

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS  
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL  
UNIDAD QUERÉTARO**

Propiedades de películas de ZnS crecidas por erosión catódica: efecto del exceso de Zn y S en el blanco

Tesis que presenta

I.Q. Berenice Yamileth Valles Pérez

para obtener el Grado de

Maestro(a) en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de Tesis:

Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval

**CINVESTAV  
IPN  
ADQUISICION  
LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Febrero del 2015

CLASIF.. CQ 00256  
ADQUIS.. CQ-271-351  
FECHA: 22 - Octubre - 2015  
PROCED.. Don - 2015  
\$

ID: 224341-1001

## **AGRADECIMIENTOS**

Un agradecimiento especial a CONACYT, por el apoyo económico otorgado para poder estudiar un posgrado.

A CINVESTAV, por todo el apoyo brindado durante la estancia que duro la maestría.

Al Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval por haberme permitido ser parte de su grupo de investigación, por toda la paciencia y conocimientos brindados.

A la Dra. Rebeca Castanedo Pérez y al Dr. Omar Jiménez Sandoval, por aceptar la invitación para formar parte de mi comité de tesis y las aportaciones que brindaron.

A los auxiliares de investigación Francisco Rodríguez, Martín Hernández, Cyntia Zúñiga, Joaquín Márquez, por toda su ayuda en el manejo de los equipos y su disposición de ayudarme cuando lo necesitaba.

A mis compañeros y amigos que formaron parte de la generación de maestría por su gran calidad humana, por su apoyo y por hacer que la estancia en Querétaro fuera mucho mejor.

A los compañeros del grupo de trabajo, por su gran ayuda y consejos al momento de realizar mi investigación y por compartir sus conocimientos.

A los compañeros que forman parte de CINVESTAV Querétaro.



# DEDICATORIA

*A mi familia: Por apoyarme en todo momento.*

*En especial a mis tíos Jesús y Lorena, por siempre apoyarme y estar conmigo, por que no habrá manera de agradecerles todo lo que han hecho por mí, porque a sus posibilidades me han brindado todo.*

*A mis amigos:*

*Porque con su apoyo y palabras han hecho que siga adelante y no me rinda y saber que siempre puedo contar con ustedes.*



## RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el crecimiento de películas de sulfuro de zinc (ZnS) por el método de erosión catódica de radiofrecuencia con el objeto de determinar posibles efectos de la variación de la concentración de azufre o de zinc en el blanco. Las películas se crecieron a tres diferentes temperaturas: temperatura ambiente, 200° y 300°C. Se elaboraron blancos por medio de prensado a partir de polvo de ZnS, a los cuales se les agregó un exceso de Zn o S en concentraciones de 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 5% at. Como sustrato se utilizó vidrio Corning 2947, las condiciones de crecimiento de las películas en el equipo de erosión catódica fueron fijas con valores de: potencia  $W=50$  Watts, distancia blanco sustrato de 5 cm, presión 10 mTorr y un tiempo de depósito de 90 min. La caracterización de las películas se realizó con las técnicas de difracción de rayos X para determinar las características estructurales y perfilometría para conocer su espesor. Las técnicas espectroscópicas aplicadas fueron micro espectroscopía Raman y fotoluminiscencia. Adicionalmente, se realizaron mediciones de resistividad y espectroscopia UV-Vis.

En difracción de rayos X se determinó que las películas presentaron buena calidad cristalina (en términos del ancho medio de los picos), presentándose las fases cúbica y hexagonal del ZnS en todas las películas. Los espectros de micro espectroscopía Raman mostraron el modo longitudinal óptico (LO) característico del ZnS. La resistividad de las películas resultó ser alta con valores del orden de  $\sim 10^7$ - $10^8$   $\Omega$ -cm. Mediante la técnica de fotoluminiscencia se encontró que todos los espectros medidos eran fuertemente influenciados por la emisión del sustrato (vidrio) y que solamente los espectros obtenidos de películas que se separaron del sustrato eran susceptibles de análisis. Las bandas de emisión presentes en los espectros deconvolucionados de estas muestras fueron identificadas en términos de la información en la literatura. Dichas emisiones incluyeron niveles electrónicos tales como vacancias de S, Zn intersticial y los bordes de las bandas de valencia y de conducción del ZnS. De las mediciones de espectroscopia UV-Vis se obtuvo que algunas películas presentaron transmisiones de hasta un 80%. Por otro lado, del análisis de los patrones de difracción se determinó una reducción de los parámetros de red de las fases cúbica y hexagonal, lo cual estuvo en concordancia parcial con predicciones teóricas



obtenidas por Teoría Funcional de la Densidad. Sin embargo, en general no se tuvo concordancia con dichos cálculos teóricos en lo que respecta al valor y modificación de la banda prohibida cuando existen vacancias de Zn o de S.

