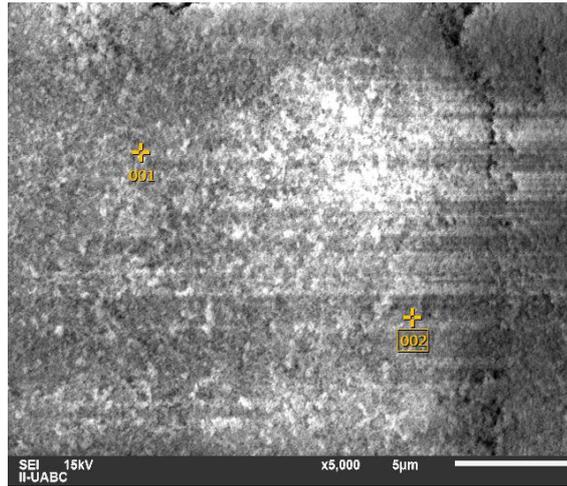


Figura 21. (a) muestra 2.3.1 con 60 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 5:1. (b) tabla con fracciones porcentuales por elemento presente; (c) grafica con picos representativos de cada elementos constituyente de la muestras analizada.



punto	Elementos presentes		
	% C	% S	% Cd
1	6.15	20.24	73.61
2	5.66	20.55	73.79
promedio	5.9	20.4	73.7
desviacion estandar	0.17	0.11	0.06

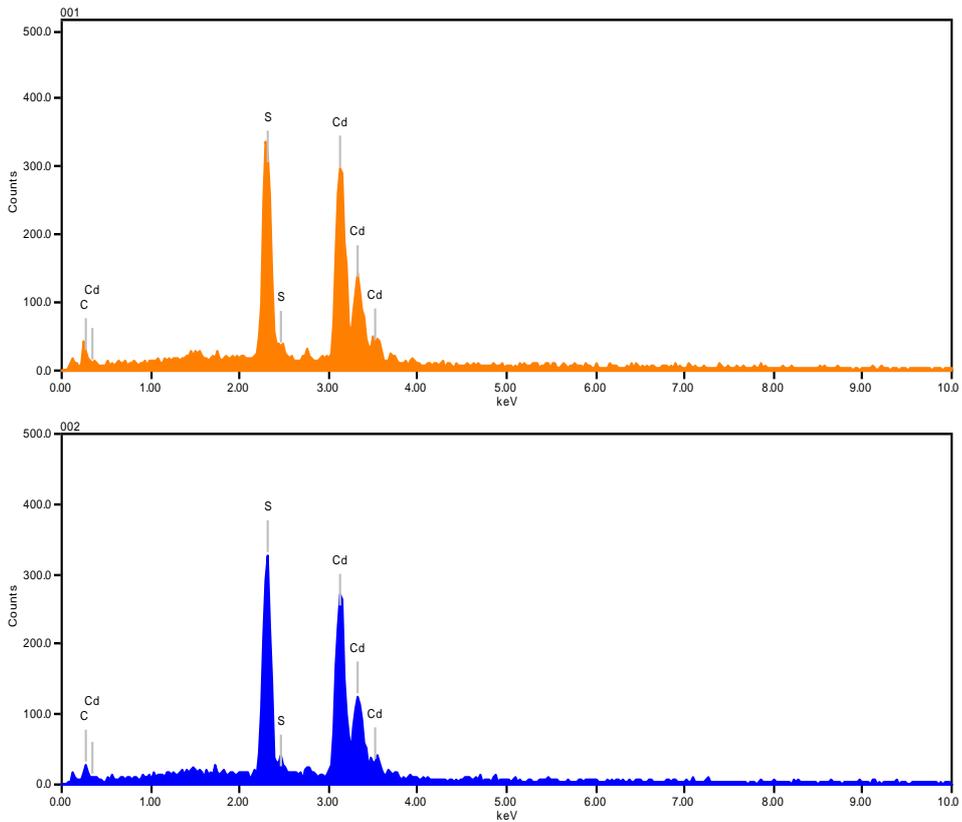


Figura 227. (a) muestra 2.3.2 con 60 minutos de exposición, relación sol. Coloidal/Acetona 5:1. (b) tabla con fracciones porcentuales por elemento presente; (c) grafica con picos representativos de cada elementos constituyente de la muestras analizada.

