

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL.**



**UNIDAD QUERÉTARO**

**Obtención de películas delgadas de ZnS por la técnica baño  
químico y caracterización de sus propiedades**

Tesis que presenta

**Diego Osorio Rivera**

para obtener el Grado de

**Maestro en Ciencias**

en la Especialidad de

**Materiales**

Director de Tesis:

**Dr. Gerardo Torres Delgado**

Santiago de Querétaro, Qro.

(Diciembre 2014)

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICIÓN  
LIBROS**

CLASIF.. CA 00246  
ADQUIS.. CA-261-231  
FECHA: 22 Octubre 2011  
PROCED.. Dom: 2015  
\$

ID: 224320-2001

Enteramente dedicado a mi familia, a todos y cada uno de ellos, así como a los que se fueron u olvidamos en el camino.

*“La mayor rémora de la vida es la espera del mañana y la pérdida del día de hoy.”*

**Lucio Anneo Séneca**

## **Agradecimientos**

Agradezco a la Secretaria de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal por apoyar este trabajo, bajo el proyecto 258/2012.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo bajo el proyecto Fomix-Qro.199228

Agradezco también el apoyo brindado por el proyecto CEMIE-Sol PY-207450/25

Agradezco a CONACyT por el apoyo de beca otorgado como estudiante de maestría durante un periodo de 24 meses, de agosto de 2012 al mismo de 2014.

Al Dr. Gerardo Torres Delgado por su apoyo como director de tesis, así como a la Dra. Rebeca Castanedo Pérez por la contribución académico brindada.

A los sinodales de tesis, Dra. Rebeca Castanedo Pérez y al Dr. Orlando Zelaya por el interés y dedicación mostrada en el desarrollo y revisión de este trabajo de tesis.

A los auxiliares de laboratorio, la M. en C. Cyntia Zúñiga y al Dr. Joaquín Márquez M. por el apoyo técnico brindado.

A absolutamente todo el personal académico técnico y administrativo de CINVESTAV Qro, por lograr con su esfuerzo y entera convicción un centro de excelencia.

A CINVESTAV, por brindarme una educación digna y de excelente calidad.

## RESUMEN

La obtención de películas delgadas de ZnS, por la técnica de Baño Químico, partió de una metodología similar a la empleada en el depósito de películas de CdS preparadas previamente en el grupo de trabajo. Inicialmente se utilizó una razón molar S/Zn=2 con 1 hora de reacción, sustituyendo la fuente del ión metálico acetato de cadmio por la de acetato de zinc. Muy bajas velocidades de reacción fueron obtenidas siguiendo esta metodología. Posteriormente se varió la razón S/Zn de 2 hasta 10, donde para las más altas razones se presentó una pequeña cantidad de material depositado. En base a esto, se realizaron depósitos donde se elevó con respecto al procedimiento anterior la concentración de todos los reactivos en un factor 10 y se varió la concentración del agente complejante entre 1 y 3 M, manteniendo una razón constante, S/Zn=10. En estas condiciones se incrementó notablemente la tasa de depósito, sin embargo la adherencia al sustrato fue muy baja. Con el objetivo de mejorar la adherencia y considerando lo informado en la literatura, se empleó otra fuente del ión metálico de Zn, sulfato de zinc (ZnSO<sub>4</sub>). Películas con un espesor aproximado de 100 nm fueron obtenidas, sin embargo mediante Microscopía Electrónica de Barrido, éstas mostraron una gran cantidad de "pin holes". Una alternativa para disminuir la cantidad de pin holes fue incrementar el tiempo de depósito hasta 4 horas, utilizando concentraciones del agente complejante de 2 y 3M. Películas homogéneas con agregados grandes fueron obtenidas y sus respectivos difractogramas indican la presencia de material amorfo, con una ligera señal a  $2\theta=28.5$  aproximadamente, montada sobre el ruido, indicando la posible presencia de ZnS nanoparticulado. El tamaño de los agregados pudo ser disminuido cuando la fuente de azufre fue incorporada al baño de manera lenta durante el tiempo de la reacción. Las películas sin y con dosificación de S, fueron sometidas a tratamientos térmicos posteriores en atmósfera de nitrógeno, sin embargo los difractogramas no presentan cambios importantes. Las películas con espesores de 300 nm, presentan una transmisión mayor al 70% en la región UV-Vis. Espectroscopía de Energía Dispersiva muestra la presencia de una razón de S/Zn<1 para las películas sin tratamiento posterior y disminuye con el tratamiento en atmósfera controlada.

Cálculos termodinámicos basados en los mecanismos de reacción permiten concluir que para el depósito de películas de ZnS, con mejor estequiometría y posiblemente con mejor calidad cristalina, se requieren órdenes de magnitud mayor de S respecto al Zn.

## ABSTRACT

In order to obtain ZnS thin films by Chemical Bath technique, a similar procedure to that used in the work group, for CdS films, was studied. Initially we worked at a molar ratio  $S/Zn=2$  with 1 hour of reaction, replacing the source of the metal ion cadmium acetate by zinc acetate. Very low reaction rates were obtained following this methodology. After that, the  $S/Zn$  ratio was varied from 2 until 10, where at the highest ratios a small amount of material was deposited. On this base, deposits were made increasing the concentration of the reagents with a factor of 10 and varying the complexing agent concentration between 1 and 3M, keeping  $S/Zn=10$ . Under these conditions, the deposit ratio was notably increased; however the adherence on the substrate was poor.

For the better the adherence of the films on the substrate, and considering that reported in the literature, another metallic ion source of Zn was used, zinc sulfate ( $ZnSO_4$ ). Films with average thickness of 100 nm were obtained, however Scanning Electron Microscopy shows a great presence of pin holes. An alternative for decreasing the pin holes was to increase the deposit time until 4 hours, and using complexing agent concentrations of 2 and 3 M. Homogeneous films with great aggregate size were obtained and their respective diffraction patterns show the presence of amorphous material, with a light signal at  $2\theta = 28.5$ , mounted on the noise signal, pointing out the presence of ZnS nanoparticles. The aggregate size can be diminished when the S source was slowly incorporated in the bath during the reaction time. The films without and with dosification of S were subjected to thermal treatments post-deposit under nitrogen atmosphere, however important changes on diffraction patterns were not observed. These films with thickness of approximately 300 nm have an optical transmission higher than 70 % in the UV-Vis region. Dispersive Electron Spectroscopy shows a  $S/Zn < 1$  ratio for the films without thermal treatment post-deposit, which decrease more for the films with treatment in controlled atmosphere.

Thermodynamics calculation based in reaction mechanisms allow concluding for the deposition of ZnS films with better stoichiometry and crystalline quality, higher orders of magnitude than S are required with respect to Zn.

## Tabla de contenido

Capítulo 1 .....	14
Introducción.....	14
Capítulo 2 .....	17
Fundamentos de semiconductores.....	17
2.1 Propiedades de semiconductores.....	17
2.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos .....	22
2.2.1 Probabilidad de ocupación de estados permitidos.....	25
2.2.2 Huecos y electrones.....	27
2.2.3 Dinámica de huecos y electrones.....	27
2.2.4 Densidad de estados de energía permitidos.....	29
2.2.5 Densidad de huecos y electrones.....	29
2.3 Celdas solares y luz solar.....	31
2.3.1 Fuente física de la luz solar .....	31
2.3.2 La constante solar.....	32
2.3.3 Intensidad solar en superficie de la tierra .....	33
Capítulo 3 .....	35
Antecedentes de la técnica de crecimiento (CBQ) .....	35
3.1 Aplicaciones de CBQ.....	35
3.2 Principios de la técnica CBQ .....	36
3.3 Procesos de depósito de películas delgadas .....	37
3.4 Factores que influyen en el proceso de depósito .....	38
3.5 Aspectos químicos.....	39
3.5.1 Terminología básica.....	39
3.5.2 Producto de solubilidad .....	41
3.5.3 Complejación.....	43
3.6 Nucleación y crecimiento.....	44
3.6.1 Nucleación homogénea.....	44
3.6.2 Nucleación heterogénea.....	45
3.6.3 Crecimiento de cristales.....	45
Capítulo 4 .....	46

Principios de las técnicas de caracterización empleadas.....	46
4.1 Microscopia electrónica de barrido .....	46
4.1.2 Resolución y ecuación de Abbe.....	46
4.1.3 Interacción electrón-materia.....	48
4.1.4 Electrones secundarios .....	50
4.2 Espectroscopia de energía dispersiva SEM.....	51
4.2.1 Precisión y sensibilidad .....	51
4.2.2 Preparación de la muestra.....	51
4.2.3 Espectroscopia rayos X.....	52
4.2.4 Origen de rayos x característicos.....	53
4.2.5 Longitudes, energía e intensidad de las líneas de rayos X.....	55
4.2.6 Espectro continuo.....	56
4.3 Difracción de Rayos .....	58
4.3.1 Arreglo periódico de átomos.....	58
4.3.2 Celda primitiva .....	59
4.3.3 Sistema de índices para planos cristalinos.....	59
4.3.4 Ley de Bragg.....	61
4.4 Espectroscopia de absorción.....	63
4.4.1 Coeficiente de reflexión .....	65
4.4.2 Transmisión óptica .....	65
4.4.3 Absorción fundamental.....	67
4.4.4 Transiciones directas permitidas.....	67
4.5 Medición de resistividad eléctrica (Sistema de alta resistividad).....	69
Capítulo 5 .....	71
Desarrollo experimental.....	71
5.1.1 Variación de razón molar S/Zn, 2-10, a concentración fija de NH <sub>4</sub> OH.....	71
5.1.2 Variación de concentración de NH <sub>4</sub> OH 1-3 M para una razón molar fija S/Zn 1073	
5.1.3 Sustitución de Zn(O <sub>2</sub> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> •2(H <sub>2</sub> O) por ZnSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O variando el NH <sub>4</sub> OH de 1 a 3M a una razón molar S/Zn constante.....	74
5.1.4 Variación del tiempo de depósito de 1 a 4 hrs. para concentraciones 2 y 3 M de NH <sub>4</sub> OH y razón S/Zn= 10.....	75
5.1.5 Depósito a concentraciones 2 y 3 M de hidróxido de amonio a razón molar constante S/Zn=10 y dosificación de la fuente de azufre.....	76

5.2 Equipos usados para caracterización.....	77
Capítulo 6 .....	80
6.1 Resultados del experimento 1 .....	80
6.2 Resultados del experimento 2 .....	81
6.3 Resultados del experimento 3.....	83
6.4 Resultados del experimento 4.....	85
6.4.1 Medición de espesores (perfilometría).....	85
6.4.3 Difracción de rayos X.....	90
6.5 Resultados del experimento 5 .....	92
6.5.1 Medición de espesores (perfilometría),.....	93
6.5.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	95
6.5.3 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) .....	98
6.5.5 Espectrofotometría (UV-Vis).....	102
6.5.6 Resistividad eléctrica .....	103
Anexos .....	111

## Lista de figuras

**Figura 1.1** Fases cristalinas de sulfuro de zinc, a) Zinblenda, b) Wurzita

**Figura 2.1** Geometría usada para la medida de resistencia eléctrica

**Figura 2.2** (a) Formación de bandas de energía en función de la distancia entre átomos, (b) traslape de bandas de energía.

**Figura 2.3** (a) movimiento de electrones, (b) movimiento de hueco en dirección opuesta al electrón bajo la aplicación de un campo eléctrico cte. E.

**Figura 2.4** Esquema bidimensional del semiconductor silicio: a) intrínseco, b) tipo n y c) tipo p con sus respectivas impurezas

**Figura 2.5.** Comportamiento de la distribución de probabilidad Fermi-Dirac  $f(E)$  en función de la temperatura (T)

**Figura 2.6** Emisión solar atenuada por masa de iones negativos conocida como fotosfera.

**Figura 2.7** *Air mass*, define la intensidad de radiación solar en relación al valor máximo. Tomando en cuenta la distancia angular entre la fuente de emisión (sol) y la tierra.

**Figura 2.8** Espectro característico de emisión solar, con distintas bandas de absorción

**Figura 3.1** Mecanismos de depósito en CBQ. a) Ion-ion, (heterogéneo) b) clúster por clúster, (homogéneo) c) interacción de ambos mecanismos.

**Figura 4.1** Ilustración de resolución (a) Airy disk, (b) frentes de onda.

**Figura 4.2** Distintas señales generadas durante la interacción del haz de electrones con la muestra

**Figura 4.3** Influencia del voltaje de aceleración y número atómico del espécimen sobre el volumen de excitación primario. (a) Bajo número atómico, (b) alto número atómico

**Figura 4.4** Micrografías de  $\text{CaF}_2$ , las cuales fueron tomadas a distintos voltajes de aceleración (a) 1kV y (b) 20kV

**Figura 4.5** Desdoblamiento de subniveles atómicos para los primeros 4 niveles de energía

**Figura 4.6** Diagrama de niveles de energía para Ag mostrando las transiciones responsables de las líneas de emisión principales K y L.

**Figura 4.7** Energías de excitación de las primeras líneas en función del número atómico Z

**Figura 4.8** Intensidad de las líneas de emisión  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  en función de  $Z$  (número atómico).

**Figura 4.9** Estructura cristalina formada por la adición de la base a cada sitio de la red

**Figura 4.10** Para la identificación de plano se toman los recíprocos de los puntos donde el plano formado por  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  intercepta los ejes  $x$ ,  $y$ ,  $z$

**Figura 4.11** Planos cristalinos para una estructura cristalina cubica simple

**Figura 4.12** Representación gráfica de la difracción de rayos X sobre los planos cristalinos. (Ley de Bragg)

**Figura 4.13** Esquema de bandas parabólicas

**Figura 4.14** Medición de resistividad eléctrica en una película delgada de material isotrópico de espesor  $h$ , longitud  $L$  y ancho  $W$  con un campo eléctrico local  $E$  y voltaje de fuente  $V$ .

**Figura 5.1** Perfilometro mecánico marca DEKTAL II

**Figura 5.2** Espectrofotómetro marca Cary 5000 UV-Vis-NIR

**Figura 5.3** Sistema de alta resistividad eléctrica HEWLETT-PACKARD 4329A, 0-1000V

**Figura 5.4** Difractómetro marca RIGAKU.

**Figura 5.5** Microscopio electrónico de barrido (XL30 ESEM)

**Figura 6.1** Espesores de películas a) 2M  $\text{NH}_4\text{OH}$ , b) 3M  $\text{NH}_4\text{OH}$

**Figura 6.2** Pasos envueltos en la formación de  $\text{CdS}$  y  $\text{ZnS}$ . **a)** difusión de partículas de hidróxido coloidal en la superficie **b)** reacción de azufre (formado en solución o catalizado por el hidróxido en la superficie) intercambio de azufre e hidróxido **c)** esta reacción se extiende a la superficie y a la solución. **d)** eventualmente las partículas de  $\text{CdS}$  unirán entre sí para dar lugar a agregados. Por otro lado el inciso **e)** muestra la formación y precipitación de  $\text{ZnS}$ .

**Figura 6.3** Microfotografías SEM con amplificación 10K para depósitos de 1 a 4 hrs y concentración 2M de  $\text{NH}_4\text{OH}$

**Figura 6.4** Microfotografías SEM con amplificación 10K para depósitos de 1 a 3 hrs. y concentración 3M de  $\text{NH}_4\text{OH}$

**Figura 6.5** Difractogramas de películas 2M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con tiempo de depósito de 1-4 hrs.

- Figura 6.6** Difractogramas de películas 3M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con tiempo de depósito de 1-4 hrs.
- Figura 6.7** Espectros de transmisión óptica para películas de 1 a 4 hrs. a) 2M  $\text{NH}_4\text{OH}$  b) 3M  $\text{NH}_4\text{OH}$
- Figura 6.8** Variación de espesor en películas con dosificación, con y sin sinterizado
- Figura 6.9** Variación de espesor en películas sin dosificación con y sin sinterizado
- Figura 6.10** Microfotografías amplificación 5K, para películas con dosificación a 3 y 4 hrs. a concentración 2 y 3M de  $\text{NH}_4\text{OH}$
- Figura 6.11** Microfotografías amplificación 5K, para películas sin dosificación a 3 y 4 hrs. a concentración 2 y 3M de  $\text{NH}_4\text{OH}$
- Figura 6.12** Difractogramas de material dosificado con concentración 2 y 3 M para 3 y 4 hrs. de reacción.
- Figura 6.13** Difractogramas de películas sin dosificado con concentración 2 y 3 M para 3 y 4 hrs. de reacción.
- Figura. 6.14** Espectros de transmisión de películas sin dosificación a) sin sinterizado y b) con sinterizado
- Fig. 6.15** Calculo de gap en muestras sin dosificación a) sin sinterizado b) con sinterizado

## **Lista de tablas.**

**Tabla 3.1.** Constantes de solubilidad a 25°C para algunos compuestos, ente ellos algunos semiconductores.

**Tabla 5.1** Concentraciones iniciales de especies sin reaccionar y razones molares con respecto al zinc (experimento 1)

**Tabla 5.2** Concentraciones iniciales de especies sin reaccionar y razones molares con respecto al zinc (experimento 2)

**Tabla 6.1** EDS. Razón molar S/Zn de películas sin sinterizado con y sin dosificación.

**Tabla 6.2** EDS. Razón molar S/Zn de películas con sinterizado, con y sin dosificación.

**Tabla. 6.3.** Resistividad eléctrica películas a 4 horas de reacción, preparadas a concentración 2 y 3M de  $\text{NH}_4\text{OH}$

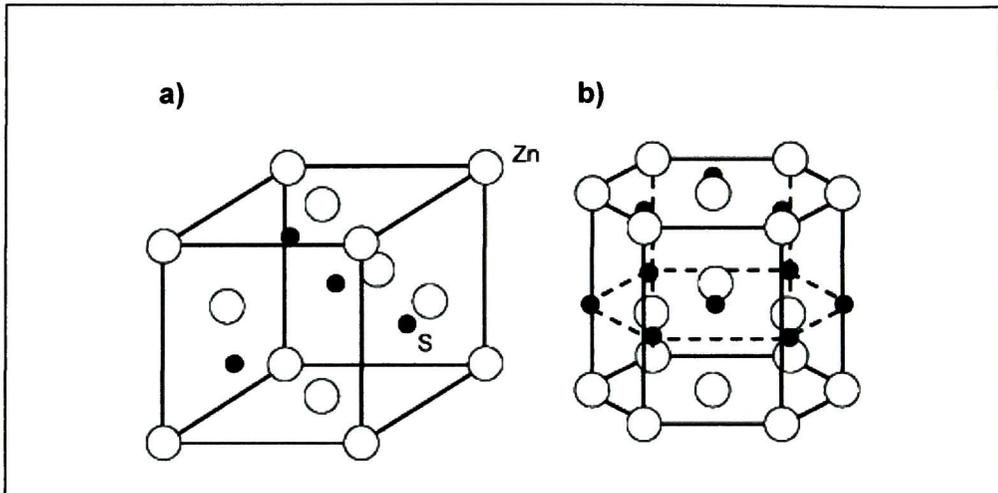
# Capítulo 1

## Introducción

El uso de combustibles fósiles como sustento energético a nivel global se ha vuelto una preocupación debido a los altos costes sociales y medioambientales que ello conlleva. En respuesta a las actuales necesidades energéticas se buscan fuentes sustentables y menos agresivas con el medio ambiente, lo cual representa un gran reto para el área de la investigación científica y de desarrollo tecnológico. Entre las principales alternativas se encuentra la energía eólica, solar térmica, solar fotovoltaica y biomasa.

Dentro del grupo de investigación CINVESTAV se estudian características de dispositivos fotovoltaicos de superestrato del tipo (vidrio/TCO/CdS/CdTe/Au<sub>contacto</sub>). El CdS es un material con ancho de banda prohibida de 2.4eV que funge como capa tipo N en la heterounión acoplada con CdTe. El ancho de banda prohibida del CdS limita la región del espectro de emisión solar que el dispositivo puede aprovechar, siendo esta una justificación por la cual se busca sustituir el CdS por ZnS.

El ZnS puede presentarse en fase Zinblenda (también conocida como esfalerita) y Wurzita. Ambas estructuras tienen características en común como lo son estequiometría Zn:S 1:1, coordinación para cada ion 4:4 con disposición espacial tetraédrica. El ZnS fcc tiene un parámetro de red de 5.41Å, posiciones atómicas para azufre 0, 0,0 y 1/4,1/4,1/4 para Zinc. La Zinblenda está basada en una estructura fcc de aniones, mientras que la Wurzita es derivada de un arreglo hcp (ver figura 1.1). En ambas estructuras los cationes ocupan uno de los dos tipos de huecos tetraédricos presentes. El ZnS es un compuesto semiconductor II-VI tipo n con un ancho de banda prohibida a temperatura ambiente de 3.77eV para la fase Wurzita y 3.68eV para Zinblenda. [1]



**Figura. 1.1** Fases cristalinas de sulfuro de zinc, a) Zincblenda, b) Wurzita

La fase cúbica es estable a bajas temperaturas, mientras que la fase Wurzita puede ser formada en bulk a temperaturas mayores a los 1020°C. Varios autores reportan transición de fase Zincblenda a Wurzita por medio de sinterizado. Han encontrado que al tener partículas del orden de 2 nm es posible la transición de fase cúbica a hexagonal a temperaturas de 400°C, alcanzando hasta un 28% de conversión de Zincblenda a Wurzita. [2]

Existen trabajos reportados entorno al crecimiento de películas delgadas de ZnS mediante diversas técnicas, entre las cuales se encuentra:

- radio frequency (RF) magnetron sputtering [3]
- chemical vapor deposition (CVD) [4]
- solvothermal [5]
- chemical bath deposition [6]

La calidad del material obtenido mediante procesos físicos como lo es el depósito por erosión catódica suele ser de calidad relativamente superior al obtenido por procesos químicos, con la desventaja que las técnicas físicas presentan elevados

costos en implementación de equipo, insumos, así como los requerimientos energéticos que la técnica demanda, es por ello que las técnicas químicas suelen ser una alternativa viable para la producción de películas delgadas, esto sin tomar en cuenta que el campo de semiconductores depositados por CBQ han sido poco explorados.

## Capítulo 2

### Fundamentos de semiconductores.

#### 2.1 Propiedades de semiconductores

Los sólidos han sido clasificados en tres principales grupos, dieléctricos, semiconductores y metales, los cuales se diferencian entre sí principalmente por sus propiedades eléctricas

A temperatura ambiente, los dieléctricos constituyen el grupo de resistividad eléctrica mayor ( $10^{14}$  -  $10^{22}$  Ohm-cm) y, por tanto su capacidad para conducir electricidad es muy baja. Los metales, por el contrario, poseen una resistividad baja ( $10^{-6}$  -  $10^{-4}$ ) lo que los hace excelentes conductores.

Entre estos dos grupos se hallan los semiconductores cuyo valor de resistividad se encuentra entre  $10^{-2}$  a  $10^9$  ohmios-cm, lo cual les confiere propiedades de mucho interés que permite gran número de aplicaciones tecnológicas. La historia de los semiconductores se remonta por lo menos a un siglo atrás. Pero es sólo a partir de 1948, fecha de aparición del transistor (importante y conocido dispositivo electrónico semiconductor), cuando se inicia un acelerado desarrollo de la investigación de las propiedades físicas de los sólidos en general y de los semiconductores en particular.

Es posible que fuese M. Faraday quien, en 1833, hizo la primera observación de importancia acerca de lo que más tarde se conocería como semiconductores. Faraday observó que la resistividad eléctrica del sulfato de plata disminuye con el aumento de temperatura. Este comportamiento es una de las características que diferencian a los semiconductores de los metales. En éstos últimos, la resistividad aumenta con la temperatura. En 1873, W. Smith observó otra importante propiedad de los semiconductores: el fenómeno denominado fotoconductividad, el cual consiste en la disminución de la resistencia eléctrica bajo la influencia de luz. Sin embargo fue hasta los años 30's cuando se aplicó esta propiedad a la fabricación de las primeras celdas fotoeléctricas semiconductoras. A principios de siglo basándose en la demostración de la existencia de ondas electromagnéticas,

hecha por H. Hertz en 1888, se empiezan a utilizar los semiconductores para detectar ondas de radio.

Sin embargo, el verdadero progreso en la comprensión de los fenómenos eléctricos inherentes a los semiconductores se ha producido en los últimos 20 años, cuando las necesidades del desarrollo de nuevos exigieron el perfeccionamiento de la técnica de obtención de monocristales semiconductores en la forma más pura y perfecta posible. De este modo, los monocristales han permitido estudiar las propiedades físicas de los semiconductores en función de sus imperfecciones, ya que, en el laboratorio, es posible introducir en ellos, de manera controlada, distintas impurezas e imperfecciones que influyen notablemente sobre estas propiedades.

En los años de 50's se intensificó la investigación de las propiedades eléctricas, térmicas, magnéticas y ópticas de los semiconductores al mismo tiempo con la ayuda de conceptos cuánticos en sólidos se logró describir en gran detalle la estructura electrónica de los semiconductores. Por el lado práctico, se establecieron las bases para el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos tales como láseres, detectores de rayos X y otros. Por lo anterior, el estudio de los semiconductores ofrece al mismo tiempo un fructífero campo de investigación, tanto para las personas con inclinaciones teóricas como experimentales, en el sentido de investigación "pura", así como a los interesados en física aplicada.

Tomemos un sólido cualquiera (cobre, silicio, hierro, etc.) a cuyos extremos se conecta una batería eléctrica que produce, a lo largo del circuito, una corriente  $I$  con una magnitud de:

$$I = \frac{V}{R} \quad \text{Ec. 1.}$$

donde  $V$  es el voltaje de la batería y  $R$  la resistencia del sólido. La sustitución de un sólido por otro, manteniendo el voltaje  $V$  constante, producirá una corriente  $I$  distinta, debido a que la resistencia eléctrica es proporcional a la resistividad eléctrica y por tanto varía de un sólido a otro, de acuerdo con la expresión



campo eléctrico aplicado. Las unidades de movilidad se expresan en  $\text{cm}^2/\text{voltio-segundo}$ . El campo eléctrico  $F$  se define a su vez por:

$$F = \frac{V}{L} \quad \text{Ec. 4}$$

Combínense ahora las ecuaciones 1, 2, 3 y 4 véase el resultado:

$$\vec{J} = \frac{\vec{I}}{A} = ne\mu\vec{F} \quad \text{Ec. 5}$$

La ecuación 5 nos dice que en los sólidos la densidad de corriente es proporcional a la concentración de electrones  $n$  y que cuando la resistividad es más alta, menor es el número de electrones que participan en la conductividad. Por tanto, tenemos, en orden descendente, que:

$$n(\text{metales}) > n(\text{semiconductores}) > n(\text{dieléctricos}).$$

Entre los metales y los semiconductores hay otra diferencia muy importante. En los metales,  $n$  no varía apreciablemente con los cambios de temperatura, mientras que en los semiconductores el número de electrones se incrementa exponencialmente al aumentar la temperatura.

A consecuencia de la aplicación de la mecánica cuántica durante los últimos 40 años, se logró establecer las diferencias ya descritas en las estructuras electrónicas de los sólidos. Para comprender su aporte conviene empezar por lo que ella establece respecto a electrones en átomos aislados.