## ABSTRACT

In the present work zinc sulfide (ZnS) thin films were grown by RF magnetron sputtering at three different temperatures: room temperature, 200° and 300°C, which aimed to assess the effect of the concentration of excess sulfur or Zn in the target. The targets were made by pressing ZnS powder, and adding excess Zn or sulfur in concentrations of 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 and 5 at.%. Corning glass 2947 was used as substrate, the growth conditions of the films were: power  $W = 50$  Watts, target-substrate distance of 5 mm, argon pressure during growth of 10 mTorr and a deposition time of 90 min. The characterization of the films was carried out by X-ray diffraction in a measuring range of 20° to 80°. Other techniques applied were profilometry, Raman, Photoluminescence and UV-vis spectroscopies. Resistivity measurements were also performed.

X ray diffraction showed that the films had good crystalline quality (in terms of the full width at half maximum on the peaks), observing the presence of cubic and hexagonal phases of ZnS for all films. The Raman spectra showed the longitudinal optic mode (LO) characteristic of ZnS. The resistivity of the films was high with values of the order of  $\sim 10^7$ - $10^8 \Omega \text{ cm}$ . Photoluminescence experiments showed that the measured spectra were strongly influenced by the substrate (glass) emissions and that only the spectra of films that peel off from the substrate were amenable of analysis. The bands of the deconvoluted spectra were analyzed in terms of the available information in the literature. The involved electronic levels included sulfur vacancies, Zn interstitials and the valence and conduction band edges of ZnS. UV-Vis spectroscopy measurements showed that some films presented transparencies of up to 80%. The detailed analysis of the diffraction patterns showed a reduction of the lattice parameters of the cubic and hexagonal phases with respect to single crystalline ZnS, in partial agreement with Density Functional Theory predictions. However, we did not find coincidence between our experimental findings and the calculated band gap modifications in the presence of sulfur or Zn vacancies.



# ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES .....	3
2.1. Propiedades del ZnS. ....	3
2.2. Investigaciones previas relacionadas con el ZnS.....	4
2.3. Técnica de erosión catódica. ....	6
3. OBJETIVOS.....	9
3.1. General.....	9
3.2. Específicos .....	9
3.3. Metas.....	9
4. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	10
4.1. Difracción de rayos X. ....	10
4.2. Perfilometría. ....	11
4.3. Micro espectroscopia Raman.....	12
4.4. Fotoluminiscencia. ....	13
4.5. Espectroscopia de reflectancia y transmitancia UV-visible.....	13
4.6. Equipo para la medición de altas resistividades. ....	14
5. TRABAJO EXPERIMENTAL .....	16
5.1. Adecuación de equipo de Pulverización Catódica.....	16
5.1.1. Obturador.....	16
5.1.2. Plato y barrera térmica.....	17
5.2. Elaboración de blancos. ....	18
5.3. Limpieza de substratos.....	20
5.4. Crecimiento de películas.....	20



6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	22
6.1. Blanco de ZnS.....	22
6.1.1. Difracción de rayos X.....	22
6.1.2. Microespectroscopía Raman.....	24
6.1.3. Fotoluminiscencia.....	25
6.2. Muestras preliminares a partir de blancos de ZnS.....	26
6.2.2. Difracción de rayos X.....	26
6.3. Blancos con S y Zn adicional. ....	29
6.5. Películas obtenidas a partir de los blancos con S adicional.....	32
6.5.1. Difracción de rayos X.....	33
6.5.2. Perfilometría.....	44
6.5.3. Microespectroscopía Raman.....	46
6.5.4. Fotoluminiscencia.....	47
6.5.5. Reflectancia y Transmitancia en la región UV-Vis.....	54
6.5.6. Valor de la banda prohibida.....	57
6.5.7. Resistividad .....	59
6.6. Películas obtenidas a partir de los blancos elaborados con Zn adicional. ....	60
6.6.1. Difracción de Rayos X. ....	61
6.6.2. Perfilometría .....	69
6.6.3. Microespectroscopía Raman.....	71
6.6.4. Fotoluminiscencia.....	72
6.6.5. Reflectancia y transmitancia UV-vis.....	74
6.6.6. Banda prohibida.....	76
6.6.7. Resistividad eléctrica.....	78

7. CONCLUSIONES.....	79
8. REFERENCIAS .....	82



# 1. INTRODUCCIÓN

En la era del siglo XXI es muy común encontrar un sin número de dispositivos, los cuales son mejoras de los ya existentes o nuevas tecnologías. Estos, sin duda no solamente llegan a facilitar y mejorar en diferentes aspectos, las actividades que se realizan en la vida cotidiana, tanto en el hogar como en el área de trabajo. Algunos pueden utilizarse en la producción de dispositivos para la generación de energías alternativas, las cuales sin duda, en nuestros tiempos, tienen un aporte muy importante, puesto que la generación de energía por medio de tecnologías ya existentes tiende a generar una gran contaminación.