CAPÍTULO 4.

DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE EQUIPO DE DEPOSITACIÓN POR GIRO (SPIN COATING)

En la segunda etapa de este trabajo se procedió a la preparación de películas ultra delgadas usando las esferas de CdS sintetizadas anteriormente. Para poder hacer esta depositación, es necesario el uso de vidrio, sin terminales, el cual se usa como sustrato para preparación de las películas delgadas. Antes de usarlos se les debe hacer un pre tratamiento [18] de lavados ultrasónicos sucesivos de 30 min, en agua desionizada, acetona, tetracloruro de carbono, posteriormente lavados ultrasónicos sucesivos de 1 hora en alcohol isopropílico, agua desionizada, una solución pirana (mezclando 4:1 partes de ácido sulfúrico y peróxido de hidrogeno), después enjuague en agua desionizada seguida de secado en cámara inerte. Simultáneamente se prepara una suspensión de 200 ml la cual contiene 10 % en peso de etanol, 40 % pesos de EG y 50% de esferas de CdS, esta mezcla es esparcida en el sustrato de vidrio mediante goteo y rotación, la cual es secada a su vez mediante el uso por 15 minutos de una maquina de depositación rotatoria, fabricada de forma casera, la cual gira a la velocidad de entre 4500 y 6000 rpm. Para tal efecto es necesaria la construcción del equipo que ayudará a hacer la depositación de este material, a continuación de describe el proceso mediante el flujo genérico:

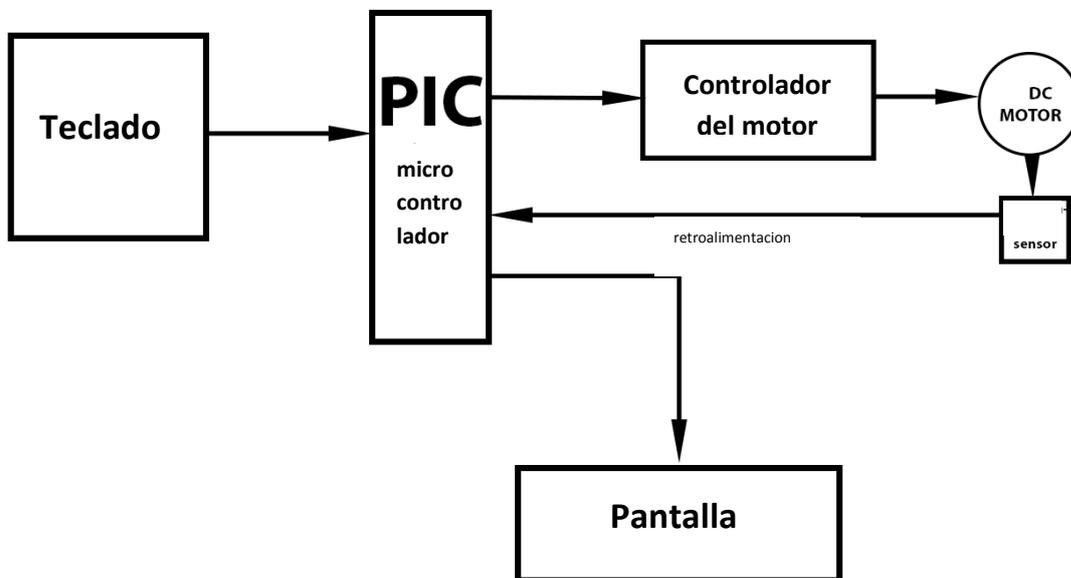


Figura 23. Diagrama general del equipo de depositación por giro

En la Tabla 6 se enlistan los materiales que se usaron en la construcción de la máquina de depositación por giro, así mismo se aclara que esta difiere de los materiales usados en el simulador, ya que este último solo fue con la finalidad de revisar funcionalidad.