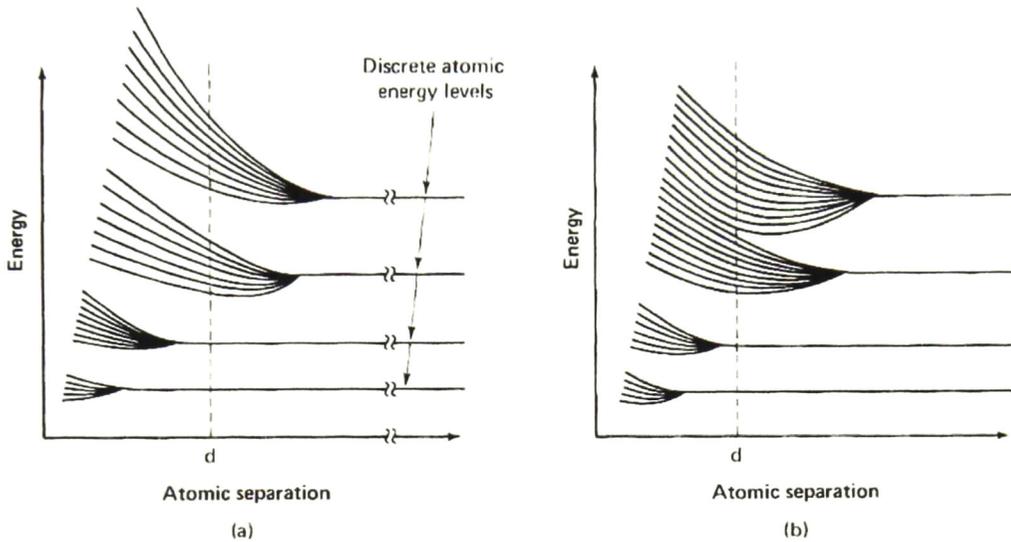
Las reglas de la mecánica cuántica han conducido a la bien verificada cuantificación de los niveles de energía, y a la determinación de las energías que deben poseer los electrones de un átomo cualquiera. Cada elemento, de acuerdo con su carga nuclear y con el número de electrones, posee un esquema característico de niveles de energía. Pero, además de estas energías permitidas, hay que considerar también el número de electrones que deben ocupar cada nivel. Esta distribución se rige por otra regla, según la cual, aun en condición de

equilibrio, no todos los electrones deben ocupar un mismo nivel. Tomemos como ejemplo el átomo del litio, que tiene tres electrones. A dos de ellos les corresponde el nivel de energía menor, pero el tercero debe ocupar el siguiente nivel.

La densidad de los niveles permitidos aumenta con la energía hasta un punto en que se funden formando un "continuo" de niveles. Los electrones que poseen suficiente energía para ascender a esta región se separan físicamente del átomo dejándolo con una carga positiva. Cualquier proceso que permita a un electrón ganar suficiente energía para poder alcanzar la región del "continuo" produce la ionización del átomo.

El concepto de niveles de energía se aplica también a moléculas y a sólidos, pero con ciertos refinamientos. Consideremos, por ejemplo, una molécula que consiste de dos átomos idénticos. En este caso los niveles electrónicos de cada átomo se desdoblan dando lugar a dos niveles, cada uno con una energía algo diferente del nivel atómico original. Este resultado indica que en un conjunto de átomos se originan nuevos niveles de energía. Si tomamos un grupo de  $N$  átomos idénticos, encontraremos que cada nivel de energía original se convierte en  $N$  niveles (ver figura 2.2). En agrupaciones atómicas grandes, correspondientes a sólidos, el número de niveles  $N$  es tan elevado que forma una banda de energía. El ancho de estas bandas varía de acuerdo con el nivel atómico original. Los electrones en los niveles de energía menores tienen poca extensión orbital y, por consiguiente, no se superponen en presencia de muchos átomos. En los sólidos, estos niveles conservan su identidad formando bandas de anchura insignificante, mientras que los niveles más energéticos forman bandas más anchas. El ancho de la banda no depende del número de átomos  $N$ , y las separaciones entre los niveles individuales en la banda se disminuyen cuando  $N$  aumenta. En un caso típico de  $N=10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup> que forman una banda de 10 electrón-voltios (eV) de ancho, las separaciones entre los niveles de energía son del orden de  $10^{-21}$  eV, cantidad insignificante en comparación con separaciones del orden de varios electronvoltios entre niveles atómicos, o con la energía térmica correspondiente a 300K igual a

0.025 eV. Debe destacarse que el concepto de bandas de energía se aplica principalmente a estructuras periódicas. [7]



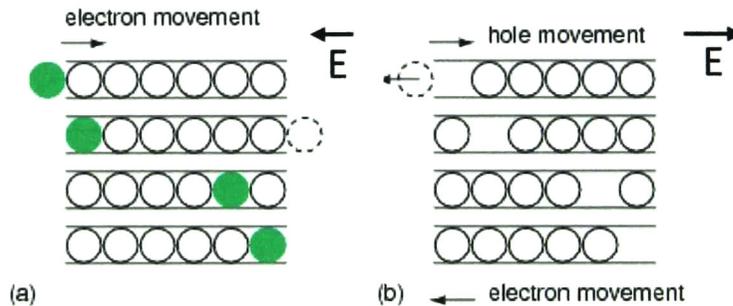
**Figura 2.2** (a) Formación de bandas de energía en función de la distancia entre átomos, (b) traslape de bandas de energía.

## 2.2 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

En caso de carecer de impurezas o agitación térmica, un cristal semiconductor no conduce electricidad debido a que sus electrones, los de las capas completas y los que participan en los enlaces están localizados alrededor de sus propios átomos. Esto ocurre en los llamados semiconductores intrínsecos (cristales extremadamente puros) en condiciones de temperatura cercana al cero absoluto. Con el aumento de temperatura se rompen los enlaces y se liberan cierto número de electrones que pueden moverse en el campo eléctrico aplicado y producen un cierto grado de conductividad eléctrica definida por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad \text{Ec. 6}$$

El electrón que se libera de un enlace covalente deja un estado vacío, llamado hueco, el cual a su vez puede ser ocupado por un electrón vecino. Dicho de otro modo, equivale al desplazamiento del hueco en sentido contrario al electrón (ver figura 2.3). De esta manera, en presencia de  $n$  electrones de conducción por  $\text{cm}^3$  hay también cierto número de huecos en igual proporción.



**Figura 2.3** (a) movimiento de electrones, (b) movimiento de hueco en dirección opuesta al electrón bajo la aplicación de un campo eléctrico cte.  $E$  indicado en la figura.

La conductividad total será:

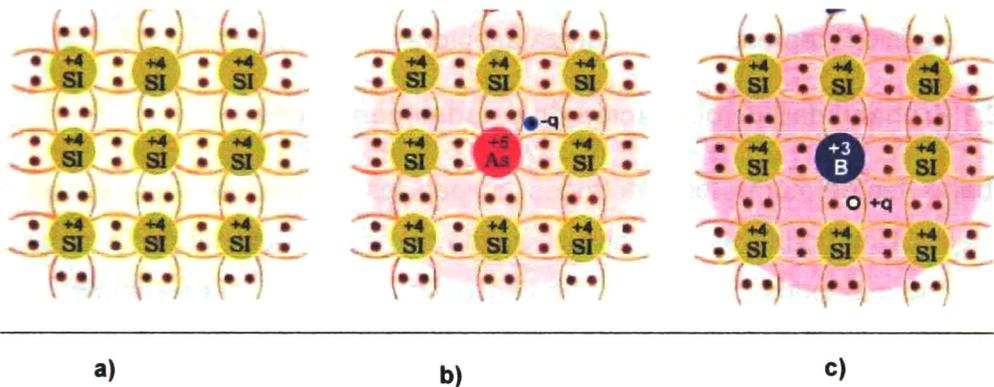
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne(\mu_h + \mu_e) \quad \text{Ec. 7}$$

donde  $\mu_h$  y  $\mu_e$  representan respectivamente la movilidad de los huecos y electrones, que por lo general no son iguales. La densidad de la corriente eléctrica  $\vec{J}$  en un campo aplicado  $\vec{F}$  se compone de igual número de cargas negativas y positivas:

$$\vec{J} = ne(\mu_h + \mu_e)\vec{F} \quad \text{Ec. 8}$$

Como  $n$  depende de la temperatura, se deduce que la conductividad eléctrica y la corriente aumentan proporcionalmente con la temperatura. Pasemos ahora a describir la conductividad de aquellos semiconductores cuyas propiedades físicas dependen de la presencia de impurezas y por ello se denominan extrínsecos. Para obtener semiconductores de este tipo se introduce en un cristal cierto número de impurezas, cuyos átomos tengan una concentración mucho menor que la del constituyente básico. Por ejemplo, se toma un cristal de silicio (peso atómico 28 y

densidad 2,4 g/cm<sup>3</sup>) cuya concentración es de  $5 \times 10^{22}$  átomos de silicio/cm<sup>3</sup> y se le agregan impurezas del orden de  $10^{14}$  a  $10^{17}$  átomos/cm<sup>3</sup>. Las impurezas de uso más frecuente provienen de los grupos V (P, As, Sb, Si) o III (Al, Ga, In) de la Tabla Periódica (los semiconductores de silicio y germanio pertenecen al grupo IV). Al introducir en un cristal un átomo de un elemento de la columna V, llamado donador, en una posición en que sustituya a un átomo de silicio, se produce un electrón adicional debido a que la estructura electrónica de las capas externas del donador es  $3s^23p^3$ . Esto permite el aporte de cuatro electrones para satisfacer los enlaces covalentes, dejando un quinto libre (ver figura 2.4)



**Figura 2.4** Esquema bidimensional del semiconductor silicio: a) intrínseco, b) tipo n y c) tipo p con sus respectivas impurezas

El electrón libre tiene una energía de ionización muy baja, y a temperatura del helio líquido (4,2K) permanece en órbita alrededor de su átomo. A temperaturas más elevadas se ioniza y contribuye a la conductividad eléctrica, dejando atrás el ion positivo del donador. La introducción de impurezas del grupo V en un cristal da como resultado un *semiconductor extrínseco tipo n*. Es evidente que la conductividad eléctrica de un semiconductor tipo n es en general superior a la conductividad del semiconductor intrínseco. Por otra parte, la conductividad iónica es insignificante ya que la mayoría de los donadores tienen una movilidad muy baja.

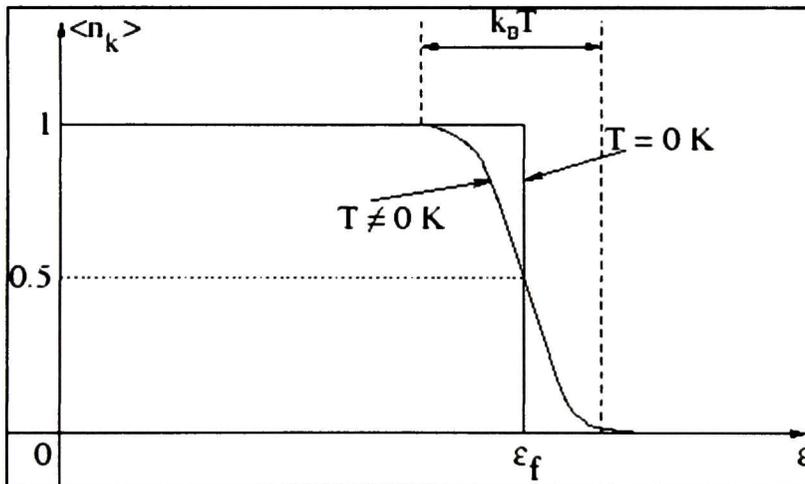
En el Esquema bidimensional de la red cristalina de silicio. As representa una impureza donadora de arsénico. Si en lugar de un elemento de la columna V introduce uno de la columna III, la situación será algo diferente. Un átomo de esta columna tiene sus electrones externos en los estados  $3s^23p^1$ . Estos tres electrones no llegan a completar los cuatro enlaces con los átomos vecinos, requiriéndose la captura de un electrón adicional que deja entonces una carga negativo. Al moverse los huecos producen una conductividad eléctrica adicional parecida a la señalada en el caso del semiconductor intrínseco. Este semiconductor es llamado tipo p y los átomos de impurezas causantes de la conducción por huecos se llaman aceptores. En el esquema bidimensional de la red de silicio B representa una pureza aceptora de boro ver figura 2.4.

### 2.2.1 Probabilidad de ocupación de estados permitidos

A bajas temperaturas los electrones ocupan los niveles de energía más bajos posibles. Uno podría esperar que el estado de equilibrio de un cristal debiera ser uno en el que todos los electrones se encontraran en el nivel de energía más bajo permitido, sin embargo este no es el caso. Un teorema físico fundamental, el *principio de exclusión de Pauli* implica que cada nivel permitido de energía podrá ser ocupado por un máximo de dos electrones cada uno con spin opuesto. Esto significa que a bajas temperaturas todos los estados disponibles en el cristal por debajo de un cierto nivel de energía serán ocupados por dos electrones. Este nivel es conocido como el nivel de fermi ( $E_f$ ). Conforme la temperatura incrementa algunos electrones ganan un exceso de energía. La probabilidad de ocupación de un estado electrónico permitido de cualquier energía  $E$  puede ser calculada mediante consideraciones estadísticas. El resultado es la distribución de probabilidad de *Fermi-Dirac*

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_f)/KT}} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde  $K$  es conocida como constante de Boltzmann y  $T$  es temperatura absoluta. Esta función es graficada en la figura 2.5. Cerca del cero absoluto  $f(E)$  es prácticamente uno para energías por debajo del nivel de Fermi y cero para toda energía por arriba del nivel de Fermi-Dirac. Conforme la temperatura se incrementa la distribución se dispersa con estados de energía más altos que  $E_f$  teniendo una probabilidad finita de ocupación, y estado por debajo de  $E_f$  tienen cierta probabilidad de estar desocupados. Con esto ahora es posible describir diferencias entre metales, aislantes y semiconductores en términos de estructura de bandas electrónicas. Los metales tienen una estructura electrónica tal que  $E_f$  se encuentra en cierta posición que permite un traslape de las bandas de conducción y valencia. Los aislantes tienen una banda de valencia totalmente ocupada por electrones y una gran brecha de energía prohibida mientras que un semiconductor es prácticamente un aislante con una pequeña brecha de energía prohibida, a bajas temperaturas no conduce y a altas temperaturas la probabilidad de Fermi-Dirac se dispersa para dar lugar a huecos en la banda de valencia y electrones en la banda de conducción.



**Figura. 2.5.** Comportamiento de la distribución de probabilidad Fermi-Dirac  $f(E)$  en función de la temperatura ( $T$ )

### 2.2.2 Huecos y electrones

Una buena analogía para racionalizar el flujo de corriente en un semiconductor es idealizar un estacionamiento vehicular de dos niveles. Considere el caso donde el nivel inferior del estacionamiento está completamente lleno con autos, y el nivel superior completamente vacío. Por lo tanto no existe vacío el cual permita a los autos desplazarse. Pero si uno de los autos es movido desde el nivel inferior al superior, el auto en el nivel superior está libre para moverse. Similarmente en un cristal es más fácil pensar en términos de movimiento de estados vacantes en la banda de valencia. En algunas situaciones el movimiento correcto de la vacancia puede ser predicho si se le considera como una partícula física con carga positiva comúnmente llamada hueco. Por lo tanto el flujo de corriente en un semiconductor puede ser considerado como la suma de electrones en movimiento en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia.

### 2.2.3 Dinámica de huecos y electrones

El movimiento de los huecos y electrones en un semiconductor responde de manera similar a partículas perturbadas por distintas fuerzas en el espacio libre. Dichas fuerzas que actúan sobre los electrones son siempre el resultado de las fuerzas periódicas de los átomos que constituyen el cristal. Por lo tanto los resultados calculados en mecánica cuántica indican que la mayoría de los conceptos desarrollados para partículas en el espacio libre pueden ser aplicados para huecos y electrones en semiconductores. Por ejemplo, en el caso de electrones ocupando el nivel de la banda de conducción la ley de Newton vendría dada de la siguiente manera

$$F = m_e^* a = \frac{dp}{dt} \quad \text{Ec. 10}$$

Donde  $F$  es la fuerza aplicada y  $m_e^*$  "la masa efectiva" del electrón la cual incorpora el efecto de las fuerzas periódicas de los átomos en el cristal,  $p$  es conocido como el momento cristalino el cual es análogo al momento en el espacio

libre. Para un electrón, el momento y la energía están relacionados de la siguiente manera

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad \text{Ec. 11}$$

Para portadores en semiconductores la situación puede ser más compleja. En algunos semiconductores se cumple que para electrones en la banda de conducción cerca del mínimo  $E_c$  en esta banda:

$$E - E_c = \frac{p^2}{2m_e^*} \quad \text{Ec. 12}$$

De igual manera se cumple que para electrones cerca de máximo de energía  $E_v$  en la banda de valencia:

$$E_v - E = \frac{p^2}{2m_h^*} \quad \text{Ec. 13}$$

Ciertos semiconductores son conocidos como semiconductores de *band gap* directo y el más importante tecnológicamente hablando es el compuesto semiconductor GaAs. En otros semiconductores el mínimo de la banda de conducción puede ser un valor finito del momento cristalino, obedeciendo la siguiente relación:

$$E - E_c = \frac{(p - p_0)^2}{2m_e^*} \quad \text{Ec. 14}$$

La banda de valencia exhibe una relación parecida:

$$E_v - E = \frac{(p - p'_0)^2}{2m_h^*} \quad \text{Ec. 15}$$

Si  $p_0 = p'_0$  el semiconductor tiene un *band gap* directo. Por lo tanto si  $p_0 \neq p'_0$  presenta *band gap* indirecto.

### 2.2.4 Densidad de estados de energía permitidos

El número de estados permitidos de energía por unidad de volumen en un semiconductor es obviamente cero para energías correspondientes a bandas prohibidas, y distinto de cero para bandas permitidas de energía. La cuestión es cómo los estados de energía para electrones están distribuidos en las bandas de energía. Mediante la solución a la ecuación de Schrödinger y un apropiado manejo se llega a que la expresión para la densidad de estados en función de la energía y está dada por:

$$N(E) = \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{*3/2}}{h^3} (E - E_c)^{1/2} \quad \text{Ec. 16}$$

### 2.2.5 Densidad de huecos y electrones

Conociendo la densidad de estados permitidos y la probabilidad de ocupación de estos estados, es ahora posible calcular la distribución energética de huecos y electrones. Recurriendo a la naturaleza de la función de distribución de Fermi-Dirac, la mayoría de los electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia están confinados cerca de los bordes de dicha banda. El número total de ellos en la banda de conducción por unidad de volumen de cristal  $n$  está dada por:

$$n = \int_{E_c}^{E_{c \text{ max.}}} f(E)N(E)dE \quad \text{Ec. 17}$$

Si partimos del hecho que  $E_c$  es mucho más grande que  $E_f$ ,  $f(E)$  para la banda de conducción entonces la función de distribución de probabilidad se reduce a:

$$f(E) \approx e^{-\frac{E-E_F}{KT}} \quad \text{Ec. 18}$$

Y el límite superior  $E_{c \text{ máx.}}$  puede ser reemplazado por un término infinito con un muy pequeño error, por lo que queda expresado de la siguiente manera:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \frac{8\sqrt{2}\pi m_e^{*3/2}}{h^3} (E - E_c)^{1/2} e^{(E_F - E)/KT} dE \quad Ec. 19$$

Reacomodando y haciendo un cambio de variable  $x = (E - E_c)/kT$

$$n = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} (m_e^*KT)^{3/2} e^{(E_F - E_c)/KT} \int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx \quad Ec. 20$$

Esta expresión se ajusta a la función gamma con un resultado  $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$

$$n = 2 \left( \frac{2\pi m_e^*KT}{h^2} \right)^{3/2} e^{(E_F - E_c)/KT}$$

$$n = N_c e^{(E_F - E_c)/KT} \quad Ec. 21$$

Donde  $N_c$  es constante a cierta temperatura  $T$  dada, y es conocida como *densidad efectiva de estados en la banda de conducción*, similarmente y de manera análoga la expresión para la densidad efectiva de huecos en la banda de valencia por unidad de volumen de cristal está dada por:

$$p = N_v e^{(E_v - E_F)/KT} \quad Ec. 22$$

Para el caso idealizado de un semiconductor puro y sin superficies,  $n$  es igual a  $p$  debido a que cada electrón en la banda de conducción ha generado un hueco en la banda de valencia. Por lo tanto,

$$n = p = n_i$$

$$np = n_i^2 = N_c N_v e^{-E_g/kT} \quad Ec. 23$$

$$N_v e^{\frac{E_v - E_F}{kT}} = N_c e^{\frac{E_F - E_c}{kT}}$$

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{N_V}{N_C} \right) \quad \text{Ec.24}$$

Por lo tanto el nivel de fermi en un semiconductor puro se encuentra justo a la mitad del gap, y su desplazamiento será dependiente de la variación relativa entre las densidades efectivas de estados en la banda de conducción y banda de valencia.

### **2.3 Celdas solares y luz solar**

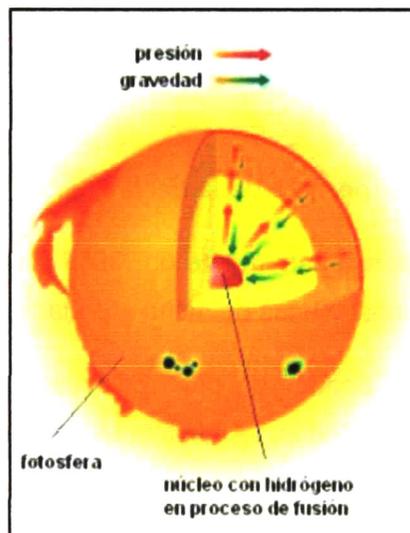
Las celdas solares operan convirtiendo la luz solar directamente a electricidad usando las propiedades eléctricas de una clase de material conocido como semiconductor. Las celdas solares dependen del efecto fotovoltaico para su operación, este efecto fue reportado inicialmente en 1839 por Becquerel, quien observo una dependencia luz-voltaje entre electrodos inmersos en un electrolito. Esto fue observado en un sistema totalmente de estado sólido en 1876 para el caso del selenio. No fue hasta 1954 que se reporte el actualmente usado sistema de silicio. Este dispositivo presento un mayor desarrollo porque fue la primera estructura fotovoltaica que convertía luz en electricidad con eficiencias razonables.

En los 60's el diseño de celdas para uso espacial fue optimizado, los 70's fueron un periodo de innovación en celdas de silicio con un considerable incremento de eficiencia con lo cual se ampliaron los sectores de aplicación permitiendo aplicaciones terrestres

#### **2.3.1 Fuente física de la luz solar**

La energía radiante de la luz solar es vital para la vida sobre nuestro planeta. Determina la temperatura superficial de la tierra y suministra virtualmente toda la energía para todo proceso natural en la atmosfera y la superficie. El sol es esencialmente una esfera de gas calentada por una reacción de fusión nuclear en su centro. Los cuerpos calientes emiten radiación electromagnética con una longitud de onda o distribución espectral determinada por la temperatura de dicho

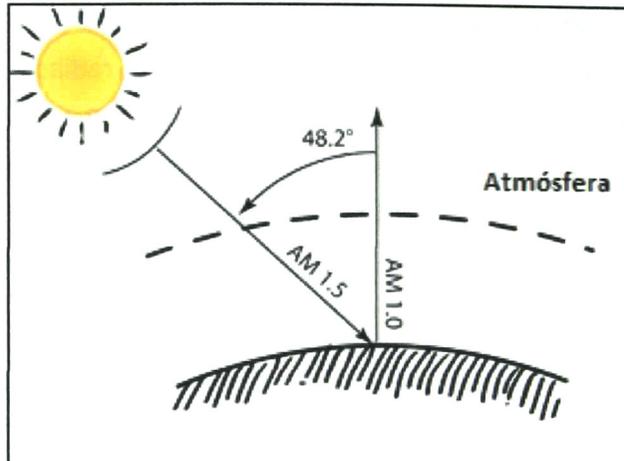
cuerpo. Para un absorbente perfecto o también llamado cuerpo negro la distribución espectral está gobernada por la ley de radiación de Plank. La temperatura cerca del núcleo del sol está estimada alrededor de los 20,000,000K, sin embargo esto no determina las características de emisión de radiación electromagnética. La temperatura en la superficie del sol es de aproximadamente 5000K debido a que la mayor parte de la intensa radiación interna es absorbida por una capa de iones negativos cerca de la superficie. (ver figura 2.6)



**Figura 2.6** Emisión solar atenuada por masa de iones negativos conocida como fotosfera.

### 2.3.2 La constante solar.

La energía radiante por unidad de área en la atmósfera terrestre es perpendicular a la dirección de la superficie del sol, donde la distancia media entre el sol y la tierra es prácticamente constante, esta intensidad de radiación es referida como *constante solar* o, alternativamente, *air mass zero (AMO) radiation* ). El presente valor aceptado de la constante de energía fotovoltaica es  $1.353 \text{ kW/m}^2$ . ( ver figura 2.7).



**Figura 2.7** Air mass, define la intensidad de radiación solar en relación al valor máximo. Tomando en cuenta la distancia angular entre la fuente de emisión (sol) y la tierra.

### 2.3.3 Intensidad solar en superficie de la tierra

La luz solar es atenuada aproximadamente un 30% durante su paso a través de la atmosfera terrestre; algunas causas de dicha atenuación son las siguientes:

1. Scattering Rayleigh o Scattering por moléculas en la atmosfera, este mecanismo atenúa la luz a todas las longitudes de onda pero es más eficaz a longitudes de onda corta.
2. Scattering por aerosoles y partículas de polvo.
3. Absorción por la atmosfera y sus gases constituyentes, oxígeno, ozono, vapor de agua y dióxido de carbono.