Tabla 6. Lista de materiales	
Cantidad	Pieza
1	Keypad/Teclado
1	Display LCD
1	Controlador de velocidad para motores sin escobillas
1	Sensor de efecto hall / Sensor de paso infrarrojo
1	Motor sin escobillas @10000 RPM
8	Resistencias de 10 a 20 KOhms para PullDown
1	Regulador LM7805 (opcional)
1	Fuente/Bateria de 12 V
1	Microcontrolador PIC18F/16F

- El componente marcado como Teclado/Keypad es un teclado en forma de matriz, al presionarse uno de los botones una señal es mandada a dos diferentes terminales, entonces es reconocido por el microcontrolador como el número que se haya programado para esa combinación.
- La pantalla LCD muestra los mensajes
- El controlador de velocidad se encarga de manejar la velocidad del motor sin escobillas por medio de pulsos que recibe desde el microcontrolador
- El sensor de velocidad se usara para hacer un nodo de retroalimentación hacia el microcontrolador para ajustar la velocidad de modo que sea exacta
- El motor que se usara será sin escobillas por su pequeño tamaño y gran torque
- Las resistencias se usaran para hacer pulldown en el teclado
- El regulador permitiría usar una sola fuente para todo el sistema.
- El microcontrolador se usa para controlar el controlador de velocidad, la pantalla y hacer las operaciones internas para ajustar la velocidad.

4.1. FUNCIONAMIENTO DEL CIRCUITO DE DEPOSITACIÓN POR GIRO

Enseguida se enlista el de manera genérica el funcionamiento del equipo de deposición por giro.

1. El microcontrolador muestra en pantalla dos diferentes variables que se manejan en el proceso, Velocidad y Duración, refiriéndose a la velocidad que deberá tomar el motor y la duración en tiempo que el proceso tomara una vez alcanzada la velocidad especificada. El programa entonces queda en espera de la introducción de datos por parte del usuario.
2. El usuario introduce los datos, presionando la tecla ENTER o la tecla # dependiendo de la disponibilidad de esta en el teclado
3. El programa pregunta al usuario si los datos introducidos son correctos, de no serlo, el programa regresa a su primera pantalla
4. De ser correctos los datos el programa pone en marcha una serie de pasos en las terminales del controlador de velocidad a una velocidad estimada previamente cercana a la velocidad introducida por el usuario
5. El programa empieza a “escuchar” los pulsos del sensor de velocidad mediante el pin CCP, obteniendo el periodo del motor.
6. El programa realiza una operación simple para convertir el periodo en frecuencia.
7. De obtener una frecuencia menor o mayor en una cantidad predefinida el programa modificara los pulsos hacia el controlador de velocidad y regresara al paso 5
8. Una vez obtenido un dato aceptable el programa inicializara el un contador interno del microcontrolador, acumulando el tiempo que ha pasado en una variable.
9. Una vez que el tiempo acumulado en la variable llegue o supere la cantidad introducida por el usuario el programa detendrá el controlador de velocidad y mostrara un mensaje en la pantalla LCD.

El software usado para la simulación del circuito es Pic Basic por Melabs, en esta simulación se prueba la funcionalidad del diseño. Su diagrama se presenta en la figura 32.

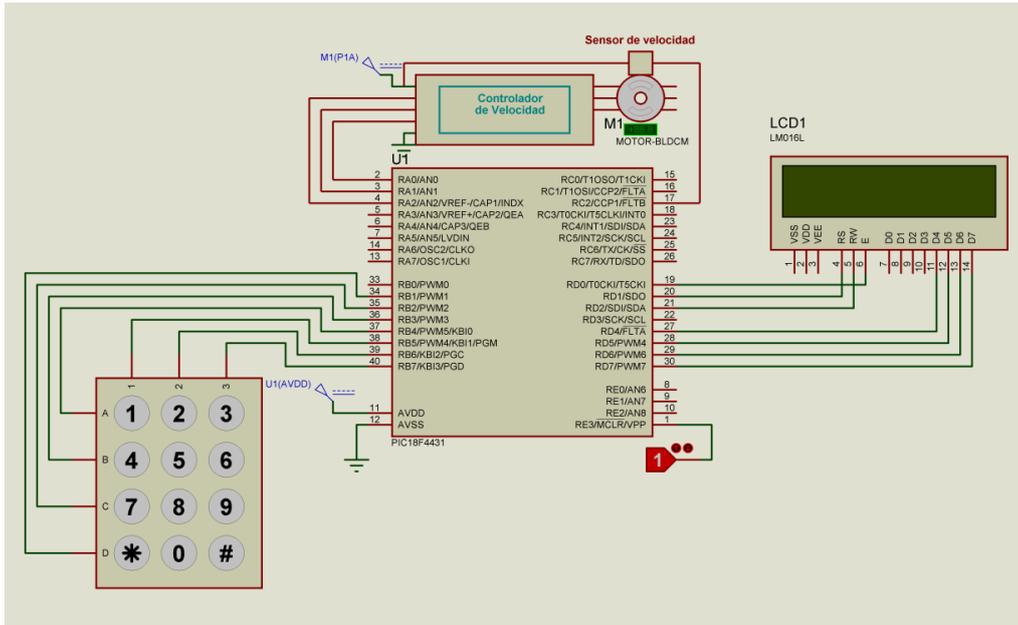


Figura 24. Diagrama del simulador del equipo de deposición por giro

4.2. ELABORACIÓN DEL EQUIPO DE DEPOSITACIÓN POR GIRO

Para la elaboración o ensamble final del equipo se usó la caja de una licuadora como coraza del circuito una olla de metal con tapadera para proteger el circuito figura 25 y dispositivo de los escurrimientos del material a depositar, tal como se muestra en la figura 26. Una vez terminado el circuito y su programación se ensambla dentro de la caja y se instala un teclado numérico en la parte externa de la caratula. La base que gira y sostendrá al vidrio donde se hará la depositación es de nylon acero natural, figura 29 y fue maquinada hasta lograr las dimensiones deseadas según el diseño, figura 28. Una vez que se termina de instalar programar y ensamblar todo el equipo figura 30, lo que procede es correrlo según la instrucción del funcionamiento de la sección 4.1.



Figura 25. Proceso de construcción del equipo deposición por giro. A la izquierda ensamble de depósito en caja de licuadora, a la derecha proceso de perforación del depósito.

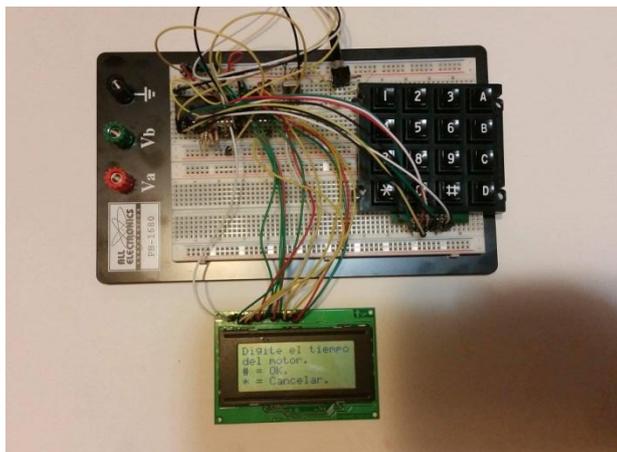


Figura 26. Prueba de circuito en protoboard



Figura 27. Nylon acero natural antes del maquinado

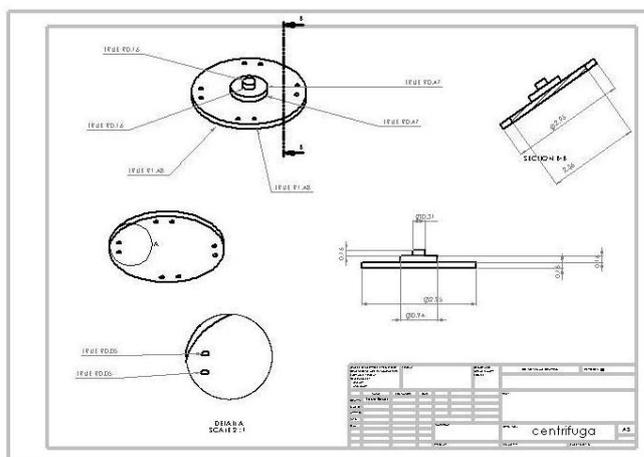


Figura 28. Dibujo en solid Works del diseño de base para Spin Coating, para su maquinado



Figura 29. Nylon acero natural después del maquinado



Figura 30. Equipo de equipo deposición por giro terminado

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

5.1 CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis presentamos los resultados obtenidos en la investigación del mejor método de síntesis de nano esferas de CdS, así como el desarrollo de la técnica y la caracterización de los resultados obtenidos.