Un típico espectro de distribución de la luz solar en la superficie solar es mostrado en la figura 2.8 el cual indica las bandas de absorción asociadas con absorción molecular. El grado de atenuación es altamente variable, sin embargo el parámetro más importante para determinar la energía incidente total bajo condiciones limpias es la longitud del camino que recorre la luz a través de la atmosfera. Dicha trayectoria es más corta cuando el sol está en el centro de la bóveda celeste. La relación de cualquier longitud de trayectoria con este valor mínimo es conocida como *optical air mass*. [8]

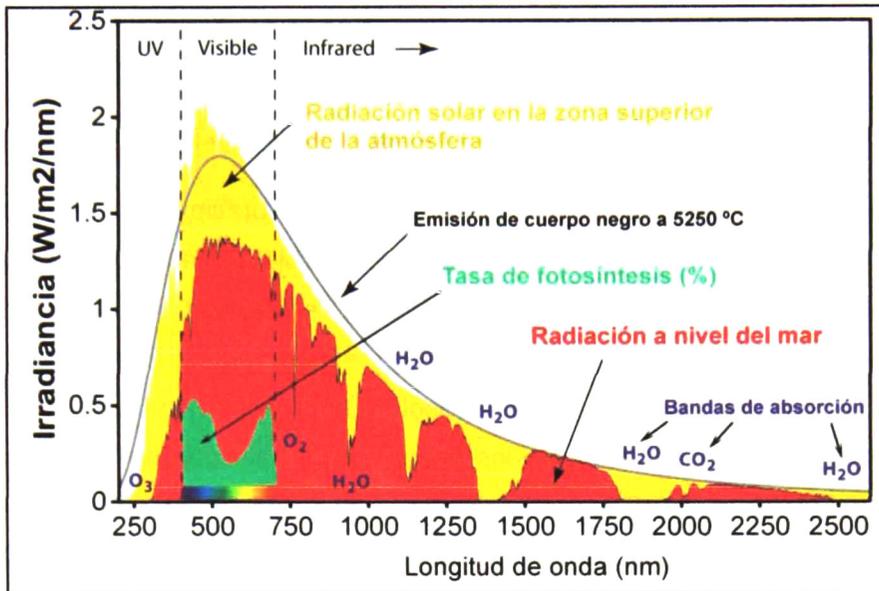


Figura 2.8 Espectro característico de emisión solar, con distintas bandas de absorción

## Capítulo 3

### Antecedentes de la técnica de crecimiento (CBQ)

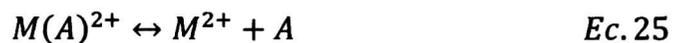
La técnica de depósito por baño químico envuelve la precipitación controlada de un compuesto en solución sobre un sustrato disponible. La técnica ofrece algunas ventajas sobre las técnicas que involucran rutas de fase vapor para la obtención de películas delgadas tal como CVD, MBE y spray pirolisis. En esta técnica de preparación es posible controlar el espesor y la composición variando el pH, la temperatura y la concentración de los reactivos. La habilidad de la técnica CBQ para cubrir grandes superficies en procesos reproducibles de bajo costo lo vuelve un método muy atractivo. El primer reporte de CBQ fue en 1884 para la preparación de sulfuro de plomo (PbS), mientras que actualmente una amplia gama de calcogenuros (CdS, ZnSe, MnS) y materiales calcopirita ( $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ) han sido preparados usando esta técnica. [9]

#### 3.1 Aplicaciones de CBQ

El uso de PbS y seleniuro de plomo (PbSe) como fotodetectores formaron parte de la primera aplicación de semiconductores en películas delgada depositados por baño químico [10] lo cual fue seguido por fotodetectores de CdSe [11]. La aplicación en el campo de recubrimientos solares fue sugerida hasta 1989, logrando películas delgadas de PbS y  $\text{Cu}_x\text{S}$  que ofrecían características similares o superiores a las ya comerciales depositadas por procesos de vacío mucho más costosos [12]. Desde la primera utilización de la técnica CBQ esta ha sido encausada al crecimiento de materiales semiconductores empleados en dispositivos fotovoltaicos. En 1990 Una película delgada de CdS obtenida mediante CBQ fue integrada en una estructura de celda solar  $\text{Mo/CuInSe}_2/\text{CdS/ZnO}$  consiguiendo eficiencias del 11%. El campo de los dispositivos fotovoltaicos es inmenso, por lo que esta técnica puede ser la más adecuada para la producción de películas delgadas de gran superficie, requeridas en aplicaciones de energía solar [22].

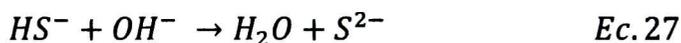
### 3.2 Principios de la técnica CBQ

En el proceso de depósito por baño químico la precipitación de la fase sólida ocurre debido a la saturación en el baño de reacción. A una temperatura dada cuando el producto iónico excede el producto de solubilidad la precipitación ocurre, por lo tanto, si el producto iónico es menor que el producto de solubilidad la fase sólida se volverá soluble sin precipitación. Esto forma el principio básico detrás del proceso de baño químico. En otras palabras el principio de CBQ se basa en el control de la reacción a fin de obtener películas delgadas por precipitación. En un procedimiento típico de CBQ los sustratos son inmersos en una solución la cual contiene algún calcogenuro, el ion metálico y una base. Un agente complejante es agregado para controlar la liberación del ion metálico. El proceso depende de la lenta liberación de los iones calcogenuro dentro de la solución alcalina, en la cual el ion metálico libre es estabilizado a bajas concentraciones. La concentración del ion metálico libre es controlada por la formación de especies complejas de acuerdo a la reacción general:



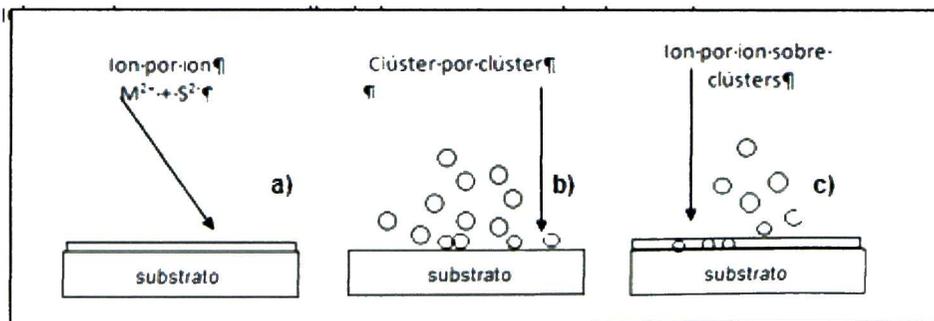
Aquí la concentración de los iones metálicos libres a una temperatura específica es representada por la relación  $K_i = \frac{[M^{2+}][A]}{[M(A)^{2+}]}$  (donde  $K_i$  es la constante de equilibrio del ion complejo,  $[M(A)^{2+}]$  la concentración molar del ion complejado, y  $[M^{2+}]$  y  $[A]$  la concentración de ion metálico libre y la concentración del agente complejante respectivamente). La constante de equilibrio es diferente para cada uno de los agentes complejantes. Conforme la constante de equilibrio incrementa un mayor número de iones serán liberados. La estabilidad del complejo depende también de la temperatura y pH en el baño de reacción. El incremento en la temperatura volverá menos estable al agente complejante mientras que un incremento en el pH generalmente lo hará más estable, por lo que la concentración de los iones metálicos pueden ser controlados mediante una apropiada concentración del agente complejante, así como el control de la temperatura. La existencia local de altas concentraciones de  $S^{2-}$  o  $Se^{2-}$  se debe a que el producto de solubilidad es

excedido y entonces la precipitación de sulfuro o seleniuro puede presentarse en este caso. Esta situación puede evitarse mediante la generación lenta y uniforme de iones calcogenuro en el volumen de la solución. Por ejemplo, esto es aplicado en el caso de sulfuro al tener thiourea en una solución alcalina acuosa, donde se tiene la siguiente reacción:



### 3.3 Procesos de depósito de películas delgadas

Existen tres posibles mecanismos para el depósito de películas delgadas en la técnica CBQ. Estas son esquematizadas en la figura 3.1. La primera posibilidad es el denominado ion por ion, proceso en el cual los iones condensan en la superficie para formar la película. El segundo proceso es llamado clúster por clúster en el cual las partículas coloidales son formadas en la solución como resultado de una reacción homogénea. Usualmente estos dos procesos pueden ocurrir o interactuar entre ellos. La predominancia de un mecanismo sobre otro está gobernada ya sea por nucleación homogénea o heterogénea. La nucleación heterogénea es resultado de una reacción que ocurre en la superficie del sustrato, mientras que la nucleación homogénea resulta de la reacción en el volumen de reacción.



**Figura 3.1** Mecanismos de depósito en CBQ. a) Ion-ion, (heterogéneo) b) clúster por clúster, (homogéneo) c) interacción de ambos mecanismos.

### **3.4 Factores que influyen en el proceso de depósito**

Los factores que influyen en el proceso de depósito CBQ son: i) concentración y naturaleza de los reactivos y agente complejante, ii) temperatura, pH y tiempo de depósito, así como iii) naturaleza y espaciado de los sustratos.

**3.4 i)** La naturaleza y cinética de los reactivos influye en la composición de los productos, por ejemplo, cuando un metal es empleado para depositar películas de seleniuro usando selenosulfato de sodio, la tasa de depósito decrece mientras que el espesor final incrementa. Aquí los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  obtenidos del sulfato metálico reducen la concentración de iones  $\text{Se}^{2-}$ . La tasa de depósito y el espesor terminal inicialmente incrementan al aumentar la concentración iónica de los reactivos, sin embargo a altas concentraciones la precipitación se vuelve rápida lo cual genera espesores pequeños. Otro factor es la naturaleza del agente complejante, por ejemplo, cuando es usada amoníaco como agente complejante en el crecimiento de ZnS, se ha encontrado las fases de  $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$  en proporciones más altas que el ZnS. Sin embargo cuando se emplean dos agentes complejantes, amoníaco e hidracina, las fases de óxido e hidróxido pueden ser evitadas [13]. En una reacción general la concentración de iones metálicos decrece con el incremento de los iones metálicos complejados

**3.4 ii)** La temperatura de reacción es otro factor importante que influye sobre la velocidad de reacción, conforme la temperatura se incrementa lo hacen también la disociación de las especies lo cual da lugar al aumento en la energía cinética de las moléculas generando una mayor interacción entre iones.

Cuando el valor del pH en el baño de depósito se incrementa, el metal complejado por lo general se vuelve más estable, reduciendo la disponibilidad de iones metálicos libres lo cual ralentiza (desacelera) la velocidad de reacción resultando en altos espesores terminales. La dependencia del tiempo de reacción (fijando los demás factores) ha sido estudiada para películas delgadas de distintos semiconductores [14]. En general, el crecimiento de películas delgadas de buena calidad ocurre a bajas tasas de depósito.

**3.4 iii)** Otro factor es la apropiada limpieza de los sustratos, pues ello influirá mucho en la generación de centros de nucleación y consecuentemente sobre la adherencia del depósito. De igual manera la calidad de las películas obtenidas dependerá en gran medida del acople de los parámetros de red entre el sustrato y del material a depositar [15]. Recientemente se ha estudiado la variación del espesor de películas en función del espaciamiento entre los sustratos en procesos Batch. Se observó que el espesor tiende a un máximo asintótico con el incremento en la separación entre sustratos. El comportamiento es explicado en base a la existencia de una película crítica de solución cerca de la superficie del sustrato, en la cual existe una gran probabilidad de interacción entre los iones y la película delgada [16] [22].

### **3.5 Aspectos químicos.**

#### **3.5.1 Terminología básica**

El pH de una solución es el negativo del logaritmo de la concentración molar de iones hidrogeno en una solución.

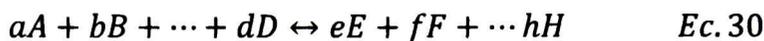
$$pH = -\log[H^+] \quad \text{Ec. 28}$$

Donde los corchetes cuadrados representan concentraciones molares de una especie en particular. El pH del agua a 25°C es 7. La mayoría de las reacciones en baño químico comúnmente tienen lugar en medios básicos con pH de 9 a 12.

El pH del agua pura es muy sensible a pequeñas concentraciones de ácidos o bases, de tal manera que si agregáramos una gota de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a un litro de agua pura el pH variaría en 4 unidades, de pH 7 a 3. El pH de una solución puede ser estabilizada por la dosificación de una solución buffer, manteniendo el pH constante a pequeñas dosificaciones de ácido o base. Un ejemplo común en crecimiento químico es el uso de sales de amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>X<sup>-</sup>) para controlar el pH de una solución de amoniaco. El equilibrio de amoniaco en agua está dado por



Debido a los iones hidroxilo formados cuando el amonio es disuelto en agua, el pH de una solución de amoniaco es alcalino. El valor de pH puede ser calculado conociendo la *constante de equilibrio*  $K$ . La constante de equilibrio para una reacción general en equilibrio es



$$K = \frac{[E]^e [F]^f \dots [H]^h}{[A]^a [B]^b \dots [D]^d} \quad \text{Ec. 31}$$

$K$  a 25°C para una disolución de amonio está dada por

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{Ec. 32}$$

Por ejemplo, en una solución de amoniaco ( $[NH_3] = 1$ )), las concentraciones de  $[NH_4^+]$  y  $[OH^-]$  son iguales con un valor de  $4.2 \times 10^{-3}$  M y conociendo el producto iónico del agua  $[OH^-][H^+] = 10^{-14}$  es posible hallar el pH.

Si una sal de amonio es agregada a una solución de amoniaco, la concentración de  $NH_4^+$  está gobernada por la concentración de la sal de amonio agregada más que por la ya existente debido a la débil disociación del amoniaco. Asumiendo que a la misma solución anterior 1M de amoniaco se le agrega 0.1M  $NH_4^+$  ( $NH_4Cl$  por ejemplo) y deprecando la corrección de la pequeña fracción de  $NH_4^+$  aportada por la disociación de  $NH_3$  tenemos que la concentración de  $[OH^-]$  está dada por

$$\frac{1.8 \times 10^{-5}}{[.1]} = [OH^-] = 1.8 \times 10^{-4} \quad \text{Ec. 33}$$

Lo cual equivale a un pH de 10.25.

La acción de esta solución puede ser comprendida a partir de la ecuación 29. Si iones  $OH^-$  extra son agregados a la solución, el equilibrio se desplazara hacia la izquierda removiendo iones  $OH^-$ . También removerá  $NH_4^+$ ; pero si la concentración de este ion es alta desde un inicio, entonces el pH no se verá muy afectado.

### 3.5.2 Producto de solubilidad

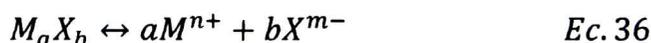
Un concepto central y necesario para la comprensión de los mecanismos de depósito por baño químico es el producto de solubilidad ( $K_{ps}$ ). El producto de solubilidad representa la solubilidad de una sal iónica. Consideremos una sal muy poco soluble tal como lo es el CdS o ZnS en equilibrio con su solución saturada



(donde el subíndice s representa la fase sólida). El CdS disuelto en agua genera una muy baja concentración de iones Cd y S. Esta concentración está definida por el producto de solubilidad  $K_{ps}$  donde el producto de la concentración de iones disueltos es

$$K_{ps} = [Cd^{2+}][S^{2-}] \quad Ec. 35$$

de manera más general



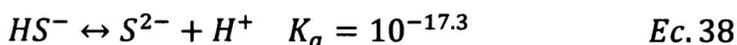
$$K_{ps} = [M^{n+}]^a [X^{m-}]^b \quad Ec. 37$$

El valor de  $K_{ps}$  depende de la concentración de iones disueltos por lo que en sales muy solubles el  $K_{ps}$  tiende a ser muy grande. El  $Bi_2S_3$  tiene un valor de  $K_{ps} = [Bi^{3+}]^2 [S^{2-}]^3 \approx 10^{-100}$ .

Solid	$K_{sp}$	Solid	$K_{sp}$	Solid	$K_{sp}$	Solid	$K_{sp}$
$Ag_2S$	$3 \times 10^{-50}$	$CdSe$	$4 \times 10^{-35}$	$FeS$	$10^{-18}$	$Pb(OH)_2$	$10^{-15} - 10^{-20}$
$Ag_2Se$	$10^{-54}$	$CdTe$	$10^{-42}$	$HgS$	$6 \times 10^{-53}$	$PbS$	$10^{-28}$
$AgCl$	$2 \times 10^{-10}$	$Co(OH)_2$	$5 \times 10^{-15}$	$HgSe$	$4 \times 10^{-59}$	$PbSe$	$10^{-37}$
$AgBr$	$8 \times 10^{-13}$	$CoS$	$10^{-21}$	$In(OH)_3$	$6 \times 10^{-34}$	$Sn(OH)_2$	$5 \times 10^{-28}$
$AgI$	$10^{-16}$	$CuOH$	$1 \times 10^{-14}$	$In_2S_3$	$6 \times 10^{-76}$	$Sn(OH)_4$	$1 \times 10^{-56}$
$As_2S_3$	$2 \times 10^{-22}$	$Cu(OH)_2$	$2 \times 10^{-20}$	$Mn(OH)_2$	$5 \times 10^{-13}$	$SnS$	$10^{-26}$
$Bi(OH)_3$	$6 \times 10^{-31}$	$Cu_2S$	$10^{-48}$	$MnS$	$10^{-13}$	$SnS_2$	$6 \times 10^{-57}$
$Bi_2S_3$	$10^{-100}$	$CuS$	$5 \times 10^{-36}$	$Ni(OH)_2$	$3 \times 10^{-16}$	$SnSe$	$5 \times 10^{-34}$
$Bi_2Se_3$	$10^{-130}$	$CuSe$	$2 \times 10^{-40}$	$NiS$	$10^{-21}$	$Zn(OH)_2$	$10^{-16}$
$Cd(OH)_2$	$2 \times 10^{-14}$	$Fe(OH)_2$	$5 \times 10^{-17}$	$NiSe$	$2 \times 10^{-26}$	$ZnS$	$3 \times 10^{-25}$
$CdS$	$10^{-28}$	$Fe(OH)_3$	$3 \times 10^{-39}$	$PbCO_3$	$10^{-13}$	$ZnSe$	$10^{-27}$

Tabla 3.1. Constantes de solubilidad a 25°C para algunos compuestos, entre ellos, algunos semiconductores.

En la mayoría de en baño químico que involucran sulfuros se llevan en soluciones altamente alcalinas. La mayoría de los iones sulfuro se encontraran en la forma  $HS^-$ , esto es debido al equilibrio entre las dos especies:



O alternativamente en términos de la concentración de hidróxido el cual está relacionado a la concentración de iones hidrógeno a través del producto iónico del agua.



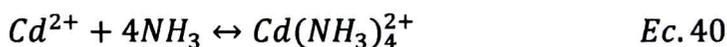
La concentración de los iones  $OH^-$  incrementa un orden de magnitud con la variación de una unidad en el pH. Esto representa que la formación de un hidróxido metálico será fuertemente dependiente de la temperatura cuando el producto iónico entre los iones metálicos libres y el  $OH^-$  se encuentre cerca de los procesos producto de solubilidad del hidróxido metálico. Una forma de evitar la formación de hidróxidos metálicos es incrementando el  $K_{ps}$  mediante temperatura.

### 3.5.3 Complejación

Para prevenir la precipitación de hidróxidos metálicos se agregan agentes complejantes (llamados ligandos). El agente complejante reduce la concentración de iones metálicos libres, lo cual ayuda a prevenir la precipitación en volumen (bulk) del producto deseado.

Si una solución de KOH es agregada a una solución de una sal de Cd, Cd(OH)<sub>2</sub> precipitará inmediatamente. Partiendo de que  $K_{ps}$  para Cd(OH)<sub>2</sub> a temperatura ambiente es  $2 \times 10^{-14}$  y asumiendo un pH=11, es decir [OH<sup>-</sup>]=10<sup>-3</sup>, de la ecuación 35 podemos calcular que una concentración por arriba de  $2 \times 10^{-8}$ M es suficiente para iniciar la formación de Cd(OH)<sub>2</sub>.

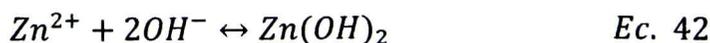
Si una solución de hidróxido de amonio (amoníaco en agua) un complejante común en la técnica de baño químico es agregado a la solución de Cd(OH)<sub>2</sub> el Cd(OH)<sub>2</sub> se disolverá asumiendo que una suficiente cantidad de solución ha sido agregada. La cantidad suficiente de amoníaco puede ser calculada a partir de la constante de estabilidad entre el amoníaco y el Cd.



La constante de estabilidad de este equilibrio  $K_s$  es

$$K_s = \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}{[Cd^{2+}][NH_3]^4} = 1.3 \times 10^7 \quad Ec. 41$$

Si una solución contiene un exceso de una sal poco soluble esto modificara la solubilidad de dicha sal de acuerdo al efecto del ion común. Como ejemplo de esto consideraremos la precipitación de Zn(OH)<sub>2</sub> de acuerdo a la reacción



Un exceso de OH<sup>-</sup> (el ion común) deberá desplazar la reacción hacia la derecha para generar precipitación de Zn(OH)<sub>2</sub>. Este efecto es general para las conclusiones no siempre son válidas. La razón es que el OH<sup>-</sup> puede formar

complejos con  $Zn^{2+}$  removiendo  $Zn^{2+}$  de la solución reduciendo el grado de precipitación.

### **3.6 Nucleación y crecimiento.**

El depósito por baño químico también puede ocurrir inicialmente por una nucleación homogénea en solución o por nucleación heterogénea en el sustrato.

#### **3.6.1 Nucleación homogénea**

De acuerdo a simples consideraciones de solubilidad, un precipitado se formara cuando el producto de las concentraciones de aniones y cationes exceda el producto de solubilidad. Desde otro punto de vista el cambio de fase ocurre cuando la energía libre de la nueva fase es menor que la de la fase inicial (metaestable).

Los productos de solubilidad no proveen información acerca de cómo las partículas precipitan para generar nucleación. La nucleación envuelve varios fenómenos físicos y a su vez deben ser considerados aspectos cinéticos y termodinámicos.

La nucleación homogénea puede ocurrir debido a fluctuaciones locales en la solución tales como concentración temperatura y otras variables.

La primera etapa en este crecimiento es la colisión entre partículas como son iones o moléculas para formar un embrión (los embriones son núcleos intrínsecamente inestables que fácilmente se disuelven). Los embriones se forman por la participación colectiva de especies individuales que colisionan entre sí. La absorción de iones sobre los embriones parece ser el mecanismo más probable de crecimiento e incluso es probable la colisión entre embriones. Una forma de estabilizar los embriones es disminuir la temperatura de depósito lo cual alarga el tiempo de vida del mismo permitiendo alcanzar el suficiente tamaño volviéndolo termodinámicamente estable. Esta es una razón por la cual partículas de tamaño menor pueden ser obtenidas a bajas temperaturas por precipitación. Mientras que

a alta temperatura redisuelven reduciendo la densidad del núcleo, esto resulta en un incremento el tamaño de partícula ya que existe más cantidad reactivo en los núcleos.

### **3.6.2 Nucleación heterogénea**

En la nucleación heterogénea los embriones (o incluso iones individuales) pueden ser absorbidos sobre el sustrato. La energía requerida para formar una interface entre el embrión y el sustrato es usualmente menor a la requerida en nucleación homogénea. Por lo tanto la nucleación heterogénea es energéticamente preferida sobre nucleación homogénea y puede ocurrir cerca de las condiciones de saturación de equilibrio. Es posible que incluso iones individuales puedan absorberse sobre el sustrato. La quimisorción de especies sobre el sustrato depende de la química del mismo generando centros de nucleación promoviendo el crecimiento. La nucleación homogénea pura es el mecanismo menos probable

### **3.6.3 Crecimiento de cristales.**

Una vez que se han formado núcleos estables existen varias formas por medio de las cuales ellas pueden incrementar su tamaño. Una es una continuación del proceso del crecimiento por embrión discutida anteriormente: adsorción de especies iónicas sobre el núcleo. El cristal crecido de esta forma es considerado de autoensamble. Por tanto para el CdS el  $\text{Cd}^{2+}$  o  $\text{S}^{2-}$  serán adsorbidos en un polo particular de los varios existentes. Las propiedades de adsorción de cada uno de ellos es distinto y por lo tanto ambos tipos de iones pueden ser absorbidos.

La siguiente etapa de crecimiento es la absorción de iones con cargas contrarias para dar lugar a una molécula adicional de CdS. Si la concentración de partículas es lo suficientemente alta entonces la probabilidad de colisión entre ellas será alta, resultando en agregación o coalescencia.

## Capítulo 4

### Principios de las técnicas de caracterización empleadas.

#### 4.1 Microscopia electrónica de barrido

El fundamento de la microscopia electrónica de barrido (SEM: del inglés Scanning Electron Microscopy) radica en que los electrones emitidos por un Cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de  $10^{-7}$  Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas desde unos 25.000 - 50.000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. La microscopia electrónica de barrido SEM es uno de los más versátiles instrumentos disponibles para el análisis morfológico y composicional. Es necesario conocer los principios básicos ópticos de la luz para en consecuencia entender los fundamentos de la microscopia electrónica. La microscopia óptica ha contribuido en gran importancia en el desarrollo científico. Desde el descubrimiento en 1890 mediante numerosos experimentos para encausar la trayectoria de los electrones, ha sido posible reemplazar el uso de luz visible por haz de electrones de alta energía.

#### 4.1.2 Resolución y ecuación de Abbe

El límite de resolución está definido como la distancia mínima a la cual dos estructuras separadas pueden ser apreciadas como dos objetos distintos. Ernst Abbe [16] probó que el límite de resolución depende de la longitud de onda que proporcione la fuente de iluminación. A cierta longitud de onda, cuando la resolución excede el límite, la imagen magnificada se difumina. Debido a la difracción e interferencia, un punto de luz no puede ser enfocado como un ente perfecto, como consecuencia la imagen tendrá una apariencia de un diámetro mayor al de la fuente de emisión, consistiendo en un disco compuesto de círculos concéntricos de menguada intensidad. Esto es conocido como Airy disk, representado en la figura 4.1.

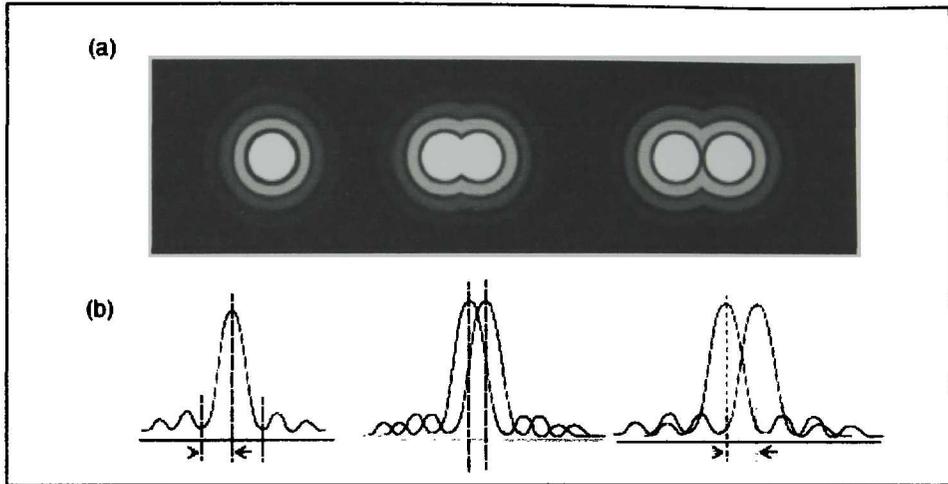


Figura 4.1 Ilustración de la resolución (a) Airy disk, (b) frentes de onda.