Los efectos de las diferentes concentraciones, tiempo de exposición, temperaturas y equipos en el control del tamaño de los cristales.

Aun cuando los resultados de este trabajo de tesis son para el material CdS, el procedimiento propuesto en este trabajo puede ser utilizado para otros materiales o sistemas de materiales. Pero aún más importante, más allá de mejorar o desarrollar las técnicas existentes de síntesis existe la posibilidad de realizar un análisis práctico de enfriamiento óptico en materiales semiconductores que puede ser usado para explorar las siguientes generaciones de dispositivos, con este tipo de materiales.

5.2 TRABAJO FUTURO

Debido a que este trabajo de tesis se concentró en la síntesis de nanoestructuras de CdS y el desarrollo del equipo para deposición de películas con estas nanoestructuras, no se crecieron cristales de CdTe o CdSe, para la deposición de heteroestructuras de CdS/CdX de baja dimensión. Por lo que el trabajo futuro planteado con mayor importancia es el crecimiento de las estructuras que faltan, así como su deposición como películas delgadas, homogéneas, duras, adherentes y transparentes. Posteriormente, caracterizar las propiedades ópticas de los materiales y las películas mediante técnicas de espectrofotometría FTIR, UV-visible y Fotoluminiscencia (PL) para estudiar de manera teórico - práctica su capacidad para absorber fotones en diferentes espectros de emisión así como su capacidad práctica de enfriamiento óptico.

ANEXO

PROGRAMA DEL SPIN COTING

Lenguaje en Pic Basic por Melabs

```
#include <18LF45K22.h>
#device ADC=16
#FUSES NOWDT           //No Watch Dog Timer
#FUSES WDT128          //Watch Dog Timer uses 1:128 Postscale
#FUSES NOBROWNOUT     //No brownout reset
#FUSES NOLVP          //No low voltage prgming, B3(PIC16) or B5(PIC18) used for I/O
#FUSES NOXINST        //Extended set extension and Indexed Addressing mode disabled (Legacy mode)
#use delay(internal=4MHz)
#use pwm(CCP1,TIMER=2,FREQUENCY=500,DUTY=1)
#define LED PIN_A0
#define DELAY 5000
#include "lcd.c"
unsigned char key; //Variable global tecla
int status;
int a =0;
int b = 0;
int speed = 0;
```

```
// Programa Principal //////////////////////////////////////
void main()
{
set_pwm1_duty(0);
key=0x80;
lcd_init();
lcd_putc("Seleccione una  1) 7200  2) 5000");
lcd_gotoxy(1,2);
lcd_putc("velocidad");
lcd_gotoxy(17,2);
lcd_putc("3) 3500");

while (true)
{
if (input(PIN_B0)==1 && input(PIN_B1)==0 && input(PIN_B2)==0)
{
speed = 7200;
a = 1;
lcd_gotoxy(1,2);
lcd_putc("\f");
lcd_putc("Velocidad 1)7200");
lcd_gotoxy(1,2);
lcd_putc("Seleccione tiempo");
lcd_gotoxy(17,2);
lcd_putc("1) 60 sec 2) 120 sec");
delay_ms(2000);
while(true){
if (input(PIN_B0)==1 && input(PIN_B1)==0)
```

```

{
b = 60;
a = 1;
  lcd_putc("\f");
  lcd_putc("Velocidad 1)7200");
  lcd_gotoxy(1,2);
  lcd_putc("tiempo 1)60");
  lcd_gotoxy(17,2);
  lcd_putc("procediendo");
  delay_ms(2000);
  output_high(PIN_C3);
  output_high(LED);
  delay_ms(DELAY);
  output_low(LED);
}
  if (input(PIN_B0)==0 && input(PIN_B1)==1)
  {
b = 120;
a = 1;
  lcd_putc("\f");
  lcd_putc("Velocidad 1)7200");
  lcd_gotoxy(1,2);
  lcd_putc("tiempo 1)120");
  lcd_gotoxy(17,2);
  lcd_putc("procediendo");
  delay_ms(2000);
  set_pwm1_duty(90);
  output_high(LED);
  delay_ms(DELAY);
  output_low(LED);
}
}
}
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////

if (input(PIN_B0)==0 && input(PIN_B1)==1 && input(PIN_B2)==0)
{
speed = 5000;
a = 1;
  lcd_gotoxy(1,2);
  lcd_putc("\f");
  lcd_putc("Velocidad 1)5000");
  lcd_gotoxy(1,2);
  lcd_putc("Seleccione tiempo");
  lcd_gotoxy(17,2);
  lcd_putc("1) 60 sec 2) 120 sec");
  delay_ms(2000);
  while(true){
    if (input(PIN_B0)==1 && input(PIN_B1)==0)
    {
b = 60;

```

```

a = 1;
lcd_putc("\f");
lcd_putc("Velocidad 1)5000");
lcd_gotoxy(1,2);
lcd_putc("tiempo 1)60");
  lcd_gotoxy(17,2);
lcd_putc("procediendo");
  delay_ms(2000);
set_pwm1_duty(100);
output_high(LED);
  delay_ms(DELAY);
  output_low(LED);
}
  if (input(PIN_B0)==0 && input(PIN_B1)==1)
{
b = 120;
a = 1;
lcd_putc("\f");
lcd_putc("Velocidad 1)5000");
lcd_gotoxy(1,2);
lcd_putc("tiempo 1)120");
  lcd_gotoxy(17,2);
lcd_putc("procediendo");
  delay_ms(2000);
set_pwm1_duty(50);
output_high(LED);
  delay_ms(DELAY);
  output_low(LED);
}
}
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
if (input(PIN_B0)==0 && input(PIN_B1)==0 && input(PIN_B2)==1)
{
speed = 3500;
a = 1;
lcd_gotoxy(1,2);
lcd_putc("\f");
lcd_putc("Velocidad 1)3500");
lcd_gotoxy(1,2);
lcd_putc("Seleccione tiempo");
  lcd_gotoxy(17,2);
lcd_putc("1) 60 sec 2) 120 sec");
  while(true){
    if (input(PIN_B0)==1 && input(PIN_B1)==0)
    {
b = 60;
a = 1;
}
    if (input(PIN_B0)==0 && input(PIN_B1)==1)
    {
b = 120;

```


}
}

}
}

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sulfuro de cadmio, Producción, Reacciones, Estructura y propiedades físicas, Aplicaciones, Biológico http://centrodeartigos.com/articulos-utiles/article_123745.html Consultada el 11 de Mayo del 2014
- [2] Breakthrough laser cooling system could save space and energy <http://www.gizmag.com/m-laser-cooling-semiconductor/26222/> Consultada el 25 de abril del 2014
- [3] Latest discovery published in cover feature of top Science journal Nature <http://media.ntu.edu.sg/NewsReleases/Pages/newsdetail.aspx?news=f687081e-a303-404a-872f4e285a46f1b5> Publicada el 30 Enero 2013
- [4] Abdullah M.A. Al-Hussam, Salah Abdul-Jabbar Jassim, Synthesis, structure, and optical properties of CdS thin films nanoparticles prepared by chemical bath technique Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences (2012) 11, 27–31
- [5] Xiangdong ZHOU, Ziheng LI, Zhiyou LI, Shuang XU. Preparation and formation mechanism of CdS nano-films via chemical bath deposition E Higher Education Press and Springer-Verlag 2008 Front. Chem. China 2008, 3(1): 18–22 DOI 10.1007/s11458-008-0009-0
- [6] Be Xuan Hop, Ha Van Trinh, Khuc Quang Dat, Phung Quoc Bao Growth of CdS thin films by chemical bath deposition technique VNU Journal of Science, Mathematics - Physics 24 (2008) 119-123
- [7] A. I. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodríguez, Víctor Sosa y P. Quintana. Películas delgadas de CdS: Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de depósito. Superficies y Vacío 10, 15-19, Junio 2000 Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y de Vacío
- [8] Deposición en baño químico <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/2137/Capítulo2.pdf>
Consultada 19 Mayo 2014
- [9] P. Pringsheim, “Zwei Bemerkungen über den Unterschied von Lumineszenz und Temperaturstrahlung,” Zeitschrift Physik 57(11), 739–746 (1929).
- [10]. R. I. Epstein et al., “Observation of laser-induced fluorescent cooling of a solid,” Nature 377, 500–503 (1995).
- [11]. J. L. Clark and G. Rumbles, “Laser cooling in the condensed phase by frequency up-conversion,” Phys. Rev. Lett. 76(12), 2037–2040 (1996).
- [12]. C.W. Hoyt et al., “Observation of anti-Stokes fluorescence cooling in thulium-doped glass,” Phys. Rev. Lett. 85, 3600 (2000).