El frente de onda primario contiene aproximadamente el 84% de la energía lumínica mientras que los frentes secundarios y terciarios decaen rápidamente. Generalmente el radio del Airy disk está definido por la diferencia entre el pico principal y el primer valle de onda como se muestra en la figura 4.1. Cuando el centro de dos picos primarios está separado por una distancia igual o mayor al radio del Airy disk, los dos objetos pueden ser distinguidos uno de otro. La resolución en un sistema óptico perfecto puede ser descrita matemáticamente por la ecuación de Abbe

$$d = .612 \frac{\lambda}{n} \text{sen}\theta \quad \text{Ec. 43}$$

$d = \text{resolución}$

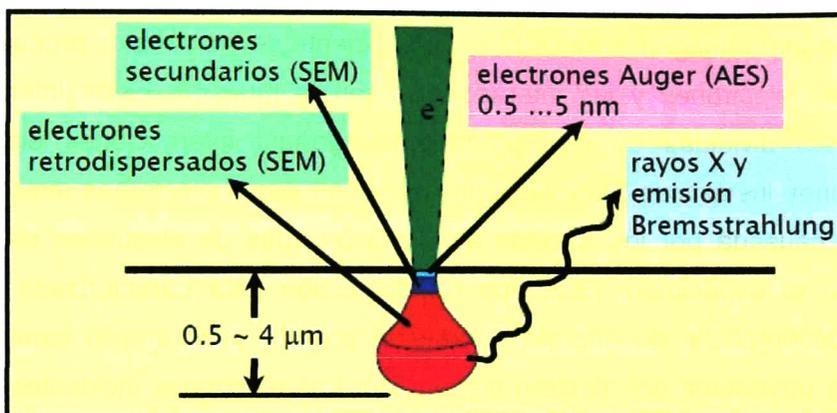
$\lambda = \text{longitud de onda de la fuente de emisión}$

$n = \text{índice de refracción entre la fuente de emisión y la lente}$

$\theta = \frac{1}{2}$  de la distancia angular del cono de luz captado por el objetivo

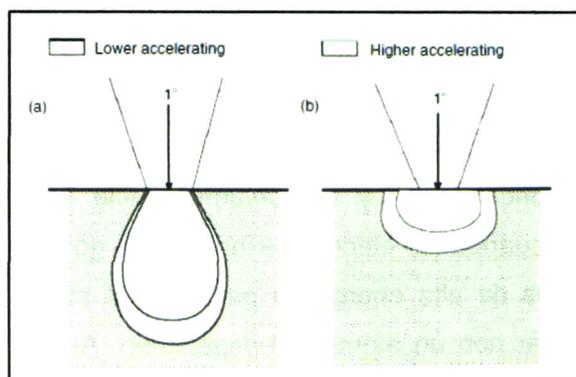
### **4.1.3 Interacción electrón-materia.**

La formación de imágenes en SEM es dependiente de las señales producidas por el haz de electrones y las interacciones con la muestra. Estas interacciones pueden ser divididas en dos grandes categorías: interacciones elásticas e interacciones inelásticas. Las dispersiones elásticas de electrones resultan de la deflexión causada por los núcleos atómicos o capas de electrones de energía similar en el espécimen. Este tipo de dispersión está caracterizada por una pérdida despreciable de energía durante la colisión y un amplio cambio en el ángulo de trayectoria del electrón dispersado. Los electrones incidentes que son dispersados a ángulos mayores de  $90^\circ$  son conocidos como electrones retrodispersados (BSE), produciendo señales muy aprovechables para la generación de imágenes. Las dispersiones inelásticas son el resultado de interacciones entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra, lo que resulta en un haz de electrones que transfieren una substancial cantidad de energía al átomo. La pérdida de esta cantidad de energía depende de si los electrones del espécimen fueron excitados individual o colectivamente, así mismo de la energía de amarre entre el electrón y el átomo. Como resultado, la excitación de los electrones del espécimen durante la ionización de los átomos del mismo conduce a la generación de electrones secundarios los cuales son convencionalmente definidos como electrones de procesamiento con una energía que oscila por debajo de los 50 eV y pueden ser usados para generar imágenes o analizar composicionalmente la muestra. En adición a estas señales que son producidas para generar imágenes, algunas otras señales son producidas cuando un haz de electrones golpea la muestra incluyendo emisión de rayos X característicos, electrones Auger y catodoluminiscencia (ver figura 4.2). En la mayoría de los casos cuando los electrones incidentes golpean la superficie de la muestra, los electrones de alta energía la penetran a cierta distancia antes de encontrarse y colisionar con un átomo del espécimen. Al hacer esto, el haz de electrones primarios produce lo que es conocido como una región de excitación



**Figura 4.2** Distintas señales generadas durante la interacción del haz de electrones con la muestra

primaria desde la cual una variedad de señales son producidas. La forma y tamaño de esta región es fuertemente dependiente del número atómico y por consecuencia de la densidad del espécimen. La figura 4.3 ilustra la variación del volumen de interacción con respecto a los distintos voltajes de aceleración y número atómico. A cierto voltaje de aceleración la forma del volumen de interacción es rasante para números atómicos bajos en el espécimen y hemisférico para números atómicos altos. El volumen y profundidad de penetración incrementa

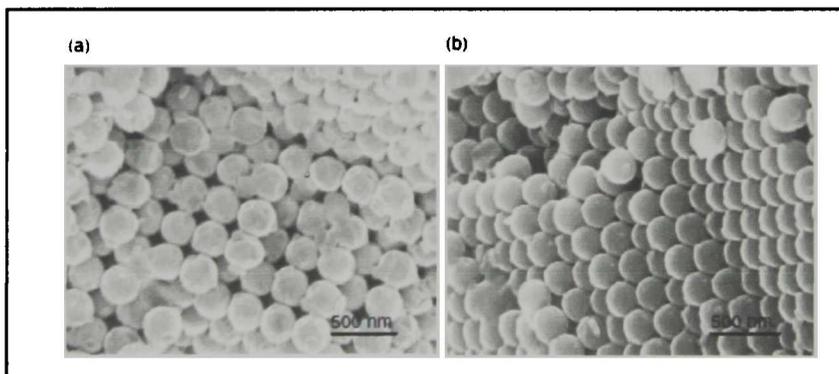


**Figura 4.3** Influencia del voltaje de aceleración y número atómico del espécimen sobre el volumen de excitación primario. (a) Bajo número atómico, (b) alto número atómico.

proporcionalmente con la energía del haz de electrones, y decae con el incremento en el número atómico del espécimen debido a que cuando este tiene un mayor número atómico contiene más partículas para detener la penetración del electrón. Una influencia del volumen de interacción sobre la señal de adquisición es que el uso de altos voltajes de aceleración resultara en penetraciones profundas y amplias regiones de excitación primaria derivando en pérdida de información de los detalles sobre la muestra.

#### 4.1.4 Electrones secundarios

La señal más ampliamente usada producida por la interacción del haz de electrones con el espécimen es la señal de emisión de electrones secundarios. Cuando los haz primarios golpean la muestra causan la ionización de los átomos de la muestra, los electrones desenlazados pueden ser emitidos y a estos se le refiere como electrones secundarios. Debido a que estos tienen una energía baja que generalmente oscila entre 3-5 eV ellos pueden escapar desde una región interna a unos cuantos nanómetros de la superficie del material, por esta razón los electrones secundarios dan una marca exacta de la posición del haz de electrones generando topología e información con alta resolución (ver figura 4.4).



**Fig. 4.4** Micrografías de CaF<sub>2</sub>, las cuales fueron tomadas a distintos voltajes de aceleración (a) 1kV y (b) 20kV

Los electrones secundarios son principalmente usados para contraste topográfico en SEM, para visualización de textura y rugosidad superficial. La imagen topográfica es dependiente de la forma en cómo algunos electrones secundarios llegan al detector. Una señal de electrones secundarios puede resolver estructuras superficiales por debajo de los 10 nm [17].

## **4.2 Espectroscopia de energía dispersiva SEM**

EDS hace uso del espectro de rayos X emitido por una muestra solida cuando es apropiadamente bombardeada por un haz de electrones para obtener un análisis químico. Todos los elementos de numero atómico comprendidos entre 4(Be) y 92 (U) pueden en principio ser detectados, aunque no todos los instrumentos están necesariamente equipados para la detección de elementos ligeros ( $Z < 10$ ). El análisis cualitativo envuelve la identificación de líneas espectrales volviéndose bastante sencillo debido a la simplicidad del espectro de rayos X. El análisis cuantitativo (determinación de concentraciones de elementos presentes) implica la medición de líneas de intensidad para cada elemento en la muestra.

### **4.2.1 Precisión y sensibilidad**

La intensidad de rayos X es medida por conteo de fotones, y la precisión obtenida está limitada por error estadístico. Para la mayoría de los elementos la precisión es usualmente de  $\pm 1\%$ , pero la precisión analítica total es comúnmente tomada como  $\pm 2\%$  debido a otros factores como la incertidumbre en la composición de los estándares y los errores en varias correcciones sobre datos duros.

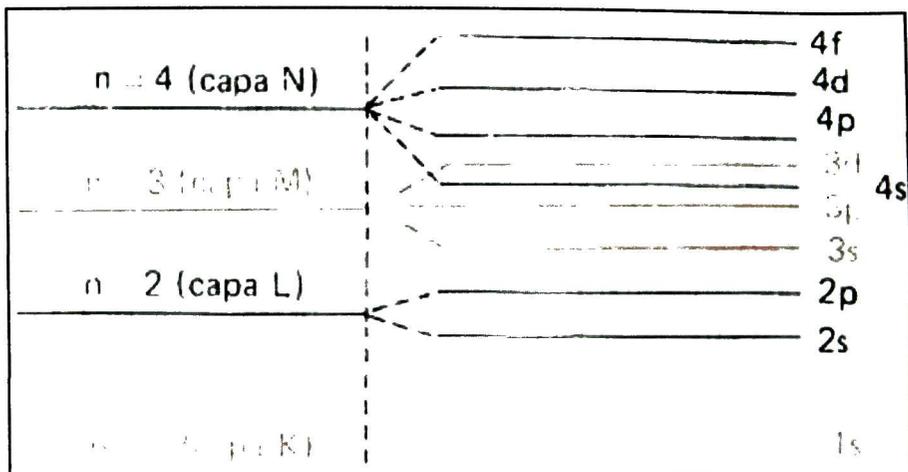
### **4.2.2 Preparación de la muestra**

Debido a que el sondeo de los electrones ocurre solo a cierta profundidad superficial, los especímenes deben ser lo más uniformes posibles de tal manera que la rugosidad no afecte los resultados. La preparación de la muestra es muy parecida a la empleada en microscopia óptica, con la diferencia a tener en cuenta que la muestra debe no ser afectada cuando sea sometida a vacío, en principio especímenes de cualquier forma y tamaño pueden ser analizados. Para el caso

en el que las muestras resultan eléctricamente resistivas se recurre al depósito de una superficie conductora para proveer condiciones de continuidad a los electrones incidentes. Para el análisis de rayos X el comúnmente se emplean recubrimiento de carbón debido a su fácil evaporación, su alta conductividad eléctrica y su baja absorción de rayos X. Metales pesados tales como el oro o el paladio son usualmente empleados como recubrimiento en la generación de imágenes debido a su alto campo de electrones secundarios pero a su vez su densidad los vuelve poco empleados en los análisis cuantitativos. En otro caso si el carbono resulta ser el material a cuantificar, el material más adecuado a depositar en la superficie resulta ser aluminio, de igual manera cuando el material a analizar esta depositado sobre una superficie no conductora como lo es el vidrio, se emplea contactos de carbón entre la película (espécimen) y la placa conductora sobre la que están soportadas las muestras con la finalidad de drenar los electrones primarios remanentes alojados en espécimen. Los electrones acumulados en la muestra generan un campo eléctrico que se apone a la trayectoria de los electrones primarios disminuyendo la interacción de estos con el espécimen, resultando en imágenes de baja resolución.

#### **4.2.3 Espectroscopia rayos X**

De acuerdo al modelo atómico Rutherford y Bohr, los electrones orbitan entorno al núcleo. En un estado normal el número de electrones orbitando es igual al número de protones en el nucleó (dado por el numero atómico Z). Solo existen orbitales con una cantidad de energía muy específica los cuales son definidos por los números cuánticos. Conforme se incrementa el número atómico Z los orbitales son ocupados bajo los principios de mínima energía llenando primero los orbitales más cercanos al nucleó que son los más fuertemente ligados a él. El orbital de energía está determinado por el numero cuántico principal (n). La capa más cercana al núcleo (n=1) es conocida como capa K, la siguiente es la L (n=2) y así sucesivamente. La capa L tiene tres subniveles  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$ , donde cada uno tiene diferentes configuraciones cuánticas (ver figura 4.5)

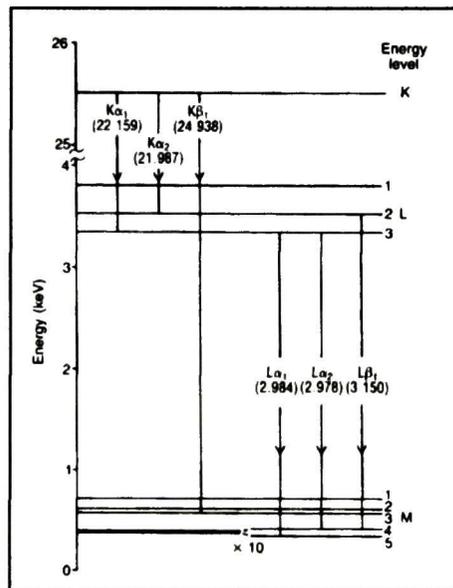


**Figura 4.5** Desdoblamiento de subniveles atómicos para los primeros 4 niveles de La población de las capas internas está gobernada por el principio de exclusión de Pauli, el cual enuncia la imposibilidad de que dos electrones tengan los mismos números cuánticos. Los electrones que ocupan orbitales más externos no están relacionados a emisión de radiación en el espectro de rayos X.

#### 4.2.4 Origen de rayos x característicos.

Los rayos X característicos resultan de las transiciones entre orbitas internas, las cuales están usualmente completas. Primeramente un electrón debe ser removido para crear una vacancia dentro de la cual "cae" otro electrón del nivel siguiente. Las líneas de rayos X son identificadas por una letra capital romana indicando el nivel que contiene la vacancia interna (K, L o M), con una letra griega el grupo al cual pertenece en orden decreciente en importancia  $\alpha, \beta$  etc. y un número para denotar la intensidad de la línea dentro del grupo en orden creciente. (1,2, etc.). La línea más intensa es  $k_{\alpha 1}$  (la línea  $k_{\alpha 2}$  es de menor intensidad y por lo general es no resuelta), la línea más intensa de L es  $L_{\alpha 1}$ , el desdoblamiento del nivel L en tres subniveles genera al menos 12 líneas de emisión, lo cual resulta más complejo que las transiciones K. El espectro característico puede ser entendido haciendo referencia a un diagrama de niveles de energía. En la figura 4.6 se aprecian líneas horizontales que representan las energías del átomo con un electrón removido del

nivel o subnivel concerniente. Una transición electrónica con emisión de rayos x puede ser considerada como la transferencia de vacancia de un nivel a otro, donde la energía asociada a la emisión de rayos X es igual a la diferencia de energía entre los niveles involucrados en la transición. Por ejemplo, la transición  $k_{\alpha}$  resulta de la transición K-L<sub>3</sub>. Las energías son medidas en eV ( $1.602 \times 10^{-16}$  J) donde las energías asociadas a los rayos x son del orden de 1-10 keV. La *energía crítica de excitación* es la variación mínima de energía sobre los electrones bombardeados para generar una vacancia. La figura 4.7 muestra la dependencia de energía mínima de excitación ( $E_c$ ), con respecto a Z para niveles principales. Los electrones incidentes de energía ( $E_0$ ) deben exceder al menos por el doble de la energía mínima de excitación a fin de generar eficiencias razonables de excitación. Para números atómicos por encima arriba de 35 es usual el cambio de líneas K a L para evitar la necesidad de usar energías excesivas en el haz de electrones.



**Figura 4.6** Diagrama de niveles de energía para Ag mostrando las transiciones responsables de las líneas de emisión principales K y L.

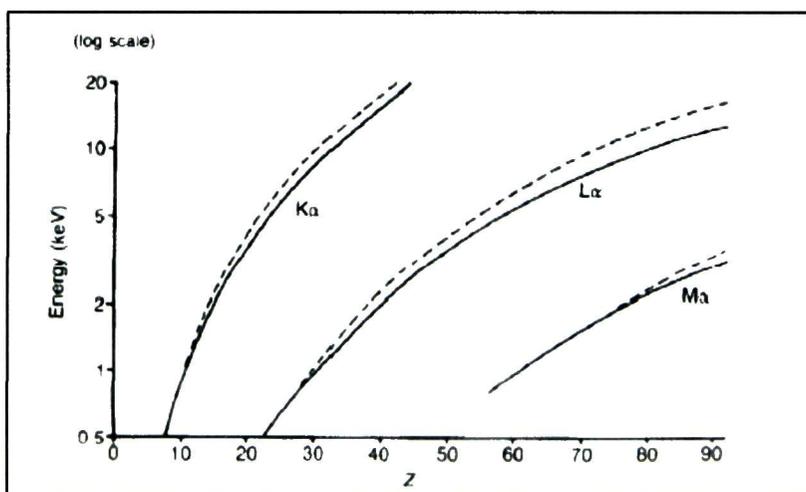
#### 4.2.5 Longitudes, energía e intensidad de las líneas de rayos X

En el apartado anterior tratamos los Rayos X como fotones con una energía específica ( $E$ ), en algunos casos es más apropiado describir los rayos X en función de su longitud de onda ( $\lambda$ ) la cual está relacionada a la energía por la expresión:

$$E\lambda = 12396 \text{ eV}\text{\AA} \quad \text{Ec. 44}$$

$E$  expresado en electrón-volts y ( $\lambda$ ) en  $\text{\AA}$  ( $1 \times 10^{-10} \text{m}$ ).

Por el hecho de que las líneas de rayos X se generan en las capas internas del átomo, la energía de una línea muestra una ligera dependencia con el número atómico, variando aproximadamente con  $Z^2$  (ley de Moseley). Las energías  $K_\alpha$ ,  $L_\alpha$  y  $M_\alpha$  están graficados en la figura 4.7.



**Figura 4.7** Energías de excitación de las primeras líneas en función del número atómico

La intensidad total de rayos X para una capa en particular está dividida en varias líneas. En el caso de la capa K, más del 80% de la intensidad total está contenida en la línea combinada  $K_{\alpha 1,2}$ . (ver figura 4.8). La intensidad de la línea  $K_\beta$  decrece

conforme lo hace el número atómico en concordancia con la ocupación electrónica de los niveles energéticos relevantes [18] [19].

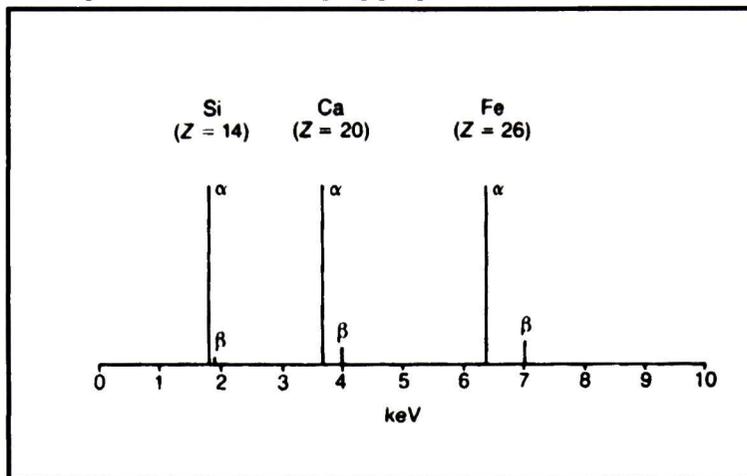


Figura 4.8 Intensidad de las líneas de emisión  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  en función del Z (numero atómico)

#### 4.2.6 Espectro continuo.

El bombardeo de electrones no solo produce líneas de rayos X característicos como resultado de las transiciones electrónicas de las capas más internas del átomo, pues es posible un espectro de rayos X continuo que cubre todas las energías permitidas desde cero hasta  $E_0$  (energía del electrón incidente). Este continuo resulta de las interacciones entre los electrones incidentes con el núcleo atómico. La intensidad del continuo decrece monótonamente con el incremento en la energía de los rayos X y es aproximadamente proporcional a Z. La principal razón del continuo en el presente contexto, es su contribución sobre el *background* donde son suprimidas líneas importantes.

En los espectros de emisión de rayos X habitualmente se observa una distribución de intensidad distribuida sobre un rango de energías, o longitudes de onda amplia. A esta distribución "continua" se le denomina espectro continuo o background. El origen inicial de dicha contribución espectral la encontramos en la fuente de rayos X utilizada. Cuando los electrones inciden sobre el ánodo metálico estos sienten la carga nuclear y sus trayectorias son alteradas. Este hecho

produce un “frenado energético” que se compensa mediante dos procesos; una la generación de calor, mediante la excitación de fonones en el metal, y otra, a través de la generación de fotones de rayos X. La energía de los fotones emitidos dependen de la intensidad del frenado que sienten los electrones, y este frenado depende a su vez de la distancia a la que el electrón pasa del núcleo. Como la distancia es una distribución continua, la distribución energética de fotones emitidos mediante este proceso de frenado también lo es. Un electrón puede perder toda su energía cinética en una única colisión directa con el núcleo o puede perderla mediante varias colisiones. Si una fuente de rayos X trabaja a una diferencia de potencial  $U_0$  todos los electrones llegan al ánodo con una energía  $E_0$  dada por la ecuación:

$$E_0 = eU_0 \quad \text{Ec. 45}$$

Donde  $e$  es la carga del electrón. Por lo tanto la energía máxima que puede tener un fotón emitido por una fuente de rayos X vendrá dada por  $E_0$  y estará asociada a una colisión única. El resto de los fotones emitidos tendrán energías inferiores hasta el límite cero.

La distribución de intensidad del espectro continuo puede describirse mediante la ecuación diferencial

$$N(E)dE = kIZ \left( \frac{E_0}{E - 1} \right) dE \quad \text{Ec. 46}$$

donde  $N(E)dE$  es el número de fotones con energías comprendidas entre  $E$  y  $E + dE$ ,  $k$  es una constante,  $I$  es la intensidad de la fuente de rayos X y  $Z$  es el número atómico del metal del ánodo. La ecuación 46 muestra que el número de fotones es inversamente proporcional a la energía  $E$  de dichos fotones, tendiendo a cero cuando  $E$  tiende a  $E_0$ . Por otra parte, indica que la intensidad del espectro continuo crece linealmente con la intensidad de la fuente  $I$ , con el potencial  $U_0$ , y con el número atómico del material que constituye el ánodo. Por esta razón, las fuentes de rayos X de alta potencia utilizan ánodos constituidos por metales

pesados, los cuales son los que típicamente se emplean en análisis por fluorescencia de rayos X.

Si los fotones de Rayos X del espectro continuo son utilizados para excitar una muestra, parte de ellos son dispersados y, por tanto, contribuyen al espectro de fluorescencia detectado como una contribución continua, característica de la fuente de rayos X utilizada. Esta contribución aparece solapada a los picos de emisión de rayos X de los átomos presentes en la muestra analizada. Desde el punto de vista analítico este hecho representa un inconveniente debido al ruido que debe de ser minimizado, eliminado o corregido a la hora de la cuantificación de los elementos detectados [20].

## 4.3 Difracción de Rayos

### 4.3.1 Arreglo periódico de átomos

Un cristal ideal está construido por una infinita repetición de unidades estructurales dispuestas en el espacio. Las estructuras cristalinas más simples son aquellas formadas por un solo tipo de átomo tales como el cobre, oro, plata, hierro, aluminio y metales alcalinos. La estructura de todos los cristales puede ser descrita en términos de una red con un conjunto de átomos asociados a cada punto de la antes mencionada. Este conjunto de átomos se le conoce con el nombre de base. La red está definida fundamentalmente por tres vectores de traslación,  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  de tal manera que el arreglo cristalino tiene la misma perspectiva desde cualquier punto de la red. Por lo tanto se debe satisfacer que

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3 \quad \text{Ec. 47}$$

Donde  $u_1$ ,  $u_2$ , y  $u_3$  son enteros arbitrarios. El conjunto de vectores  $\mathbf{r}'$  para todo  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ , y  $\mathbf{a}_3$  definen una red (ver figura 4.9). La estructura cristalina es formada cuando una base de átomos es asociada idénticamente a cada punto de la red. Donde la relación lógica es: Red + base = estructura cristalina.

La red y los vectores de traslación  $a_1, a_2$  y  $a_3$  se dicen primitivos si en cualquiera de los dos puntos  $r$  y  $r'$  el arreglo se aprecia igual. Con esta definición de vectores primitivos de traslación se puede construir una celda con el mínimo volumen posible para generar una estructura cristalina.

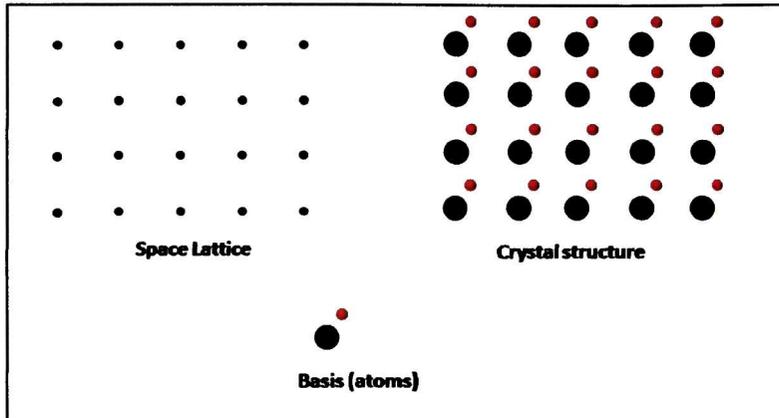


Figura 4.9 Estructura cristalina formada por la adición de la base a cada sitio de la red

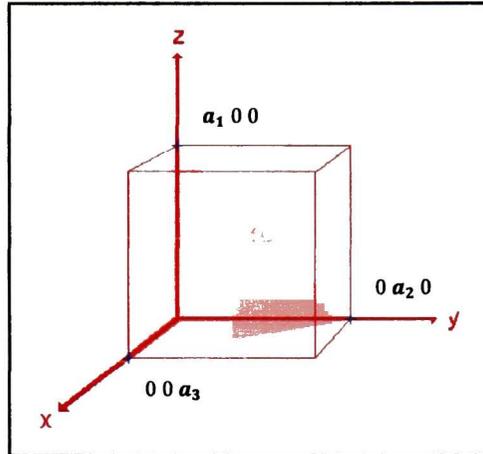
### 4.3.2 Celda primitiva

El paralelepípedo definido por los ejes primitivos  $a_1, a_2$  y  $a_3$  es conocido como celda primitiva. Una celda primitiva es un tipo de celda unidad (el adjetivo unidad es superfluo y no necesario). Una celda ocupara todo el espacio mediante una repetición adecuada de operaciones de traslación. Existen diferentes maneras de elegir los vectores primitivos para una red. El número de átomos de una celda primitiva es siempre el mismo para una estructura cristalina dada, donde el volumen de dicho paralelepípedo está dado por:

$$V_C = |a_1 \cdot a_2 \times a_3| \quad \text{Ec. 48}$$

### 4.3.3 Sistema de índices para planos cristalinos.

La orientación de un plano cristalino está determinada por tres puntos en el plano, previendo que no son colineales entre sí. El plano deberá ser expresado en términos de las constantes de red (ver figura 4.10).