- [13] H. Gauck et al., "External radiative quantum efficiency of 96% from a GaAs/GaInP heterostructure," *Appl. Phys.* 64, 143 (1997).
- [14] Julio C. Tarín-Cordero, Rafael Villa-Angulo, José R. Villa-Angulo, and Carlos Villa-Angulo Low-dimensional CdS/CdSe y CdTe multiple-quantum well heterostructure for optical refrigeration *Journal of Nanophotonics* 093085-1 Vol. 9, 2015
- [15] Yilin Wang*^{1,2}, Rongfang Wang², Shengyan Liu², Kun Yang², Liya Zhou² and Huaimei Li² SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CdSe y CdTe QUANTUM DOTS BYONE-STEP METHOD *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* 2013, 27(3), 387-393. ISSN 1011-3924 DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/bcse.v27i3.7> , 2013
- [16] Li, X.-H., Li, J.-X., Li, G.-D., Liu, D.-P. and Chen, J.-S. (2007), Controlled Synthesis, Growth Mechanism, and Properties of Monodisperse CdS Colloidal Spheres. *Chem. Eur. J.*, 13: 8754–8761. doi: 10.1002/chem.200700754
- [17] M. L. Breen, J. T. Woodward, D. K. Schwartz, *Chem. Mater.* 1998, 10, 710–717.
- [18] A. Mihi, M. OcaÇa, H. MVguez, *Adv. Mater.* 2006, 18, 2244 – 2249.
- [19] P.P. Hankare , A.D. Jadhav b, V.M. Bhuse c, A.S. Khomanec, K.M. Garadkar Chemical deposition of thallium doped cadmium selenide thin films and their characterization *Materials Chemistry and Physics* 80 (2003) 102–107
- [20] Yi-Cheng Lee, Tsung-Jung Kuo, Chih-Jung Hsu, Ya-Wen Su, and Chia-Chun Chen Fabrication of 3D Macroporous Structures of II-VI an III-V Semiconductors Using Electrochemical Deposition, *Academia Sinica, Taipei* 116, 2002
- [21] Mohammad Reza Gaeeni, Marzieh Tohidian, and Mohammad Majles-Ara Green Synthesis of CdSe Colloidal Nanocrystals with Strong Gree Emission by the Sol–Gel Method
- [22] Elizabeth M. Boatman and George C. Lisensky A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals Lawrence University, Appleton, WI 54912 Egypt. *J. Sol.*, Vol. (27), No. (1), (2004) 11
- [23] Preparation and Characterization of CdSe Single Crystal A. Abd - El Mongy Physics department, Faculty of science, Helwan University, Cairo, Egypt
- [24] P.V. Brauna,b,c, P. Wiltziusa Macroporous materialelectrochemically grown photoni crystal, *Dhaka Univ. J. Sci.* 60(1): 137-140, 2012 (January)
- [25] R.I. Chowdhury¹, M.S. Islam¹, F. Sabeth¹, G. Mustafa¹, S.F.U. Farhad², D.K. Saha³, F.A. Chowdhury³, S. Hussain¹ and A.B.M.O. Islam¹Characterization of Electrodeposited Cadmium

Selenide Thin Films, BCSIR Laboratories Dhaka, Dhaka 1205, Bangladesh Atomic Energy Centre, Dhaka 1000, 2011

[26] G.Vijaya Prakash*, Rahul Singh, Ashwani Kumar, Rashmish K. Mishra Fabrication and characterisation of CdSe photonic structure from self-assembled templates Department of Physics, Indian Institute of Technology Delhi, New Delhi 110 016, India

[27] ¹ M.C. del Barrio, ¹ S.G. García, ² C.E. Mayer y ¹ D.R. Salinas Deposición a Subpotencial de Cd sobre Au(111) Estudio STM IN-SITU Revista Matéria, v. 9, n. 3, pp. 242 – 248, 2004