**Figura. 4.10** Ejemplo de plano cristalino; Para la identificación de plano se toman los recíprocos de los puntos donde el plano formado por  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  intercepta los ejes x, y, z

Sin embargo, para determinar de una manera práctica y usual los planos correspondientes a una estructura determinada se deben seguir las siguientes reglas:

- Hallar la intersección sobre los ejes en términos de las constantes  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$
- Tomar los inversos de estos números y reducirlos a tres enteros conservando la relación entre ellos, usualmente siendo los enteros más pequeños posibles, encerrando estos tres números dentro de un paréntesis  $(h k l)$

Por ejemplo, para un plano cuya intersección se encuentra en 4, 2 y 1 los recíprocos serán  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ , y 1, tomando los enteros más pequeños posibles conservando la relación entre ellos serían,  $(1 \ 2 \ 4)$ . Para una intersección en el infinito el índice correspondiente sería 0. Los índices  $(h k l)$  pueden denotar un solo plano o un conjunto de planos paralelos. Si el plano corta un eje en una región negativa con respecto al origen, el índice correspondiente es negativo, indicándolo con un signo menos por encima del índice  $h k \bar{l}$  las caras de un cristal

cubico están indicadas con los planos (001), (100), (010), (101), (110), (011), (111),  $(\bar{1}\bar{1}1)$  y  $(\bar{1}1\bar{1})$  (ver figura 4.11).

Los planos equivalentes por simetría pueden ser denotados con brackets alrededor a los extremos de los índices. {100}. Cuando nos referimos a un plano (200) hacemos referencia al plano (100) pero cortando  $a_1$  sobre  $\frac{1}{2} a_1$ .

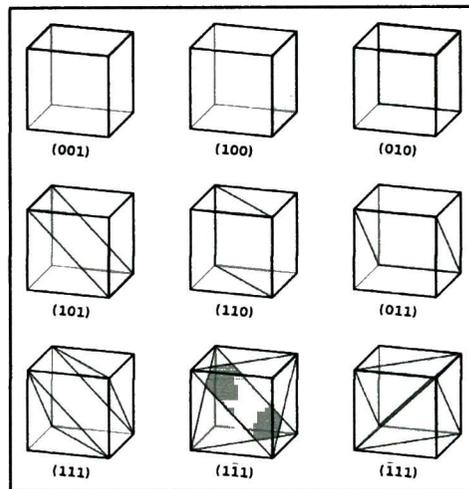
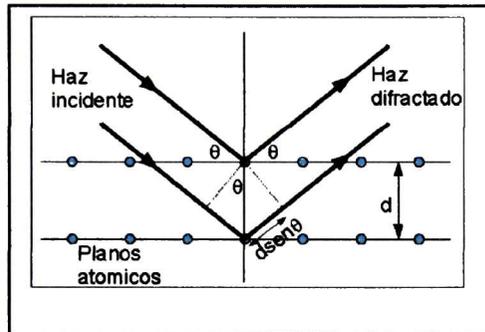


Figura 4.11 Planos cristalográficos para una estructura cristalina cúbica simple.

#### 4.3.4 Ley de Bragg.

El estudio cristalográfico de la materia se lleva a cabo a través de difracción de fotones, neutrones y rayos x. La difracción depende de la estructura y la longitud de onda difractada sobre un material. A longitudes de onda tales como  $5000\text{Å}$  la superposición de las ondas dispersadas elásticamente por los átomos resultan en difracción óptica ordinaria. Cuando la longitud de onda es de un orden comparativo o menor a la constante de red podemos hallar varios haces con distinta dirección a la que incidieron. W.L. Bragg presentó una forma simple de explicar los haces difractados por un cristal. Dicha ley de Bragg es simple pero convincente por su gran apego a resultados experimentales. Supongamos que las ondas incidentes son reflejadas especularmente por planos paralelos de átomos y

dichos planos solo reflejan una pequeña fracción de la radiación incidente tal como lo hace un espejo convencional de plata. En una reflexión especular el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia. Los haz difractados son hallados cuando las reflexiones de planos paralelos de átomos interfieren constructivamente (ver figura 4.12).



**Figura 4.12** Representación gráfica de la difracción de rayos X sobre los planos cristalinos. (Ley de Bragg)

Donde se hace la consideración de dispersiones elásticas sin cambio en la energía de los rayos x durante la reflexión. Al considerar un arreglo paralelo de redes espaciadas por una distancia  $d$  la radiación incide sobre las redes, donde la diferencia de trayectoria de los rayos reflejados por los planos adyacentes es  $2d \text{ sen } \theta$ , dónde  $\theta$  es medido con respecto al plano.

La interferencia constructiva de radiación sobre planos sucesivos ocurre cuando la diferencia de trayectorias es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda  $\lambda$ . Tal que

$$2d \text{ sen } \theta = n\lambda \quad \text{Ec. 49}$$

Esto es conocido como la ley de Bragg. La reflexión de Bragg puede solo ocurrir cuando la longitud de onda  $\lambda$  es menor o igual a  $2d$ , siendo esta la razón por la cual no es posible el uso de luz visible. La ley de Bragg es consecuencia de la periodicidad de un arreglo cristalino. Nótese que la ley de Bragg no hace

referencia a la composición de la base de átomos asociados a cada punto de red. Sin embargo debemos notar que la composición de las bases determina la intensidad relativa de dispersión para un conjunto de planos paralelos [21].

#### 4.4 Espectroscopia de absorción.

Para la obtención del espectro de absorción de un semiconductor se recurre al uso de monocromadores, los cuales seleccionan un rango muy angosto  $\Delta\lambda$  de longitudes de onda emitidas por una fuente de radiación. Este estrecho rango de longitudes de onda  $\Delta\lambda$  se encuentra centrado en  $\lambda$  el cual puede ser variado de tal modo que el monocromador resulta ser un dispositivo sintonizable con una resolución  $\Delta\lambda/\lambda$ . Nótese que los monocromadores y los espectrómetros son instrumentos idénticos; reciben su nombre de acuerdo a la tarea que desempeñan. Si el instrumento está situado entre el espécimen y el detector es entonces un espectrómetro. Si este está localizado entre una fuente de radiación y el espécimen entonces es llamado monocromador. En un monocromador o (espectrómetro) la longitud de onda deseada es seleccionada por la posición de una rendija de salida con respecto al espectro dispersado. El espectrógrafo genera un registro de la intensidad para cada longitud de onda como una serie de bandas o líneas de mayor o menor intensidad. La fuente de radiación seleccionada depende del rango espectral a analizar. Para regiones en el infrarrojo es necesario usar una fuente incandescente que por lo general es carburo de silicio. Para el visible o cercano infrarrojo (por arriba de los 250 nm) es usualmente empleado un filamento de tungsteno, mientras que la región UV es generada mediante lámparas gas-descarga usualmente de hidrogeno. Los detectores son igualmente seleccionados de tal manera que resulten sensibles a la región espectral a analizar. Si consideramos que la radiación se propaga como una onda plana en la dirección  $x$  con una frecuencia  $\nu$  y una velocidad  $v$  tenemos:

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp\{i2\pi\nu[t - (x/v)]\} \quad \text{Ec. 50}$$

donde:

$\varepsilon =$  campo elèctrico

$\varepsilon_0 =$  campo elèctrico màximo

$\nu =$  frecuencia angular

$v =$  velocidad de propagaciòn de la onda

$x =$  coordenada espacial de propagaciòn

$t =$  tiempo de propagaciòn

La velocidad de propagaciòn a travès del semiconductor con un índice de refracciòn complejo

$$n_c = n - ik \quad \text{Ec. 51}$$

$n_c =$  índice de refracciòn total (complejo)

$n =$  índice de refracciòn real

$k =$  coeficiente de extinciòn (parte imaginaria del índice de refracciòn)

está relacionado con la velocidad de propagaciòn en el vacío  $c$  por:

$$v = \frac{c}{n_c} \quad \text{Ec. 52}$$

Por tanto combinando la ecuaciòn 51 y 52 tenemos:

$$\frac{1}{v} = \frac{n}{c} - \frac{ik}{c} \quad \text{Ec. 53}$$

Sustituyendo la ecuaciòn 53 en la 50 queda:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(i2\pi\nu t) \exp\left(-\frac{i2\pi x n}{c}\right) \exp\left(-\frac{2\pi\nu k x}{c}\right) \quad \text{Ec. 54}$$

El último término de la ecuación 59 es de amortiguamiento relacionado con la disminución de la intensidad de la radiación, proporcional a la penetración de la onda en la dirección  $x$ . Por lo tanto si calculamos la fracción de la intensidad perdida a una distancia  $x$  con respecto a la intensidad inicial, tenemos:

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \frac{\sigma \varepsilon^2(x)}{\sigma \varepsilon^2(0)} = \exp\left(-\frac{4\pi kx}{c}\right) = \exp(-\alpha x) \quad \text{Ec. 55}$$

$$\alpha = \frac{4\pi \nu k}{c} \quad \text{Ec. 56}$$

$\sigma$  = conductividad eléctrica

$c$  = velocidad de la luz en el vacío

#### 4.4.1 Coeficiente de reflexión

Para una incidencia normal, el coeficiente de reflexión de la intensidad está dado por:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad \text{Ec. 57}$$

Cuando  $k = 0$  en el rango transparente entonces:

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad \text{Ec. 58}$$

#### 4.4.2 Transmisión óptica

El coeficiente de transmisión está definido como la razón de la potencia transmitida con respecto a la potencia incidente. Si el espécimen tiene un espesor  $x$ , un coeficiente de absorción  $\alpha$  y una reflectividad  $R$ , la radiación que emerge de la primera interface es  $(1 - R)I_0$ , mientras que la radiación que alcanza la segunda interface será  $(1 - R)I_0 e^{-\alpha x}$  donde eventualmente solo una fracción de la radiación que incide en la primera interface emergerá y así sucesivamente con

todas las interfaces consecutivas. La porción de la radiación reflejada internamente eventualmente sale pero con una considerable atenuación. El resultado final sobre todas las transmisiones está dado por:

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha x)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha x)} \quad \text{Ec. 59}$$

Cuando el producto  $\alpha x$  es muy grande se puede despreciar el segundo término en el denominador quedando:

$$T \approx (1 - R)^2 e^{-\alpha x} \quad \text{Ec. 60}$$

Combinando la ecuación 55 que relaciona la intensidad transmitida por una interface de espesor  $x$  con respecto a la intensidad inicial que incide sobre ella y la siguiente expresión:

$$T = \frac{P(x)}{P(0)} \quad \text{Ec. 61}$$

$$T = e^{-\alpha x} \rightarrow \frac{1}{T} = e^{\alpha x} \quad \text{Ec. 62}$$

$$\ln \frac{1}{T} = \ln e^{\alpha x} = \alpha x \rightarrow \alpha = \frac{1}{x} 2.3 \log_{10} \frac{1}{T} \quad \text{Ec. 63}$$

La ecuación 63 permite conocer el coeficiente de absorción para un material de espesor  $x$  y transmisión óptica  $T$  a una longitud de onda determinada

La absorción es expresada en términos del coeficiente  $\alpha(h\nu)$  el cual es definido como la tasa de decrecimiento de la intensidad lumínica  $L(h\nu)$  a lo largo de su propagación:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx} \quad \text{Ec. 64}$$

#### 4.4.3 Absorción fundamental.

El mecanismo de mayor contribución por medio del cual un semiconductor absorbe radiación de forma abrupta es el denominado “*banda a banda*” el cual se basa en la absorción de radiación con energía igual o mayor al ancho de banda prohibida (b.p) generando un electrón en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia.

La absorción fundamental banda a banda o excitones para transiciones de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción se manifiesta por un rápido incremento en la absorción lo cual puede ser empleado para la identificación de bordes de absorción.

Debido a que el momento del fotón  $\frac{h}{\lambda}$  es muy pequeño comparado con el momento del cristal  $\frac{h}{a}$  ( $a$  es la constante de red) el proceso de absorción-fotón debe conservar el momento del electrón.

#### 4.4.4 Transiciones directas permitidas.

Consideremos la absorción de fotones entre dos valles donde todas las transiciones en las cuales se conserva el momento son permitidas. La probabilidad de transición es independiente de la energía del fotón  $h\nu$ . Cada estado inicial  $E_i$  está asociado con el estado final  $E_f$  tal que

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad \text{Ec. 65}$$

$$E_f - E_g = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m_e^*} \quad \text{Ec. 66}$$

$$E_i = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m_h^*} \quad \text{Ec. 67}$$

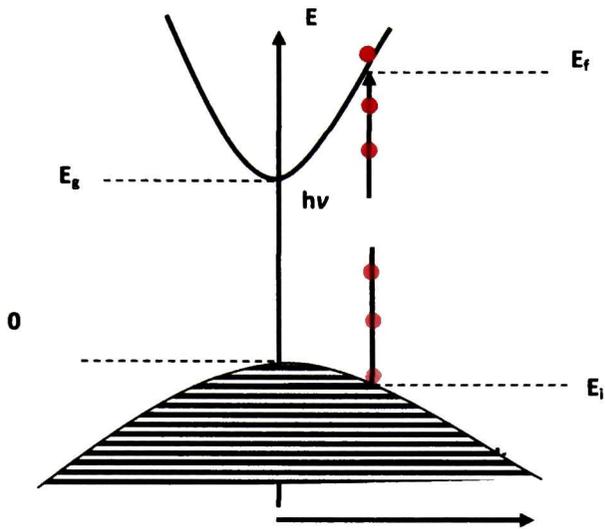


Fig. 4.13 Esquema de bandas parabólicas

Suponiendo bandas parabólicas.

Por lo tanto

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2} \left( \frac{1}{m_e^*} - \frac{1}{m_h^*} \right) \quad \text{Ec. 68}$$

La densidad de estados asociados puede ser calculada como se hizo en el capítulo 1

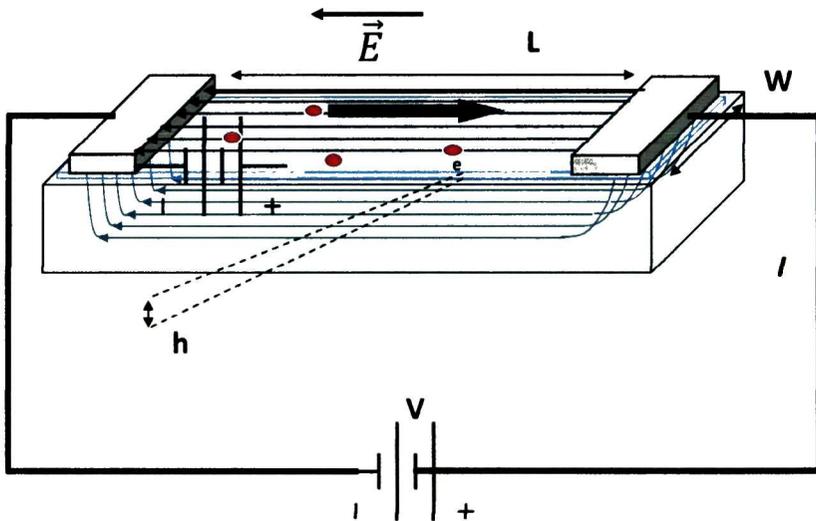
$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} = \frac{4\pi(2m_r)^{\frac{3}{2}}}{h^3} (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} d(h\nu) \quad \text{Ec. 69}$$

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad \text{Ec. 70}$$

Un método gráfico para el cálculo del ancho de banda prohibida a partir de los espectros de transmisión (o absorción) es el llamado, "aproximación por curvas parabólicas". dicho método consiste

En el caso de materiales con b.p directa se grafica  $(h\nu\alpha)^2$  vs  $h\nu$  (energía del fotón) en eje de las ordenadas y abscisas respectivamente; posteriormente se identifica la región lineal de la curva generada y extrapolando dicha región hasta la intersección con el eje de las abscisas (energía) se obtiene el correspondiente valor del ancho de banda prohibida propio de semiconductor [24]

#### 4.5 Medición de resistividad eléctrica (Sistema de alta resistividad)



**Figura 4.14** Medición de resistividad eléctrica en una película delgada de material isotrópico de espesor  $h$ , longitud  $L$  y ancho  $W$  con un campo eléctrico local  $E$  y voltaje de fuente  $V$ .

Materiales tales como los cerámicos, los polímeros entre muchos otros presentan valores de resistividad por arriba de  $1 \times 10^{18} \Omega\cdot\text{m}$  exigiendo el uso de altos voltajes para inducir una corriente a través del material.

La resistividad de un material puede ser obtenida mediante una medición de la resistencia eléctrica y las dimensiones físicas de un espécimen. En este caso la muestra es cortada en forma de una barra rectangular de longitud  $L$ , altura  $h$  y ancho  $W$ . Usando contactos a los extremos del espécimen una fuente de voltaje  $V$  induce una corriente  $I$  que fluye a través de la muestra. El aumento en la corriente  $I$  que fluye a través del espécimen es medido por un amperímetro el cual es

conectado en serie con la muestra y la fuente de voltaje asumiendo que la caída de tensión en el amperímetro es despreciable.

Las condiciones de medición asumen que el material que está siendo medido es homogéneo e isotrópico, es decir, que las propiedades del material son iguales en cualquier sitio y dirección. Esta suposición no siempre es válida, por ello una definición más exacta de resistividad es el coeficiente  $\rho$  que relaciona el campo eléctrico local con la densidad de corriente.

$$E = \rho J \qquad \text{Ec. 71}$$

Donde  $E$  es el campo eléctrico (V/m),  $J$  densidad de corriente ( $A \text{ m}^{-2}$ ) y  $\rho$  es un coeficiente de proporcionalidad ( $\Omega - \text{m}$ ). Nótese que la ecuación es una forma de la ley de Ohm donde  $E$  y  $J$  son vectores y  $\rho$  es generalmente un tensor.

## Capítulo 5

### Desarrollo experimental

#### 5.1.1 Variación de razón molar S/Zn, 2-10, a concentración fija de NH<sub>4</sub>OH

##### (Procedimiento basado en el de obtención de CdS)

Para la obtención de ZnS se llevó a cabo un procedimiento similar al empleado en el grupo de trabajo para obtención de CdS bajo la hipótesis de un mecanismo similar entre Zn y Cd, ambos pertenecientes al grupo periódico IIB. Para esto se sustituyó la fuente del ion metálico acetato de cadmio por la de acetato de zinc.

Los reactivos utilizados fueron los siguientes:

- acetato de zinc di-hidratado, Zn(O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•2(H<sub>2</sub>O) (como la fuente de zinc), *J.T. Baker grado reactivo 100%*
- acetato de amonio, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (como agente complejante), *SIGMA ALDRICH grado reactivo >98%*
- hidróxido de amonio, (28%) NH<sub>4</sub>OH (regulador de pH), *SIGMA-ALDRICH grado reactivo 28-30%*
- Thiourea, SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (fuente de azufre), *J.T. Baker grado reactivo 99.3%*

Procedimiento de preparación:

1. Preparación de una solución de acetato de zinc dihidratado en 15 mL de agua desionizada (0.076M)
2. Preparación de una solución de acetato de amonio en 15 mL de agua desionizada (1.22M).
3. Preparación de una solución de thiourea en 25 mL de agua desionizada (0.092M).
4. Se coloca el reactor y en su interior cinco sustratos de vidrio en posición vertical.
5. Se agrega 560 mL de agua desionizada a fin de tener un volumen final de 635 mL.

6. Se agita el reactor a 60 rpm. y se lleva a una temperatura de 90°C.
7. Se agrega la solución de acetato de zinc y se mantiene en agitación 5 min.
8. Se agrega la solución de acetato de amonio y se mantiene en agitación 5 min.
9. Se agregan 30 mL de solución de hidróxido de amonio (28% masa). 30mL corresponden a una concentración de .34M respecto al volumen total de 635mL.
10. Se adiciona la solución de thiourea.
11. Se mantiene el reactor a 90°C y 60 rpm por una hora.
12. Se quita sistema de calefacción al reactor hasta que alcance temperatura ambiente.
13. Se saca cada uno de los sustratos y se enjuaga con agua desionizada.
14. Se realiza limpieza en baño ultrasónico por 5 min. A cada uno de los sustratos y se secan con nitrógeno de ultra alta pureza.

**Tabla 5.1** Concentraciones iniciales de especies sin reaccionar y razones molares con respecto al zinc (experimento 1)

	Especie	especie/Zn	P.M. (g/mol)	Masa (g)	M (mol/L)
[NH <sub>4</sub> OH],0.34	Zn <sup>2+</sup>	1.00	65.37	7.45x10 <sup>-3</sup>	1.8x10 <sup>-3</sup>
	S <sup>2+</sup>	2	32	7.36x10 <sup>-2</sup>	3.62x10 <sup>-3</sup>
	NH <sub>3</sub>	388	17	7.52	.7
	OH <sup>-</sup>	1.9	17	17	3.52x10 <sup>-3</sup>

	Especie	especie/Zn	P.M. (g/mol)	Masa (g)	M (mol/L)
[NH <sub>4</sub> OH],0.34	Zn <sup>2+</sup>	1.00	65.37	7.45x10 <sup>-3</sup>	1.8x10 <sup>-3</sup>
	S <sup>2+</sup>	10.00	32	.368	.018
	NH <sub>3</sub>	388	17	7.52	.7
	OH <sup>-</sup>	1.9	17	17	3.52x10 <sup>-3</sup>

### **5.1.2 Variación de concentración de $\text{NH}_4\text{OH}$ 1-3 M para una razón molar fija S/Zn 10**

En base a los resultados del experimento anterior en los cuales se observó un aumento en la tasa de depósito a altas razones molares de S/Zn, se planteó este experimento elevando la concentración de todos los reactivos en un factor de 10 conservando una razón molar S/Zn=10, variando la concentración del agente complejante ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) de 1 a 3M

Reactivos:

- acetato de zinc dihidratado,  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ .
- acetato de amonio,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$
- hidróxido de amonio, (28%)  $\text{NH}_4\text{OH}$
- Thiourea,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$

Procedimiento de preparación:

1. Preparación de solución de acetato de zinc dihidratado (fuente de zinc) en 25 mL de agua desionizada.
2. Preparación de solución de acetato de amonio (agente complejante) en 60 mL de agua desionizada.
3. Preparación de solución de thiourea (fuente de azufre) en 60 mL. de agua desionizada.
4. Se coloca el reactor y en su interior cinco sustratos de vidrio en posición vertical.
5. Se agrega la cantidad agua desionizada a fin de tener un volumen final de 635 mL
6. Se agita el reactor a 60 rpm y se lleva a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$ . durante una hora.

De este punto en adelante se sigue la metodología del experimento 1.

### 5.1.3 Sustitución de $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ por $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ variando el $\text{NH}_4\text{OH}$ de 1 a 3M a una razón molar S/Zn constante.

En este experimento se sustituyó la fuente de zinc  $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  por  $\text{ZnSO}_4$  el cual es usado en el depósito de ZnS tal como lo reporta Y. Zhang [26], conservando una razón molar constante de S/Zn igual a 10 variando la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 1 a 3M.

El depósito se llevó a cabo a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  durante una hora y debido a las altas concentraciones de hidróxido de amonio se utilizó un intercambiador de calor a temperatura a  $-5^\circ\text{C}$  con el fin de disminuir la pérdida por evaporación del compuesto antes mencionado.

Preparación:

1. Preparar solución de sulfato de zinc heptahidratado, disueltos en 80 mL de agua desionizada (0.24M), *J. T. Baker grado reactivo 100%*
2. Preparar solución de thiourea en 80 mL de agua desionizada (2.38M).
3. Agregar al reactor el volumen de agua requerido de tal manera que la concentración final de los reactivos en 635mL sea 0.03M, 0.3M y (1M, 2M y 3M) de  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$  respectivamente.
4. colocar los sustratos de forma vertical dentro del reactor.
5. Agregar al reactor la solución de  $\text{ZnSO}_4$  y agitar durante 5 minutos a temperatura ambiente.
6. Agregar la cantidad necesaria de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para obtener la concentración final requerida del mismo y enseguida agregar la solución de thiourea.
7. Montar el intercambiador de calor.
8. Agitar a 60rpm y calentar a  $80^\circ\text{C}$  durante una hora.
9. Después de una hora dejar enfriar a temperatura ambiente.
10. Enjuagar cada uno de los sustratos con agua desionizada y secar con  $\text{N}_2$  de ultra alta pureza

**Tabla 5.2** Concentraciones iniciales de especies sin reaccionar y razones molares con respecto al zinc (experimento 2)

[NH <sub>4</sub> OH]=1M	Especie	especie/Zn	P.M. (g/mol)	Masa (g)	M (mol/L)
	Zn <sup>2+</sup>	1.00	179	3.410	0.03
	S	10.00	76.12	14.501	0.3
	NH <sub>3</sub>	61.73	17	19.992	1.852
	OH <sup>-</sup>	0.19	17	0.063	0.0058

[NH <sub>4</sub> OH]=2M	Especie	especie/Zn	P.M. (g/mol)	Masa (g)	M (mol/L)
	Zn <sup>2+</sup>	1.00	179	3.410	0.03
	S	10.00	76.12	14.501	0.3
	NH <sub>3</sub>	123.07	17	39.855	3.692
	OH <sup>-</sup>	0.27	17	0.086	0.008

[NH <sub>4</sub> OH]=3M	Especie	especie/Zn	P.M. (g/mol)	Masa (g)	M (mol/L)
	Zn <sup>2+</sup>	1.00	179	3.410	0.03
	S	10.00	76.12	14.501	0.3
	NH <sub>3</sub>	184.67	17	59.804	5.54
	OH <sup>-</sup>	0.33	17	0.108	0.01

#### 5.1.4 Variación del tiempo de depósito de 1 a 4 hrs. para concentraciones 2 y 3 M de NH<sub>4</sub>OH y razón S/Zn= 10

A pesar de que en el experimento anterior se pudo depositar material sobre los sustratos con espesores promedio de 95 nm estos presentaban agregados dispersos. Es por esta razón que en este experimento se realizaron depósitos variando el tiempo de reacción de una a cuatro horas con el objetivo de reducir la cantidad de *pin holes* así mismo evaluar la dependencia entre el tiempo de reacción y el espesor terminal de depósito.

Preparación de soluciones:

1. Preparar 80mL de solución de ZnSO<sub>4</sub> en agua desionizada.
2. Preparar 80mL de solución de SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en agua desionizada.
3. Colocar con cuatro sustratos de vidrio dentro del reactor.

4. Agregar cierta cantidad de agua desionizada en el reactor de tal manera que la concentración final de los reactivos en solución sea .03, .3 y (2 y 3) de  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$  respectivamente.
5. Agregar la solución de sulfato de zinc al reactor con agitación cte.
6. Agregar la cantidad requerida de hidróxido de amonio y elevar la temperatura de reactor hasta  $80^\circ\text{C}$ .
7. Agregar la solución de thiourea.
8. Se retira un sustrato cada hora y es enjuagado con agua desionizada y secado con  $\text{N}_2$ .
9. Finalmente los sustratos se someten a tratamiento térmico en atmosfera inerte (nitrógeno) a  $400^\circ\text{C}$  durante una hora.

#### **5.1.5 Depósito a concentraciones 2 y 3 M de hidróxido de amonio a razón molar constante S/Zn=10 y dosificación de la fuente de azufre.**

Los análisis por difracción de rayos X realizados en anteriores experimentos muestran una fuerte contribución de material amorfo depositado sobre los sustratos. Es por ello que un parte en este experimento consiste evaluar si existe un efecto de re cristalización o lo contrario, cuando son sometidos a sinterizado.

La dosificación de thiourea será usada en este experimento para controlar la concentración de iones azufre y a su vez reducir el tamaño de agregado, lo cual pudiera tener un efecto positivo en la transmisión óptica del material.

*Preparación de solución:*

1. Preparar 80mL de solución de  $\text{ZnSO}_4$  en agua desionizada.
2. Preparar 80mL de solución de  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  en agua desionizada.
3. Colocar cuatro sustratos de vidrio dentro del reactor.
4. Agregar cierta cantidad de agua desionizada en el reactor de tal manera que la concentración final de los reactivos en solución sea 0.03, 0.3 y 2 de  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$  respectivamente.
5. Agregar la solución de sulfato de zinc al reactor con agitación cte.

6. Agregar la cantidad requerida de hidróxido de amonio y elevar la temperatura de reactor hasta 80°C.
7. Agregar la solución de thiourea a un razón de 3.33 mL cada 10 minutos hasta agotar dicha solución.
8. Se retiran del baño químico dos sustratos a tres y cuatro horas respectivamente los cuales se enjuagan y secan con N<sub>2</sub>
9. se depositaron películas 2M NH<sub>4</sub>OH con tiempos de reacción de 1 a 4 hrs. y posteriormente algunas de ellas se sometieron a sinterizado a temperatura de 400°C durante una hora en atmosfera de nitrógeno.

## 5.2 Equipos usados para caracterización



Figura. 5.1 Perfilometro mecánico marca DEKTAL II

- longitud de escaneo: 100 micras a 10 cm con resolución proporcional.
- Radio de punta 12.5 µm
- Presión variable del estilete de 25 a 50mg
- Resolución vertical de 10Å

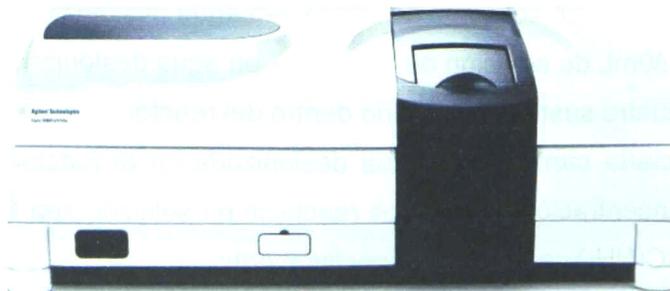


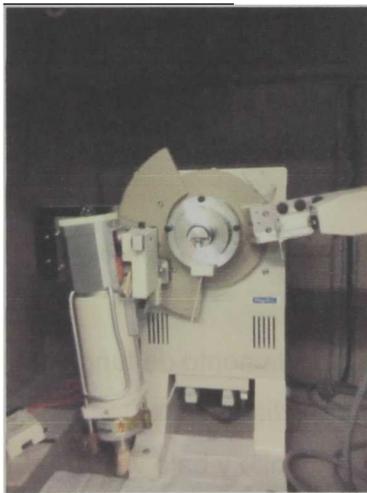
Figura 5.2 Espectrofotómetro marca Cary 5000 UV-Vis-NIR

- Rango de barrido de comprendido entre 175 y 3300 nm (NIR)



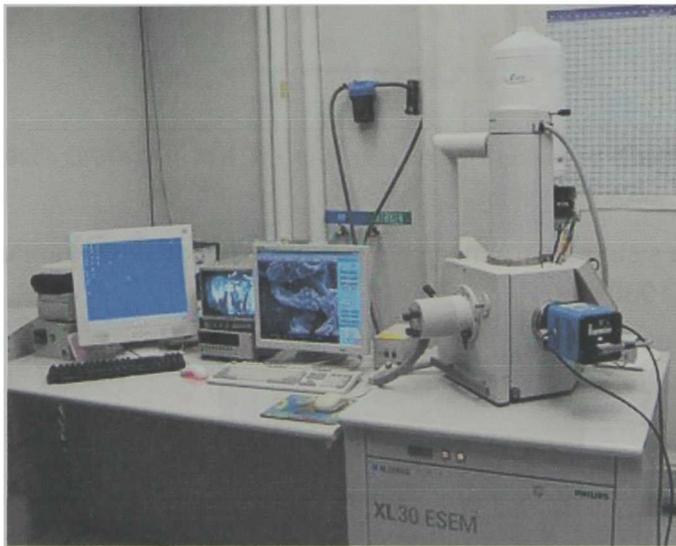
**Figura 5.3** Sistema de alta resistividad eléctrica HEWLETT-PACKARD 4329A, 0-1000V

- Adaptación de sistema para mediciones eléctricas con y sin iluminación
- Rango de 0 a 1000V



**Figura 5.4** Difractómetro marca RIGAKU.

El Difractómetro está equipado con un goniómetro vertical (185mm), Filtro de Ni y un contador centelleo. El tubo generador de radiación es de Cobre ( $K_{\alpha 1}=1.5406\text{\AA}$ ), la potencia máxima es de 2 kW (50 kV y 40 mA), sin embargo, para la mayoría de las mediciones en los materiales se usa 30kV y 20mA (600W). La zona de irradiación en la muestra es controlada por la rejilla de divergencia (DS), se cuenta con Slit de Dispersión (SS) y Slit de Recepción (RS). La resolución de paso (step size) del goniómetro es de  $0.005^\circ$ .



**Figura 5.5** Microscopio electrónico de barrido (XL30 ESEM).

- Emisión térmica de electrones (filamento de tungsteno)
- Detectores para electrones retrodispersados
- Resolución de 3.5nm a 30kV en alto y bajo vacío, <15nm a 3kV a bajo vacío.

## Capítulo 6

### 6.1 Resultados del experimento 1

En trabajos anteriores dentro del grupo de trabajo se han obtenido películas delgadas de CdS con buena calidad cristalina y espesores del orden de 200 nm para tiempos de reacción de una hora.

Los depósitos de ZnS realizados en este experimento se llevaron a cabo en condiciones similares a las usadas en el depósito de películas de CdS sustituyendo la fuente del ion metálico acetato de cadmio por acetato de zinc.

El depósito de ZnS se llevó a cabo en presencia de iones  $\text{OH}^-$  (solución alcalina con un pH promedio de 11) los cuales son aportados por una solución de hidróxido de amonio. Como auxiliar se utilizó una solución amortiguadora de acetato de amonio con la finalidad de mantener el pH constante ante pequeñas variaciones en la concentración de iones  $\text{OH}^-$ . Como fuentes de zinc y de azufre se utilizó el acetato de zinc y la thiourea respectivamente.

La hipótesis de obtención de ZnS mediante un mecanismo similar al empleado en CdS resulta viable en un principio, sin embargo los resultados obtenidos en este primer experimento muestran una evidente discrepancia a lo que era esperado.

Las reacciones llevadas a cabo a razones molares S/Zn comprendidas entre 2 y 10 no presentaron depósito sobre los sustratos, de igual manera en el baño de reacción no se pudo apreciar un cambio de coloración o turbidez alguna, propia de alguna reacción química.

Cabe señalar que en la reacción a razón molar S/Zn igual a 10 se pudo observar una pequeña cantidad de material depositado sobre el sustrato el cual presentaba una contribución a la absorción óptica prácticamente nula al ser evaluado por espectrofotometría UV-Vis.

La ausencia de depósito de material o algún indicativo visual de ello no se pueden atribuir precisamente a la ausencia de una reacción química. Es posible que la

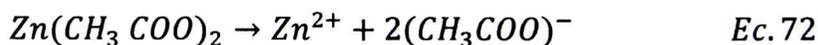
velocidad de reacción sea muy baja que impida alcanzar en una escala de tiempo en horas un considerable grado de conversión de reactivos a productos.

## 6.2 Resultados del experimento 2

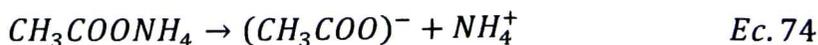
En base a los resultados obtenidos en el experimento 1 en el cual se observó algo de material depositado a la más alta razón de S/Zn, en este experimento se trabajó a una razón molar constante S/Zn=10 y se optó por elevar la concentración de todos los reactivos en un factor 10 con respecto al experimento 1; partiendo del hecho de que la velocidad de reacción es función del número de colisiones entre partículas ( y de la temperatura), y esto está relacionado directamente a la concentración de las especies presentes en solución.

La tasa de depósito guardo una relación directa con la concentración del agente complejante (NH<sub>4</sub>OH), por lo que los depósitos realizados a concentraciones de 2 y 3 M se podían apreciar visualmente; sin embargo la adherencia del material depositado fue muy baja al grado de desprenderse al enjuagar los sustratos después de sacarlos de la solución. A continuación se presenta el mecanismo de reacción llevado a cabo durante el proceso, que son: i) Complejación de los iones metálicos libres de Zn<sup>2+</sup> y ii) la hidrólisis de la thiourea y formación del ZnS.

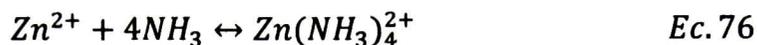
### i) Complejación de iones metálicos libre Zn<sup>2+</sup>



La ecuación 72 muestra la disociación completa de acetato de zinc en sus respectivos iones (zinc y acetato), mientras que la ecuación 73 nos muestra la formación del ácido acético (un ácido débil) que resulta del ion acetato en solución acuosa.



Así como

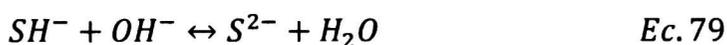


La ecuación 74 corresponde a la disociación completa del acetato de amonio en iones amonio y acetato, mientras que la ecuación 75 aporta amoniaco que reacciona tal como lo muestra la reacción de complejación 76 involucrando los iones de  $Zn^{2+}$  y cuatro ligandos  $NH_3$ . El amoniaco es aportado por la solución de hidróxido de amonio cuya concentración está gobernada por la constante de equilibrio dada por la ec. 77.

$$K_b(298K) = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5} \quad Ec. 77$$

## ii) Hidrolisis de la thiourea y formación de ZnS

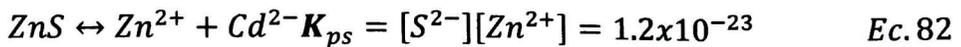
Haciendo referencia a la ecuación 75;



Los iones  $OH^-$  aportados por la ecuación 75 reaccionan con la fuente de azufre (thiourea) como lo muestra la ecuación 78 generando iones sulfhidrilo, diazometano y agua; los iones sulfhidrilo a su vez reaccionan en presencia de iones  $OH^-$  como muestra la ecuación 79.

Finalmente la ecuación 80 involucra la participación de los iones metálicos libres, controlados por la reacción de complejación tal como muestra la ecuación 77 y los aniones liberados en la ecuación 79 para generar ZnS sólido Ec. 80.





De acuerdo a los productos de solubilidad mostrados en las ecuaciones 81 y 82 el ZnS permite una concentración de iones de zinc y azufre mil veces mayor al CdS lo cual resulta en una mayor solubilidad y a su vez lo hace más susceptible a permanecer en forma de iones limitando el fenómeno de depósito por precipitación.

El mecanismo de depósito predominante en el ZnS es el llamado heterogéneo, en el cual, partículas del compuesto son formadas en el seno de la solución para posteriormente precipitar sobre el sustrato a diferencia del CdS en el cual hidróxido de cadmio es adsorbido en la superficie del sustrato para posteriormente reaccionar con los aniones y formar CdS como lo muestra el siguiente esquema.

### 6.3 Resultados del experimento 3

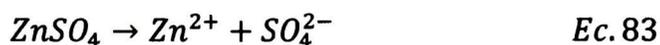
La idea de sustituir la fuente de zinc parte del hecho que en algunos trabajos informados en la literatura hacen referencia al efecto de los aniones aportados por la fuente del ion metálico sobre la calidad del depósito. En estos estudio [25] se evalúa el efecto de la tasa de depósito, la cual aumenta en orden ascendente con las siguientes sales  $\text{CdI}_2$   $\text{CdSO}_4$   $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  correspondiendo a la fuerza de complejación entre el  $\text{Cd}^{2+}$  con su respectivo anión. Una de las explicaciones a la formación de complejos entre aniones y cationes es la fuerte interacción coulombiana, comparada con la energía de agitación térmica del sistema, lo cual sugiere que existe una débil interacción de complejación comparado con la aportada por el amoniaco.

El uso de sulfato de zinc como fuente del ion metálico ( $\text{Zn}^{2+}$ ), la eliminación de la solución buffer ( acetato de amonio) , así como la variación en la concentración del agente complejante de 1M, 2M y 3M resulto en una mayor tasa de depósito y adherencia de material en el sustrato. Así mismo se pudo observar una gran cantidad de material precipitado en el baño de reacción.

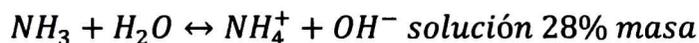
El aumento en la concentración del agente complejante (NH<sub>4</sub>OH) tiene dos efectos opuestos, en un principio controla mediante el amoniaco la cantidad de iones metálicos disponibles limitando la velocidad de reacción, y por otro lado incrementa la concentración de iones OH<sup>-</sup> acelerando la reacción debido a una mayor hidrolisis de la thiourea. A continuación se muestran los mencionados mecanismos de reacción.

### **i) Complejación de iones metálicos libres Zn<sup>2+</sup>**

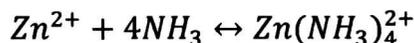
La disociación completa del sulfato de zinc



Los iones Zn<sup>2+</sup> liberados en la disociación de ZnSO<sub>4</sub> (Ec. 83), a su vez reaccionan con el amoniaco aportado en la siguiente reacción. (Ec. 75, solución de NH<sub>4</sub>OH)

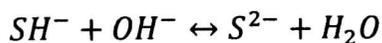
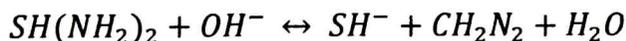


donde el átomo central (zinc) es complejado por cuatro ligandos NH<sub>3</sub> de acuerdo a la siguiente reacción (Ec. 77):

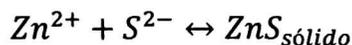


### **ii) Hidrolisis de la thiourea**

La thiourea reacciona con los iones hidroxilo (medio básico) aportados por la reacción mostrada en la ecuación 78 (solución de NH<sub>4</sub>OH). La reacción de la thiourea con los iones OH<sup>-</sup> genera como productos el diazometano, iones sulfhidrilo, iones azufre y agua de acuerdo a las siguientes reacciones. (Ec. 78 y 79)



Finalmente los iones libres de  $Zn^{2+}$ , es decir los no complejados por el  $NH_3$  (Ec. 77) reaccionan con los iones  $S^{2-}$  liberados por la thiourea (Ec. 79) para formar sulfuro de zinc (Ec. 80) el cual precipita para formar una película delgada.



## 6.4 Resultados del experimento 4

En base a los resultados obtenidos en el experimento 3 en el cual se observó una mejora en la homogeneidad, así como un incremento en la tasa de depósito para tiempos de reacción de una hora, en este experimento se optó por evaluar la dependencia del espesor en función del tiempo de reacción de 1 a 4 horas con intervalos de una hora.

### 6.4.1 Medición de espesores (perfilometría)

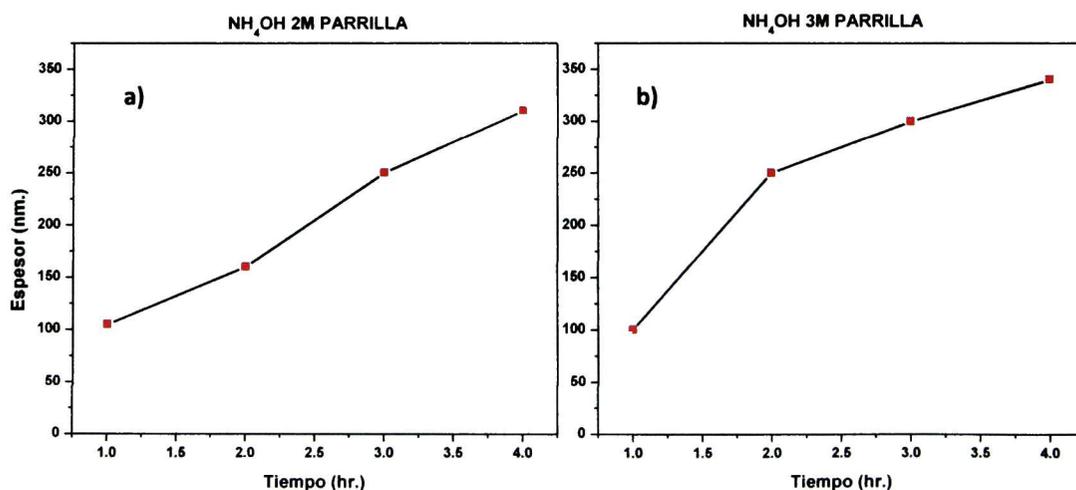
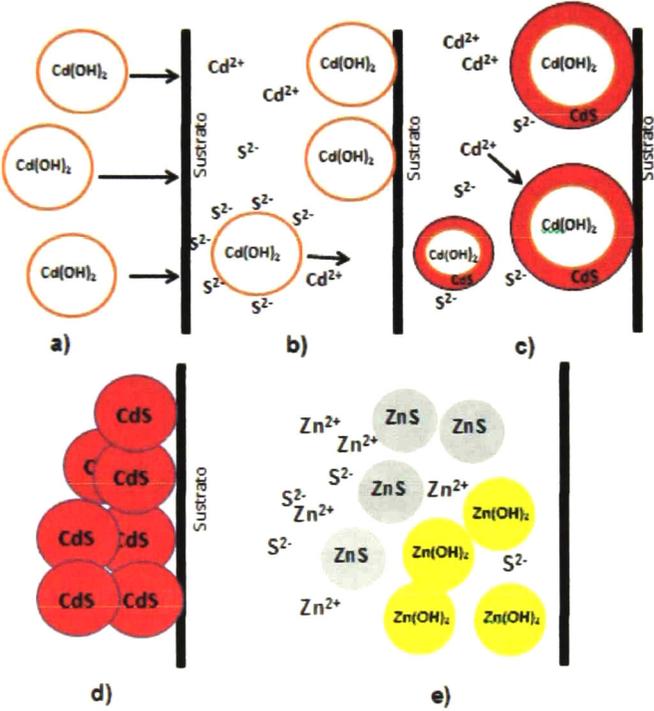


Figura. 6.1 Espesores de películas a) 2M  $NH_4OH$ , b) 3M  $NH_4OH$

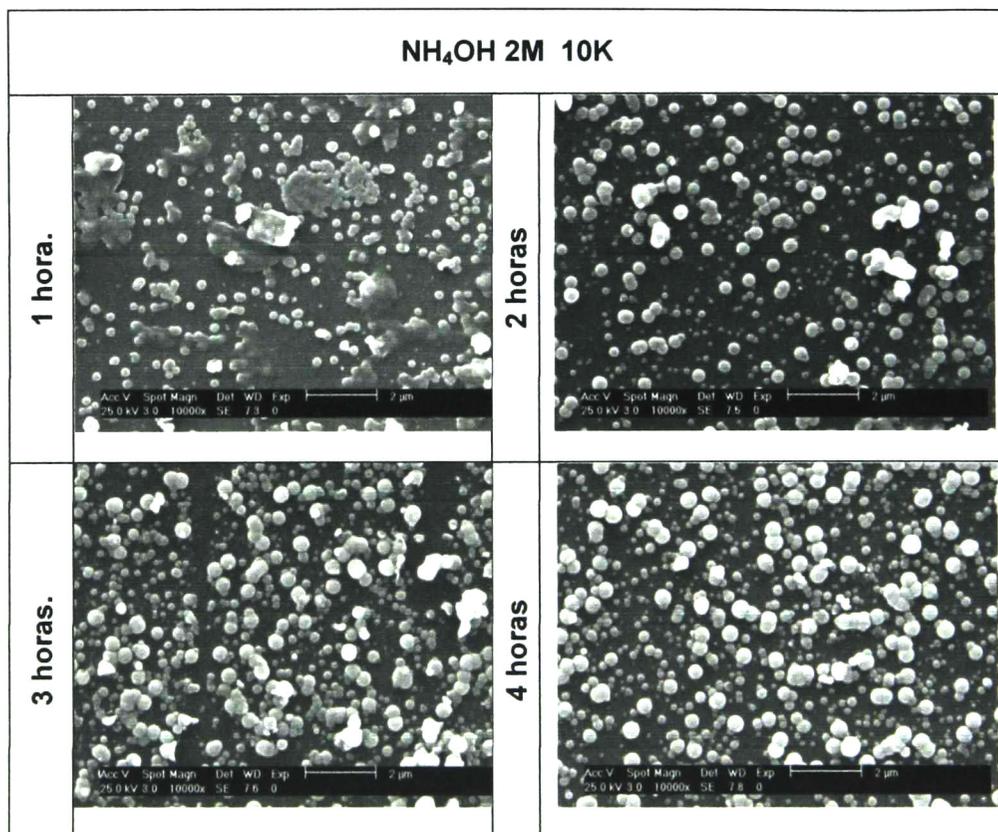
Las figura 6.1 a) y b) muestran la variación de espesores de 1 a 4 horas para depósitos a  $80^\circ C$  con concentraciones 2 y 3 molar del agente complejante. Se puede apreciar de la figura 6.1 a) que el espesor se incrementa linealmente con el tiempo de depósito, comportamiento característico del crecimiento por baño

químico llamado "clúster por clúster". Cuando se incrementó el contenido de hidróxido de amonio (3M), la tasa de depósito de 1 a 2 horas es mayor que el observado para el rango de 2 a 4 horas. Es importante tener en cuenta que en el depósito por baño químico existen dos mecanismos de formación de la película delgada; el clúster por clúster y el ion por ion (figura 6.2) y ambos pueden contribuir a la tasa de depósito. En el caso de la solución a 3M el comportamiento observado es predominantemente ion por ion [25].



**Figura 6.2** Pasos envueltos en la formación de CdS y ZnS. a) difusión de partículas de hidróxido coloidal en la superficie b) reacción de azufre (formado en solución o catalizado por el hidróxido en la superficie) intercambio se azufre e hidróxido c) esta reacción es se extiende a la superficie y a la solución. d) eventualmente las partículas de CdS unirán entre sí para dar lugar a agregados. Por otro lado el inciso e) muestra la formación y precipitación de ZnS.

## 6.4.2 Microscopia electrónica de barrido



**Figura 6.3** Microfotografías SEM con amplificación 10K para depósitos de 1 a 4 hrs y concentración 2M de NH<sub>4</sub>OH

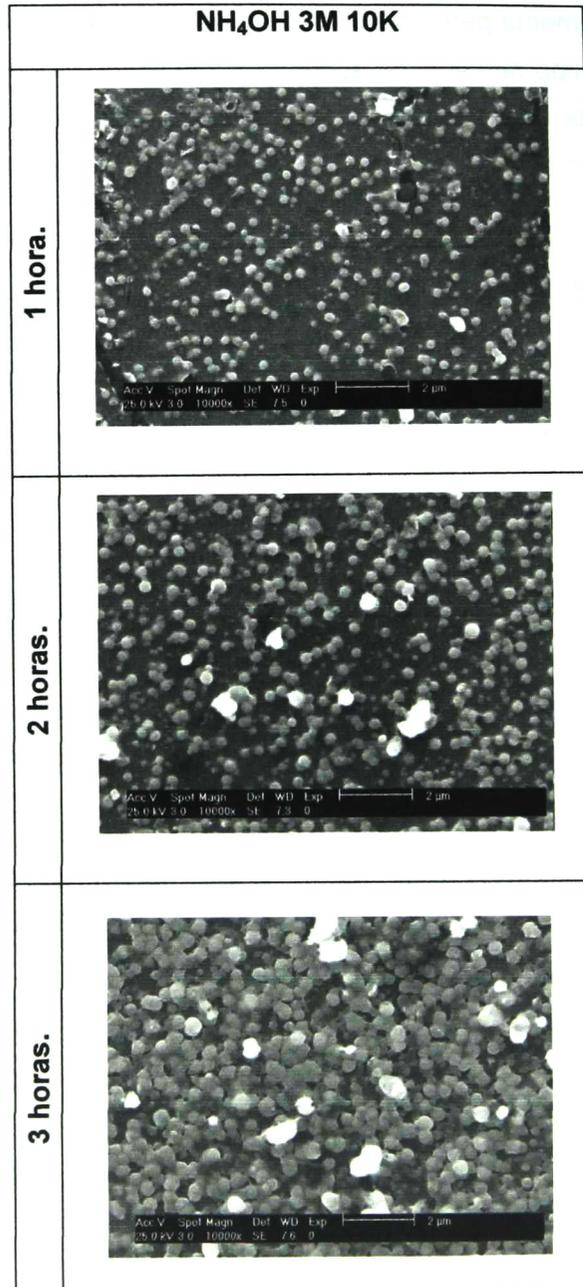
En la figura 6.3 se presentan las imágenes por SEM de las superficies de las películas correspondientes a las muestras discutidas en la figura 6.1. Se observa que a 1 hora de depósito en la superficie del sustrato se van adhiriendo partículas de forma esférica con un tamaño muy uniforme del orden de 250 nanómetros de diámetro. También se observa el depósito de otras partículas de forma esférica, con diámetros más pequeño por debajo del medio orden de magnitud respecto a las partículas grandes. Se observa también de la figura 6.3, que a medida que se incrementa el tiempo de depósito, el diámetro de las

partículas se incrementa pero éstas alcanzan un tamaño máximo; de tal forma que al aumentar el tiempo de depósito aumenta la densidad de dichas partículas. Otra característica es la presencia de otras partículas con geometría diferente a la esférica y que además se distinguen por mostrar un contraste de grises distinto.

Cabe mencionar que debido a la alta resistividad eléctrica de las películas, fue necesario evaporar una capa delgada de oro sobre la superficie para evitar carga sobre el espécimen que pudiera afectar la calidad de la imagen, sin embargo si la película presenta agregados de materiales diferentes, el contraste de grises entre ellos será muy diferente como se presenta en la imágenes de SEM. Se observa que las películas con una concentración mayor de partículas “brillantes” se presentan a tiempos de depósito de 3 y 4 horas.

En la figura 6.4 se presentan las imágenes de las películas preparada a concentración 3M de hidróxido de amonio, las cuales muestran agregados con una apariencia menos esférica respecto a aquellos obtenidas a concentración 2M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  debido a que algunas de ellas presentan coalescencia entre sí.

Así mismo el tamaño de las partículas se incrementa con el tiempo de depósito hasta alcanzar un tamaño similar a las muestra con 2 M de hidróxido de amonio. Hay dos diferencias apreciables entre los depósitos de 2 y 3 M; uno es que las partículas a 3M pierden su forma esférica (más irregulares) y segundo, la densidad de partículas por unidad de área a los mismos tiempos es mucho mayor para películas a 2M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Se observa también la presencia de partículas brillantes sobre la superficie y un incremento en la concentración de estas con el tiempo de depósito; similar como sucede en las películas a 2 M.



**Figura 6.4** Microfotografías SEM con amplificación 10K para depósitos de 1 a 3 hrs. y concentración 3M de NH<sub>4</sub>OH

### 6.4.3 Difracción de rayos X

Los Difractogramas de las muestras depositadas a concentración 2 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  a diferentes tiempos se muestran en la figura 6.5; como se ve de la figura los rayos X no presentan "picos" definidos lo cual es una evidencia que las partículas observadas en las imágenes SEM son de fase amorfa. Sin embargo se observa "montada" sobre la señal amorfa una pequeña protuberancia localizada a un valor  $2\theta=28.5$  la cual puede corresponder a los planos cristalinos (111) de la fase cúbica Zincblenda del ZnS, también se observa que dicha protuberancia es más distinguible para 3 y 4 horas. Es posible que las partículas brillantes observadas en las imágenes de SEM correspondan al compuesto ZnS mientras que el resto a otro compuesto con fase amorfa. Adicionalmente el ancho medio grande de la protuberancia a 28.5 puede atribuirse a un tamaño de grano de dimensiones nanométrica,

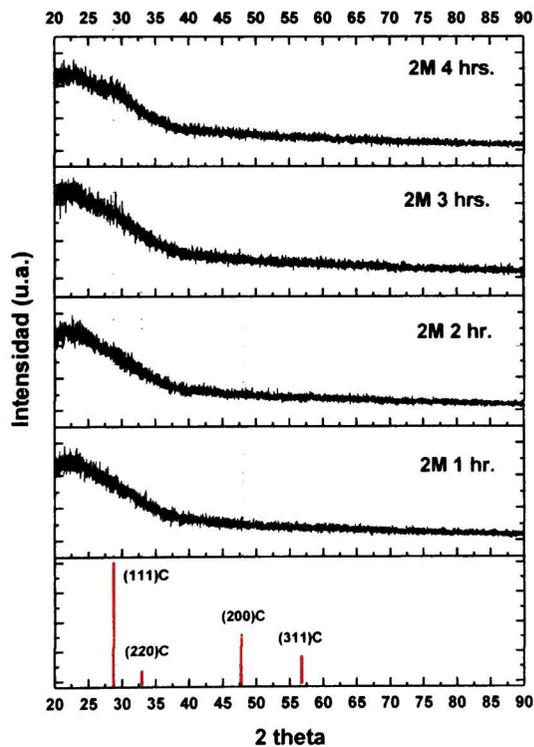
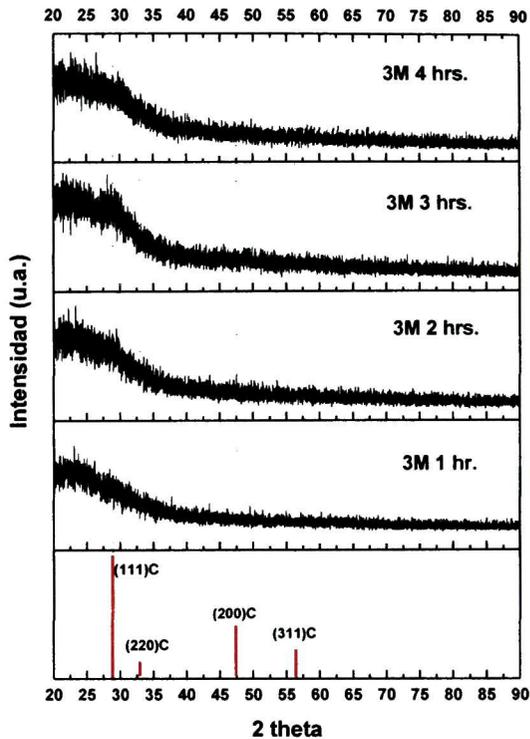


Figura 6.5 Difractogramas de películas 2M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con tiempo de depósito de 1-4 hrs.



**Figura 6.6** Difractogramas de películas 3M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con tiempo de depósito de 1-4 hrs.

Los difractogramas de las películas a 3M son muy similares a las películas preparadas a 2M. La película es amorfa y a medida que se incrementa el tiempo de depósito, se comienza a formar la fase cristalina, muy probablemente relacionada al ZnS

En la figura 6.7 se muestran los espectros de transmisión óptica correspondientes a las películas mostradas en la gráfica de espesores 6.1. Como se ve en a) y b) de la figura 6.7 la transmisión óptica de las películas se reduce a medida que se incrementa el tiempo de depósito, esto es un indicativo que el espesor de la película se incrementa, esto es que una mayor de área de vidrio se encuentra cubierta tal como lo muestra SEM (figura 6.3 y 6.4). En general se observa que a medida que disminuye la longitud de onda, la transmisión disminuye pero no lo

hace abruptamente, este comportamiento es característico del material amorfo; corroborado por los resultados de rayos X discutidos anteriormente. Se observa que al incrementar la concentración del agente complejante (de 2M a 3M) el valor en la transmisión a bajas longitudes de onda menor. Este resultado podría estar en contradicción con las imágenes observadas de SEM; esto es, a espesores similares transmisiones similares, sin embargo es posible que la geometría de las partículas que forman las películas, tengan un efecto en los espectros. Las partículas esféricas tienen una reflexión menor que aquellas con una forma más irregular como es el caso de las depositadas a 3M.

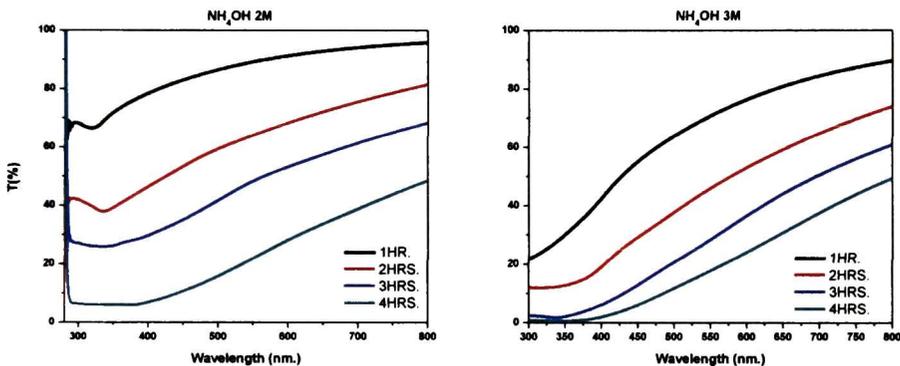


Figura 6.7 Espectros de transmisión óptica para películas de 1 a 4 hrs. a) 2M NH<sub>4</sub>OH b) 3M NH<sub>4</sub>OH

## 6.5 Resultados del experimento 5

Algunos procedimientos previos utilizados en el grupo de trabajo para obtener CdS consistieron en dosificar la fuente de azufre. Este proceso favoreció la disminución en el tamaño de agregado depositado sobre el sustrato, generando depósitos más homogéneos. Tomando como punto de referencia lo antes mencionado así como los resultados obtenidos en los experimentos 1, 2, 3 y 4 en los cuales se logró incrementar la tasa de depósito y la adherencia de material con tamaños de agregado superior a los 200nm, en este experimento se dosificó la thiourea a razón de 3.3mLI/10min, y además, se evaluó el efecto del sinterizado sobre la calidad cristalina de la películas.

Se prepararon películas a concentración 2 y 3M de agente complejante y solo para tiempos de reacción de 3 y 4 horas; debido a que estas fueron de las mejores condiciones experimentales para obtener depósitos uniformes y con los mayores espesores, así como una mayor contribución a la señal en  $2\theta=28.5^\circ$  en los difractogramas de rayos X

### 6.5.1 Medición de espesores (perfilometría),

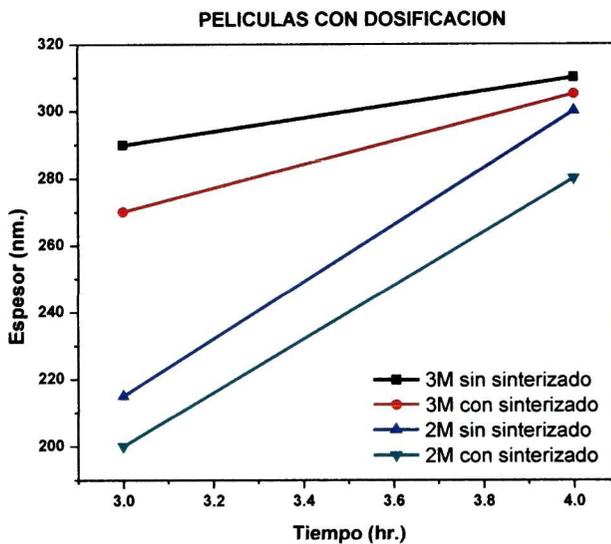
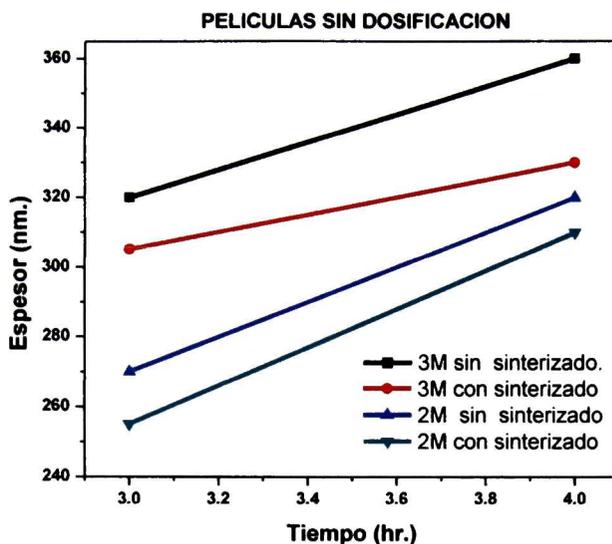


Figura 6.8 Variación de espesor en películas con dosificación, con y sin sinterizado

De La figura 6.8, se puede ver que el espesor de las películas con y sin sinterizado a una concentración fija de agente complejante varia proporcionalmente entre sí, en el intervalo de 3 y 4 horas, siendo siempre de espesor superior aquellas películas sin sinterizado. También de acuerdo a la misma figura se puede ver que la tasa de depósito a una concentración 2M de hidróxido de amonio es menor con respecto a los depósitos preparados a concentración 3M.

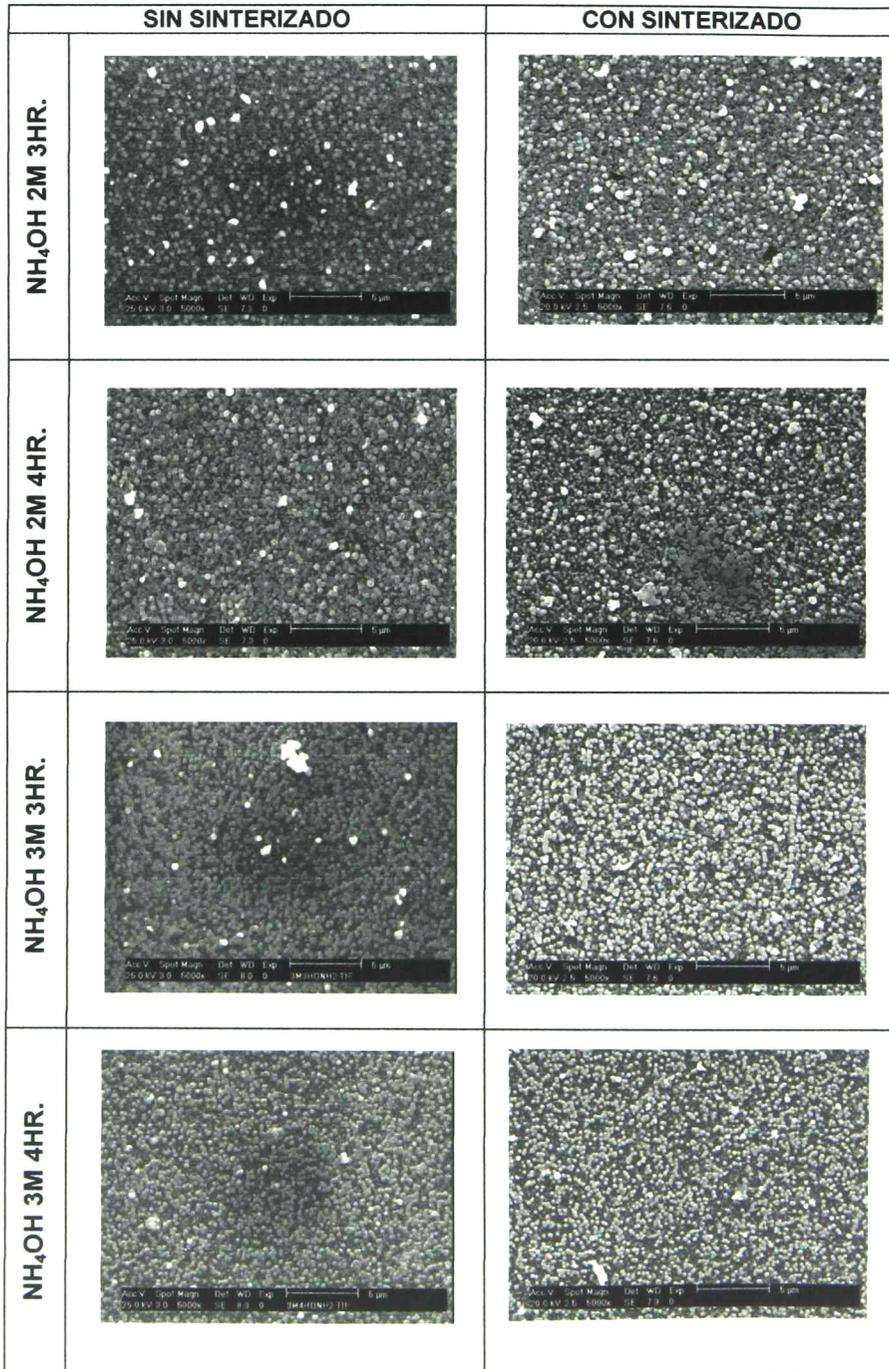


**Figura 6.9** Variación de espesor en películas sin dosificación con y sin sinterizado

Por otra parte los espesores de las películas depositadas sin dosificación de fuente de azufre son mostrados en la figura 6.9 en la cual se puede observar un comportamiento similar a los depósitos con dosificación (figura 6.8), sin embargo la tasa de depósito entre 3 y 4 horas a concentraciones 2 y 3M es muy similar entre sí, a diferencia de la figura 6.8 en la cual tasa de depósito a 2M es mayor respecto a 3 M.

Las películas depositadas con dosificación de azufre suelen tener espesores bajos respecto a aquellas sin dosificación, y si a esto le aparamos el efecto de sinterizado, dicho espesor tiende a disminuir aún más. La figura 6.10 muestra las imágenes correspondientes a las películas con dosificación preparadas a concentraciones 2 y 3 M de agente complejante, para tiempos de reacción de 3 y 4 hrs. Entre este conjunto se hallan las respectivas imágenes de películas con y sin tratamiento térmico. Una característica común entre las películas con sinterizado tanto como sin él, es un tamaño de agregado pequeño, el cual no se modifica al incrementar el tiempo de depósito de 3 a 4 hrs., se observa también que cuando se incrementa la concentración del agente complejante, la película es menos uniforme para ambos tiempos de crecimiento.

## 6.5.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)



**Figura 6.10** Microfotografías amplificación 5K, para películas con dosificación a 3 y 4 hrs. a concentración 2 y 3M de NH<sub>4</sub>OH

En general las partículas que se ven en las imágenes tanto con sinterizado como sin sinterizado, tienen una distribución de tamaño muy pequeña, lo cual es característico en tiempos de reacción grandes (3 y 4 hrs.) como ya había sido descrito en los resultados del experimento 4. En la figura 6.10 se observa la presencia de algunas partículas muy brillantes, evidenciando la presencia de otro material diferente al que mayoritariamente está depositado, se observa también que el tratamiento térmico no afecta apreciablemente la presencia de dichas partículas.

Las imágenes de las películas depositadas sin dosificación para 3 y 4 horas a 2 y 3M de concentración del agente complejante, con y sin sinterizado se presentan en la figura 6.11. El comportamiento observado en función de los diferentes parámetros de depósito mencionado, es muy similar a las muestras preparadas con dosificación. Pero la diferencia más apreciable, es un mayor número de partículas brillantes con respecto a las películas dosificadas; así como un ligeramente mayor tamaño de agregado con respecto a las películas dosificadas. Dicho de otra manera el proceso de dosificación de la fuente de azufre tiende a disminuir el tamaño de agregado, y a su vez favorece la coalescencia entre agregados

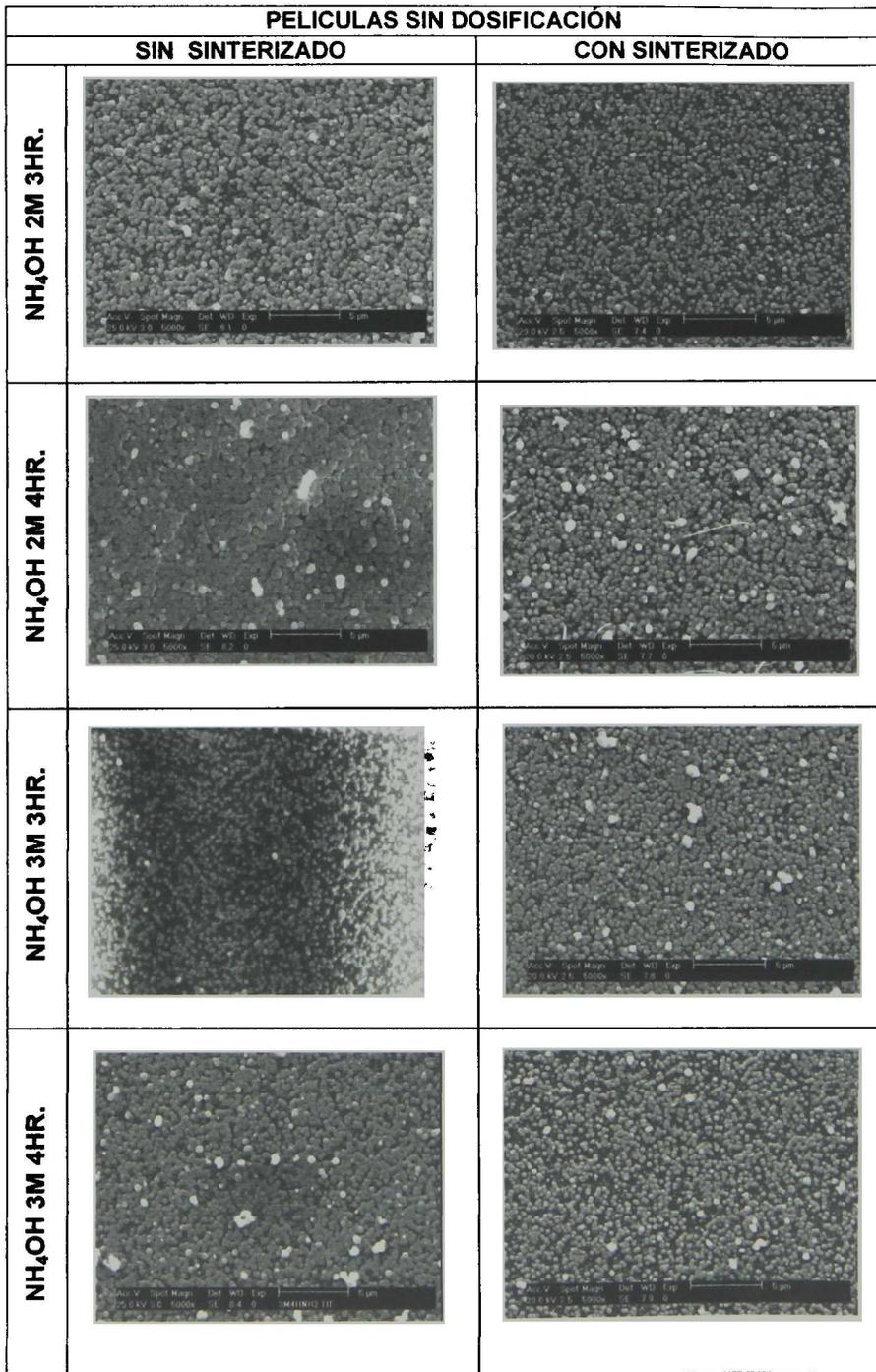


Figura 6.11 Microfotografías amplificación 5K, para películas sin dosificación a 3 y 4 hrs. a concentración 2 v 3M de NH<sub>4</sub>OH

### 6.5.3 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Tabla 6.1 EDS. Razón molar S/Zn de películas sin sinterizado con y sin dosificación.

<b>SIN SINTERIZADO</b>			
<b>SIN DOSIFICACIÓN</b>			
<b>MUESTRA</b>	<b>% atómico Zn</b>	<b>% atómico S</b>	<b>S/Zn atómico</b>
<b>2M3H</b>	13.3	8.83	0.66
	11.69	7.09	0.61
<b>2M4H</b>	13.01	8.38	0.64
	13.17	8.6	0.65
<b>3M3H</b>	11.54	6.92	0.60
	11.53	6.94	0.60
<b>3M4H</b>	11.76	7.31	0.62
	11.92	7.7	0.65
<b>CON DOSIFICACIÓN</b>			
<b>MUESTRA</b>	<b>% atómico Zn</b>	<b>% atómico S</b>	<b>S/Zn atómico</b>
<b>2M3H</b>	9.94	5.91	0.59
	9.99	5.86	0.59
<b>2M4H</b>	9.69	5.78	0.60
	9.33	5.55	0.59
<b>3M3H</b>	10.09	5.81	0.58
	9.52	5.48	0.58
<b>3M4H</b>	11.72	7.56	0.65
	11.79	7.54	0.64

La tabla 6.1 muestra la razón atómica S/Zn de las películas depositadas a concentraciones 2 y 3 M de hidróxido de amonio 3 y 4 horas, tal como fueron depositadas (todas sin el tratamiento térmico.). Los análisis se presentan por duplicado. En general se ve que para todas las muestras la razón S/Zn está muy fuera de la estequiometría 1:1 del ZnS.

También se puede observar que la razón S/Zn en películas sin dosificación para los tiempos de reacción de 3 y 4 horas es muy similar entre sí, mientras que esta se incrementa considerablemente en las películas con la dosificación al pasar de 3 a 4 horas de reacción, lo cual está relacionado con una mayor disponibilidad de azufre debido a la adición dosificada de la thiourea a las 4 horas de reacción.

**Tabla 6.2 EDS. Razón molar S/Zn de películas con sinterizado, con y sin dosificación.**

<b>CON SINTERIZADO</b>			
<b>SIN DOSIFICACIÓN</b>			
<b>MUESTRA</b>	<b>% atómico Zn</b>	<b>% atómico S</b>	<b>S/Zn atómico</b>
<b>2M3H</b>	10.25	5.87	0.57
	10.4	5.92	0.57
<b>2M4H</b>	16.47	10.78	0.65
	16.46	10.58	0.64
<b>3M3H</b>	13.11	8.26	0.63
	13.08	8.41	0.64
<b>3M4H</b>	7.49	3.34	0.45
	/	/	/
<b>CON DOSIFICACIÓN</b>			
<b>MUESTRA</b>	<b>% atómico Zn</b>	<b>% atómico S</b>	<b>S/Zn atómico</b>
<b>2M3H</b>	6.88	2.98	0.43
	6.96	3	0.43
<b>2M4H</b>	10.06	5.83	0.58
	10	5.81	0.58
<b>3M3H</b>	11.2	6.85	0.61
	/	/	/
<b>3M4H</b>	8.82	4.83	0.55
	8.96	4.74	0.53

Por otra parte la tabla 6.2 muestra la razón atómica S/Zn de las películas discutidas en la tabla 6.1, con la diferencia que estas fueron sometidas a tratamiento térmico. En general la razón S/Zn de las películas con sinterizado es menor respecto a las películas sin sinterizado, lo que nos indica una pérdida de azufre. Cabe mencionar que las películas con dosificación y con sinterizado presentaron una mayor disminución en la razón S/Zn respecto a aquellas sin dosificación y con sinterizado. En otras palabras las muestras dosificadas resultaron ser más susceptibles a perder azufre en el tratamiento térmico, lo cual es muy evidente en las películas 2 y 3M con 4 horas de reacción.

### 6.5.4 Difracción de rayos X

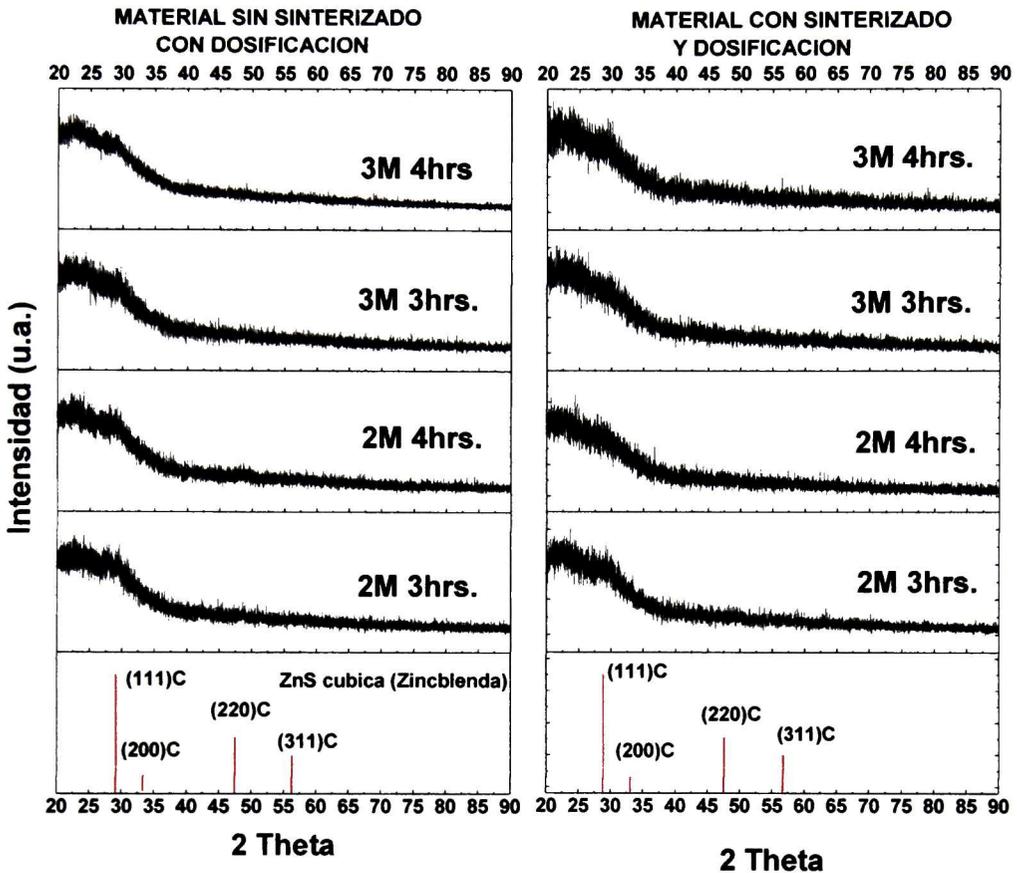
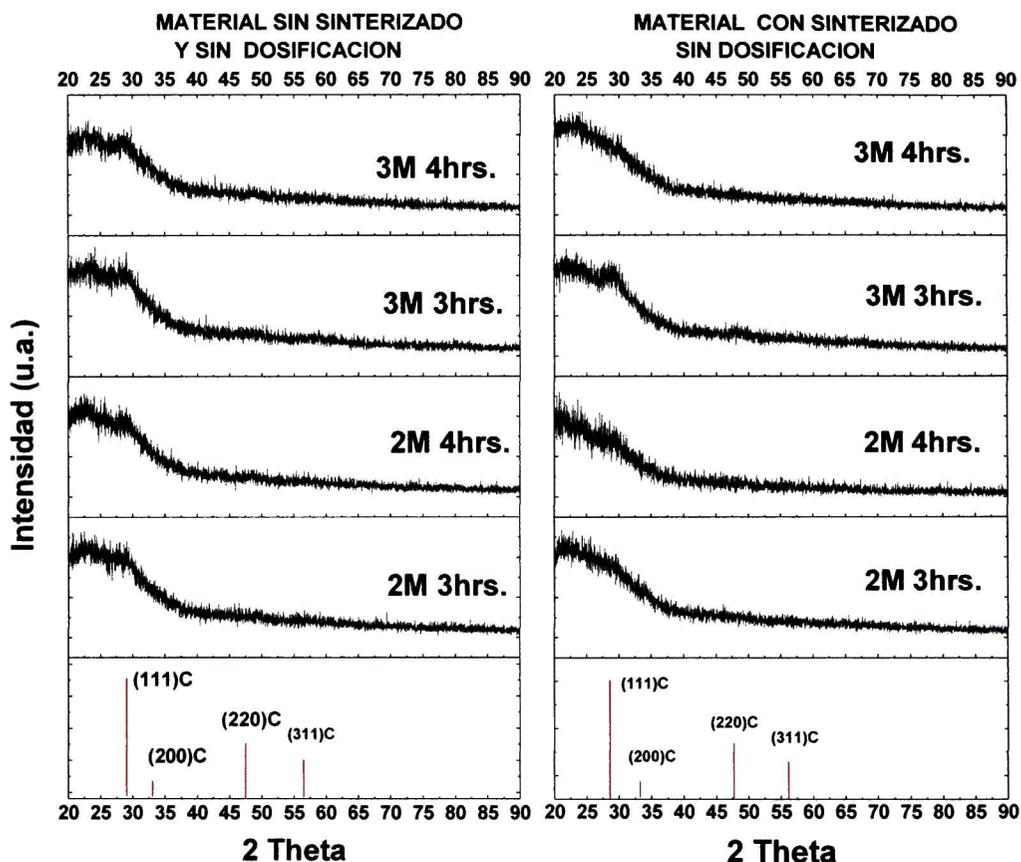


Figura 6.12 Difractogramas de material dosificado con concentración 2 y 3 M para 3 y 4 hrs. de reacción.

La figura 6.12 muestra los difractogramas de las películas dosificadas cuyas imágenes se muestran en la figura 6.10. Tanto en los difratogramas de las películas con sinterizado como en las películas sin sinterizado se puede ver que a ángulos  $2\theta = 28.5^\circ$  existe una pequeña protuberancia la cual podría estar asociada al plano (111) de la fase cúbica del ZnS tipo Zincblenda, o al plano (213) de la fase tetragonal del  $Zn(OH)_2$  [25]. Adicionalmente si se comparan los difractogramas de las películas no sinterizadas con las sinterizadas, estas últimas presentan una razón señal-ruido menor, esto significa que el tratamiento térmico da lugar a una disminución en el espesor



**Figura 6.13** Difractogramas de películas sin dosificado con concentración 2 y 3 M para 3 y 4 hrs. de reacción.

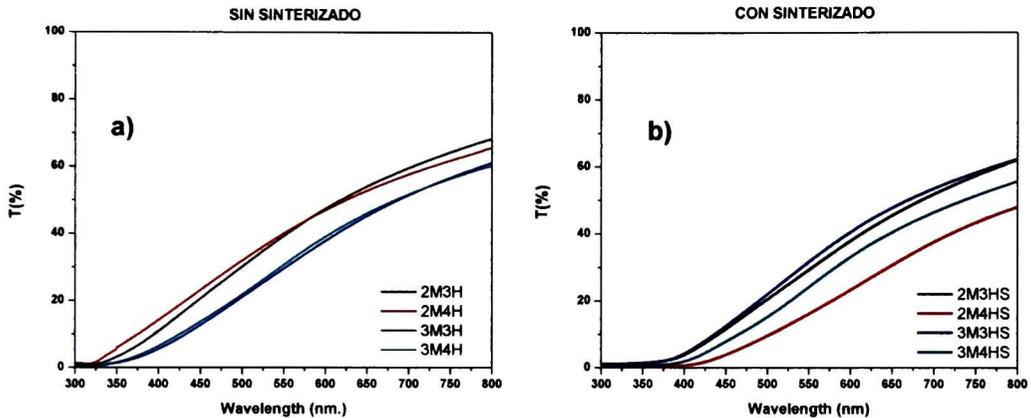
Para el caso de películas sinterizadas sin dosificación de azufre, con y sin tratamiento térmico, los difractogramas correspondientes se presentan en la figura 6.13. Se puede apreciar que similar a las películas dosificadas, la protuberancia alrededor de  $28.5^\circ$  presenta una mayor intensidad relativa con respecto a la banda amorfa, esto significa que estas películas contienen una mayor cantidad de material asociado a los compuestos  $ZnS$  y  $Zn(OH)_2$  o  $ZnO$

Otra característica importante tomando en cuenta que todas las muestras se midieron bajo el mismo ángulo de incidencia ( $.5^\circ$ ) es que el nivel de ruido (razón

señal/ruido) en los difractogramas de películas dosificadas es superior a aquellos de películas no dosificadas. En concordancia con los resultados de perfilometría, esto se debe a que las películas sin dosificación son más gruesas.

### 6.5.5 Espectrofotometría (UV-Vis)

#### Películas sin dosificación



**Figura. 6.14** Espectros de transmisión de películas sin dosificación a) sin sinterizado y b) con sinterizado

Como se puede ver de la figura 6.14 b) la absorción óptica en las películas con sinterizado se corre a mayores longitudes de onda, evidenciando una mayor amorfocidad del material como consecuencia del tratamiento térmico. Usando un modelo de bandas parabólicas para materiales de gap directo en las película sin dosificación, se obtuvieron valores de ancho de banda prohibida entre 3.25 y 3.5 eV (figura 6.15 a)), lo cual puede estar relacionado con el ZnS, Zn(OH)<sub>2</sub> y ZnO cuyos anchos de banda prohibida son 3.6, 3 y 3.2 eV respectivamente.

Aplicando el mismo modelo a las películas tratadas térmicamente, se obtienen valores de banda prohibida mucho más pequeños (figura 6.15 b)). Esto nos indica que el modelo ya no es el adecuado por tratarse de material más amorfo, resultado muy posiblemente de la degradación del ZnS o pérdida de azufre por

sublimación, lo cual se corrobora por análisis de difracción de rayos X y espectroscopia de energía dispersiva.

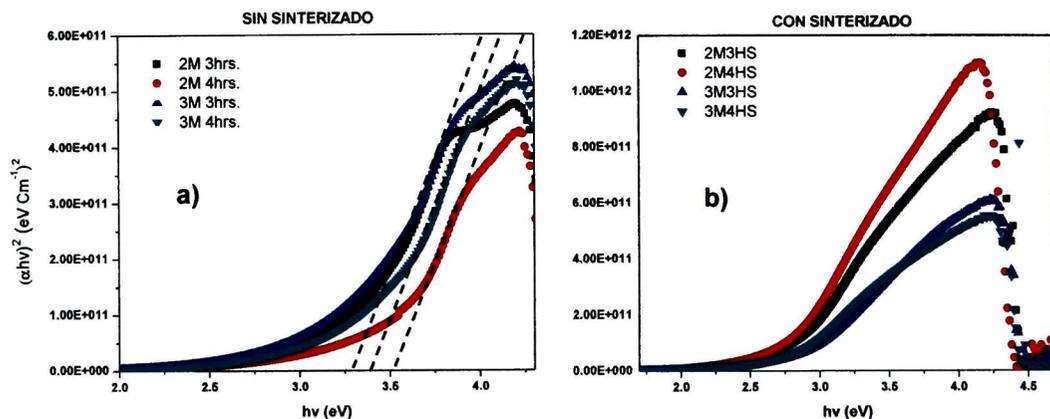


Fig. 6.15 Calculo de gap en muestras sin dosificación a) sin sinterizado b) con sinterizado

### 6.5.6 Resistividad eléctrica

Tabla. 6.3. Resistividad eléctrica películas a 4 horas de reacción, preparadas a concentración 2 y 3M de  $\text{NH}_4\text{OH}$

RESISTIVIDAD ELÉCTRICA		
PELÍCULAS CON DOSIFICACIÓN (4HRS.)		
$[\text{NH}_4\text{OH}]$	SIN SINTERIZADO	CON SINTERIZADO
2M	$6 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$	$3 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$
3M	$2 \times 10^{11} \Omega\text{-cm}$	$8 \times 10^{12} \Omega\text{-cm}$
PELÍCULAS SIN DOSIFICACIÓN (4HRS.)		
$[\text{NH}_4\text{OH}]$	SIN SINTERIZADO	CON SINTERIZADO
2M	$6 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$	$8 \times 10^9 \Omega\text{-cm}$
3M	$9 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$	$1 \times 10^{10} \Omega\text{-cm}$

La tabla 6.3 contiene los valores de resistividad eléctrica de las películas depositadas a una concentración 2 y 3 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con y sin sinterizado para 4 horas de reacción, debido a que para este tiempo de reacción se obtuvieron las mejores películas, hablando en términos de distribución de tamaño de agregado.

Se puede ver que las películas sin dosificación y sin sinterizado tienen valores de resistividad del orden de  $10^8 \Omega\text{-cm}$ , y al ser tratadas térmicamente la resistividad incrementa en un orden de magnitud aproximadamente. Lo mismo sucede en las películas con dosificación, las cuales al ser tratadas térmicamente incrementa su valor de resistividad de  $10^{11}$  a  $10^{12} \Omega\text{-cm}$ .

De manera general, las películas depositadas a 3M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  son más resistivas respecto a aquellas depositadas a 2M, y a su vez la resistividad de las películas dosificadas, es mayor respecto a aquellas no dosificadas, esto puede estar asociado con efecto de fronteras debido a un menor tamaño de agregado en las películas dosificadas.

## CONCLUSIONES.

El depósito de películas delgadas de ZnS a 90°C y con agitación de 60rpm utilizando acetato de zinc, thiourea e hidróxido de amonio como agente complejante, a concentraciones  $1.8 \times 10^{-3} \text{M}$ ,  $3.6 \times 10^{-3} \text{M}$  y  $.34 \text{M}$  respectivamente, resulto en tasas de reacción muy bajas, con respecto a la obtención de películas delgadas de CdS a las mismas condiciones de reacción (solo cambiando la fuente de iones metálicos).

Al variar la razón molar S/Zn desde 2 hasta 10 fue posible depositar muy pequeñas cantidades de material a las más altas razones. Posteriormente y con respecto al experimento anterior se elevó en un factor 10 la concentración de acetato de zinc y de la thiourea, variando la concentración de agente complejante desde 1 hasta 3 M, a una razón molar constante S/Zn=10, con lo cual se pudo observar que a concentraciones 2 y 3 M de agente complejante se obtenían depósitos con poca adherencia en el sustrato.

Sustituyendo nuevamente la fuente de iones metálicos (por  $\text{ZnSO}_4$ ) y usando concentraciones  $.03$  y  $.3 \text{ M}$  de sulfato de zinc y thiourea respectivamente junto a altas concentraciones de agente complejante (2 y 3 M), se pudo mejorar la tasa así como la adherencia de los depósitos, los cuales presentaban una fase predominantemente amorfa (ya sinterizados) y además al ser observados por microscopia SEM mostraban una gran cantidad de *pin holes*, los cuales fue posible reducir incrementando el tiempo de reacción, alcanzando un espesor superior a los 300 nm a 3 y 4 hrs.

Finalmente, una vez que se lograron obtener depósitos homogéneos con buena adherencia y un tamaño de agregado superior a los 200 nm, se pretendió mejorar la homogeneidad de la película dosificando la fuente de azufre; por otra parte debido a que el material con sinterizado presentaba una fase amorfa, se decidió evaluar los depósitos sin sinterizado, tal y como fueron crecidos.

Obteniendo que:

- Por primera vez en el grupo de trabajo se ha utilizado la técnica de CBQ para obtener ZnS.
- La utilización de  $Zn(SO_4)$  como fuente de iones metálicos mejoro la calidad de depósito, contrario a lo reportado para CdS.
- Altas razones molares S/Zn y concentraciones 2 y 3M de hidróxido de amonio favorecieron la formación de material sobre los sustratos.
- Se presentó una reducción en el tamaño de agregado, así como buena adherencia y una distribución de tamaño de agregado uniforme. como efecto de la dosificación de la fuente de azufre.
- En general las películas presentaron una fase predominantemente amorfa sin efectos de re cristalización durante el sinterizado a  $400^{\circ}C$  en atmosfera de Nitrógeno.
- Los difractogramas presentaron una ligera señal a un ángulo  $2\theta \approx 28.5$ , la cual pudiera estar relacionada al plano (111) de la fase cubica del ZnS o también al plano (213) de la fase tetragonal del  $Zn(OH)_2$
- La señal presente en los difractogramas a ángulo  $2\theta \approx 28.5$  tiene un ancho medio grande, lo cual está asociado a un tamaño de grano de dimensiones manométricas.
- De acuerdo a lo análisis de espectroscopía de energía dispersiva, todas las películas presentaban una razón S/Zn < 1, fuera de la estequiometria 1:1 del ZnS. Esto es un indicio de que las películas pudieran estar formadas por una mezcla de hidróxido y calcogenuro.
- En películas sin dosificación de fuente de azufre se alcanzaron valores de resistividad del orden de  $10^8 \Omega\text{-cm}$ , mientras que en las películas con dosificación el valor de resistividad aumentaba hasta  $10^{11} \Omega\text{-cm}$

- Las películas alcanzaron transmisión óptica alrededor del 70% con un ancho de banda prohibida entre 3.25 y 3.5 eV

Para concluir este trabajo, cuyos resultados difirieron en cierta forma con los esperados, se puede decir que la razón más probable de las diferencias entre el depósito de ZnS y CdS, radica principalmente en los productos de solubilidad de los hidróxidos y calcogenuros de zinc y cadmio Debido a que los mecanismos proceden a través de clústeres de hidróxido, la situación para el ZnS es entonces menos favorable que el CdS, pues aun cuando existen disponibilidad de iones (anexo) se requiere una concentración de azufre un millón de veces superior a la requerida para formar CdS a partir de su respectivo hidróxido.

Es decir:

La cantidad necesaria de azufre para convertir el  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  en CdS puede ser calculada mediante la razón:

$$\frac{K_{ps}(\text{CdS})}{K_{ps}(\text{Cd}(\text{OH})_2)} = \frac{[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} = 5 \times 10^{-15}$$

y

La cantidad de azufre necesaria para convertir  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  a ZnS:

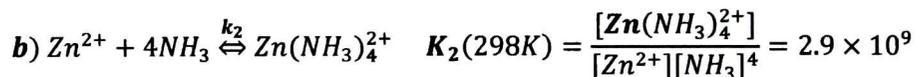
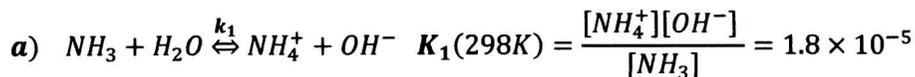
$$\frac{K_{ps}(\text{ZnS})}{K_{ps}(\text{Zn}(\text{OH})_2)} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} = 1.25 \times 10^{-8}$$



## Anexos

Haciendo uso de las constantes de equilibrio de las reacciones involucradas a 25°C se determina la concentración de las especies en equilibrio químico

### Complejación de zinc



Combinando las ecuaciones 1 y 2:



El equilibrio de la reacción c queda:

$$d) \quad K_3 = \frac{[NH_4^+][OH^-][Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[Zn^{2+}][NH_3]^5} = K_1 K_2 = 5.2 \times 10^3$$

La concentración inicial de las especies previa a la etapa de complejación es la siguiente.

$$[Zn^{2+}]_0 \approx 1.8 \times 10^{-3}$$

$$[NH_3]_0 \approx .7$$

$$[NH_4^+]_0 = 0$$

$$[OH^-]_0 = 0$$

$$[Zn(NH_3)_4^{2+}]_0 = 0$$

De acuerdo a las concentraciones iniciales y a la ecuación c se puede observar que el reactivo limitante es el zinc, por lo que para el avance de reacción se tomara el antes mencionado como referencia. Por lo tanto las concentraciones de las especies en el equilibrio con respecto al reactivo limitante serán:

Reactivos

$$[Zn^{2+}] = [Zn^{2+}]_0 - [Zn^{2+}]_0 x = [Zn^{2+}]_0 (1 - x)$$

$$[NH_3] = ([NH_3]_0 - 5[Zn^{2+}]_0 x)$$

Productos:

$$[NH_4^+] = [Zn^{2+}]_0 x$$

$$[Zn(NH_3)_4^{2+}] = [Zn^{2+}]_0 x$$

$$[OH^-] = [Zn^{2+}]_0 x$$

donde  $x$  es el grado de avance de reacción (coordenada de reacción)

$$0 \leq x \leq 1$$

Por lo tanto la constante de equilibrio  $K_3$  queda:

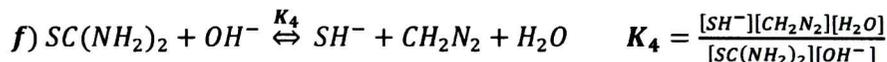
$$K_3 = \frac{[Zn^{2+}]_0 x [Zn^{2+}]_0 x [Zn^{2+}]_0 x}{\{[Zn^{2+}]_0 (1 - x)\} \{[NH_3]_0 - 5[Zn^{2+}]_0 x\}^5}$$

$$e) \quad K_3 = \frac{([Zn^{2+}]_0)^3 x^3}{\{[Zn^{2+}]_0 (1 - x)\} \{[NH_3]_0 - 5[Zn^{2+}]_0 x\}^5} = 5.2 \times 10^3$$

Resolviendo se halla un valor de grado de conversión  $x \approx .999$ , lo cual indica que se favorece la formación de productos.

Especie	Concentración inicial	Consumo	Generación	Concentración final
$[Zn^{2+}]$	.0018	.001798	0	$1.8 \times 10^{-6}$
$[NH_3]$	.7	.0089	0	.6911
$[NH_4^+]$	0	0	$1 \times 10^{-5}$	$1.79 \times 10^{-3}$
$[OH^-]$	0	0	$1 \times 10^{-5}$	$1.79 \times 10^{-3}$
$[Zn(NH_3)_4^{2+}]$	0	0	$1 \times 10^{-5}$	$1.79 \times 10^{-3}$

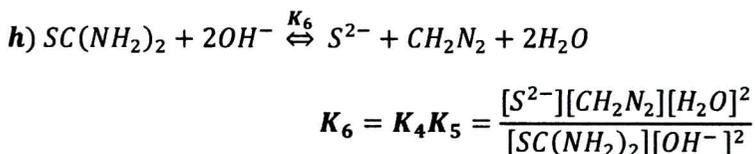
## Hidrolisis de la thiourea



Al desconocer el valor de  $K_4$  y considerando un alto grado de conversión de la thiourea a sulfhidrilo y diazometano, podemos inferir la constante de equilibrio.



Sumando las reacciones químicas f y g tenemos:



Para esta reacción las concentraciones iniciales de reactivos son:

$$[SC(NH_2)_2]_0 \approx 3.6 \times 10^{-3}$$

y de acuerdo a la etapa de complejación del zinc tenemos que

$$[OH^-] \approx 1 \times 10^{-5}$$

Por lo que para esta etapa el reactivo limitante es el ion hidroxilo, donde  $\beta$  es el grado de conversión.

$$0 \leq \beta \leq 1$$

$$[OH^-]_f = [OH^-] \beta$$

$$[SC(NH_2)_2] = [SC(NH_2)_2]_0 - 1/2[OH^-] \beta$$

$$[CH_2N_2] = [H_2O] = [S^{2-}] = 1/2[OH^-] \beta$$

Sustituyendo lo anterior, la expresión de equilibrio químico queda:

$$K_6 = \frac{\frac{1}{16} \{[OH^-]\}^4 \beta^4}{\{[SC(NH_2)_2]_0 - 1/2[OH^-] \beta\} \{[OH^-]\}^2 \beta^2}$$

$$i) \quad K_6 = \frac{\frac{1}{16} \{[OH^-]\}^2 \beta^2}{\{[SC(NH_2)_2]_0 - 1/2[OH^-]\beta\}}$$

$$j) \quad \lim_{\beta \rightarrow 0} f(\beta) = \frac{\frac{1}{16} \{[OH^-]\}^2 \beta^2}{\{[SC(NH_2)_2]_0 - 1/2[OH^-]\beta\}} \approx 0$$

$$k) \quad \lim_{\beta \rightarrow 1} f(\beta) \approx \frac{\{[OH^-]\}^2 \beta^2}{16\{[SC(NH_2)_2]_0\}} \approx 1.738 \times 10^{-9} \approx K_4 K_5$$

Debido a que se desconoce el valor de  $K_6$  se puede decir que este toma valores:

$$0 < K_6 < 1.738 \times 10^{-9}$$

Para valores de  $\beta$  acotados entre 0 y 1 donde  $\beta \propto K_6$

Por lo tanto la concentración de azufre  $[S^{2-}] = 1/2[OH^-]\beta$  variara en el intervalo

$$0 < [S^{2-}] < 5 \times 10^{-6}$$

Lo cual indica que para la razón molar S/Zn=2 del experimento 1 las concentraciones molares máximas de zinc y azufre disponibles para reaccionar son  $1 \times 10^{-5}$  y  $5 \times 10^{-6}$  respectivamente.

### Hidróxido de amonio 1M

$$x = .9931$$

$$\beta = 3 \times 10^{-3}$$

$$[Zn^{2+}] = [Zn^{2+}]_0(1 - x) = 2.07 \times 10^{-4}$$

$$[OH^-] = [Zn^{2+}]_0\beta = 6 \times 10^{-5}$$

$$[S^{2-}] = 1/2[OH^-]\beta = 4.45 \times 10^{-5}$$

### Hidróxido de amonio 2M

$$x = .9998$$

$$\beta = 3 \times 10^{-3}$$

$$[Zn^{2+}] = [Zn^{2+}]_0(1 - x) = 6 \times 10^{-6}$$

$$[OH^-] = [Zn^{2+}]_0\beta = 9 \times 10^{-5}$$

$$[S^{2-}] = 1/2[OH^-]\beta = 4.48 \times 10^{-5}$$

### Hidróxido de amonio 3M

$$x = .9999$$

$$\beta = 3 \times 10^{-3}$$

$$[Zn^{2+}] = [Zn^{2+}]_0(1 - x) = 3 \times 10^{-6}$$

$$[OH^-] = [Zn^{2+}]_0\beta = 9 \times 10^{-5}$$

$$[S^{2-}] = 1/2[OH^-]\beta = 4.49 \times 10^{-5}$$

De acuerdo a las concentraciones de especies químicas en el equilibrio, estimadas a partir de las constantes de equilibrio químico a 25°C, fue posible obtener un estimado de las concentraciones de especies en reacción. De acuerdo

a los cálculos desarrollados en el apartado superior se puede notar que químicamente existen las condiciones de concentración para la formación del compuesto deseado, así mismo estas favorecen también la formación de  $\text{Zn(OH)}_2$

## Referencias bibliográficas.

- [1] Arup Kanti Kole, Pathik Kumbhakar, *Results in Physics* 2 (2012) 150–155
- [2] Qadri SB, Skelton EF, Hsu D, Dinsmore AD, Yang J, Gray HF, et al. *Phys. Rev. B* 9191 (1999) 90
- [3] X.J.Zheng, Y.Q.Chen, T.Zhang, B.Yang, C.B.Jiang, B.Yuan, Z. Zhu, *Sens. Actuators B* 147 (2010) 442.
- [4] J.Hu, G.Wang, C.Guo, D.Li, L.Zhang, J.Zhao, *J. Lumin.* 172 (2007) 122–123
- [5] C.Wang, Y. Ao, P.Wang, S.Zhang, J.Qian, J.Hou, *Appl. Surf.Sci.* 256 (2010) 4125.
- [6] F. Gode, C. Gumus, M. Zor, *Optoelectron Adv. Mater.* 9 (7) (2007) 2186
- [7] Bemski, G. (1970). *Semiconductores*. Instituto venezolano de investigaciones científicas.
- [8] A., Green M. (1982). *Solar Cells Operating Principles, Technology, and Systems Applications*. USA: prentice-hall
- [9] J. E. Reynolds, *1. Chem. Soc.*, 45 (1884) 162.
- [10] D. E. Bode, in: G. Hass and R. E. Thun (Eds.), *Physics of Thin Films*, Academic Press, New York, 3 (1966) 275.
- [11] S.V. Svechnikov and E. B. Kaganovich, *Thin Solid Films*, 66 (1980) 41.
- [12] P. K. Nair, M. T. S. Nair, Fernandez and M. Ocampo, *J. Phys. D*, 22 (1989) 829.
- [13] P. O'Brien and J. McAleese, *J. Mater. Chem.*, 8 (1998) 2309.
- [14] P. K.Nair, M. T. S. Nair, V. M. Garcia, O. L. Arenas, Y. Pena, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suarez and M. E. Rincon, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 52 (1998) 313
- [15] K. L. Chopra and S. R. Das, *Thin film Solar Cells*, Plenum Press, New York, (1983).

- [16] A. A. C. Readigos, V. M. García, O. Gomezdaza, J. Campos, M. T. S. Nair and P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.*, 15 (2000) 1022.
- [17] Haine M.E. and Cosslett V.E. (1961) *The Electron Microscope*, London, Spon.
- [18] Agarwal B.K. (1991) *X-ray Spectroscopy*, 2nd ed., Springer-verlag, Berlin.
- [19] Goldstein, J. I., *et al.* (2003) *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed., Plenum Press, New York.
- [20] Cullity, B. D. (1978), *Elements of X-Ray diffraction*, 2th Ed. Addison-Wesley Co. Boston
- [21] Kittel. C. (1996). *Introduction to Solid State Physics*
- [22] Lakshmi M. (2001). *Studies on chemical bath deposited semiconducting copper selenide and iron sulfide thin films useful for photovoltaic applications* (tesis doctoral). Cochin university of science and technology, Cochin, india
- [23] Renau. J, Faura M. Principio básicos del microscopio electrónico de barrido.
- [24] Pankove J. (1971). *Optical processes in semiconductor*, Prentice-Hall inc. New Jersey.
- [25] Hodes G (c). *Chemical solution deposition of semiconductors films*, Marcel Dekker, Inc. New York.
- [26] Y. Zhang\*, X.Y. Dang, J. Jin, T. Yu, B.Z. Li, Q. He, F.Y. Li, Y. Sun, *ZnS thin film deposited with chemical bath deposition process directed by different stirring speeds* Applied Surface Science 256 (2010) 6871–6875

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE MAESTRÍA DEL C. DIEGO OSORIO RIVERA TITULADA: OBTENCIÓN DE PELICULAS DELGADAS DE ZNS POR LA TÉCNICA BAÑO QUÍMICO Y CARACTERIZACIÓN DE SUS PROPIEDADES, FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIECISÉIS DIAS DEL MES DE DICIEMBRE DE DOS MIL CATORCE.



**DR. GERARDO TORRES DELGADO**



**DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ**



**DR. ORLANDO ZELAYA ANGEL**



CINVESTAV - IPN  
Biblioteca Central



SSIT0012984