En el presente trabajo se estudia un material semiconductor, ZnS, que sin duda es muy versátil pues tiene un gran número de aplicaciones, tanto electrónicas, ópticas y como un material aplicado en la construcción de celdas solares. Sin embargo, en la mayoría de las ocasiones se tiende a impurificar con otros elementos para poder generar mejores propiedades en el material, aunque existen reportes en la literatura, tanto teóricos como experimentales, los cuales mencionan que la influencia de vacancias tanto de Zn como de S en el ZnS, modifican las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas (es decir, electrónicas) en éste [1,2].

En el grupo de trabajo donde se realizó este proyecto se han realizado investigaciones sobre las propiedades de ZnS impurificado con elementos lantanoideos tales como Erblio e Yterbio [3]. También, como parte de un proyecto para reducir la alta resistividad eléctrica del ZnS, paralelamente al presente trabajo se ha realizado una investigación en la cual se han utilizado como impurificantes los cloruros de Yb y Er. Sin embargo, el uso de un material en cada aplicación, depende de las propiedades que presente y estas en gran medida, están relacionadas con la técnica utilizada en su preparación. Existen diversas técnicas para la síntesis del ZnS, entre las cuales se pueden mencionar sol gel, baño químico, electrodeposición pulsada, evaporación en espacio cerrado y erosión catódica por radiofrecuencia, entre otras [4, 5, 6, 7].

De todas las técnicas mencionadas anteriormente, la erosión catódica por radiofrecuencia es una de las técnicas que presenta un gran número de variantes durante el depósito tales



como: presión de argón y temperatura durante el crecimiento, distancia blanco-substrato, rangos de velocidad de depósito (desde decenas a unos cientos de Å/min). Los parámetros utilizados en su mayoría son controlables, además de que es una técnica que se puede aplicar a nivel industrial [8]. En el presente trabajo se utilizó la técnica de erosión catódica para el crecimiento de películas delgadas de ZnS utilizando blancos fabricados con polvos de este material y con cantidades adicionales de Zn y S con el objeto de producir películas con vacancias de S y Zn, respectivamente.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Propiedades del ZnS.

El ZnS, es muy bien conocido como un semiconductor II-VI de banda prohibida directa ancha. Este material presenta polimorfismo, un fenómeno por el cual una especie química puede generar diversas estructuras cristalinas. El ZnS presenta dos variantes, la estructura Esfalerita o Cúbica (Figura 2.1) y la estructura Wurtzita o hexagonal (Figura 2.2) [9]. Además de las distintas propiedades que presenta este material, es conocido por presentar una alta luminiscencia, un índice de refracción alto, un ancho de banda prohibida grande, y una alta transmitancia óptica [10]. Los valores de las propiedades del ZnS se presentan en la Tabla 2.1. [9]

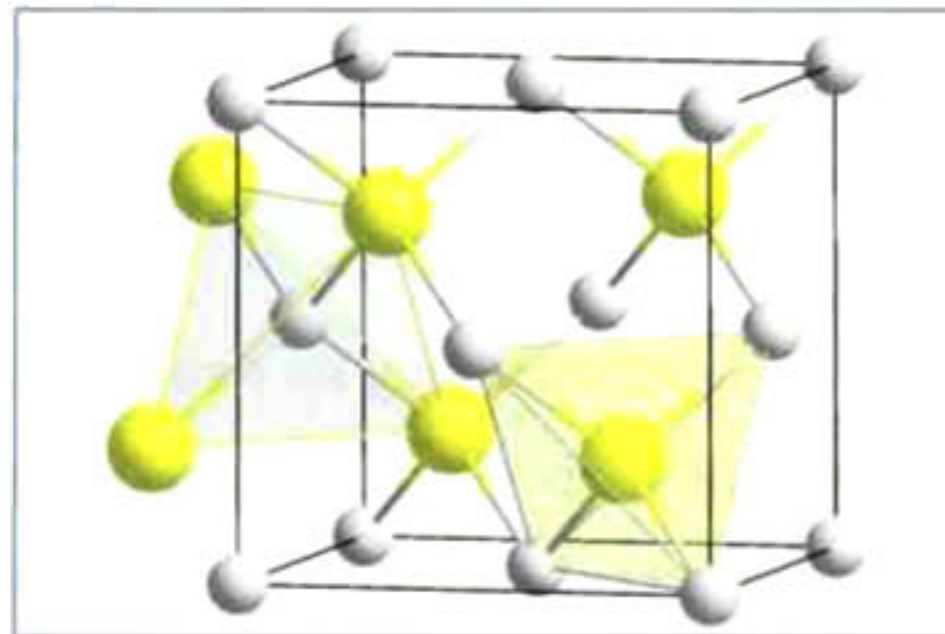


Figura 2.1. Estructura Esfalerita de ZnS.

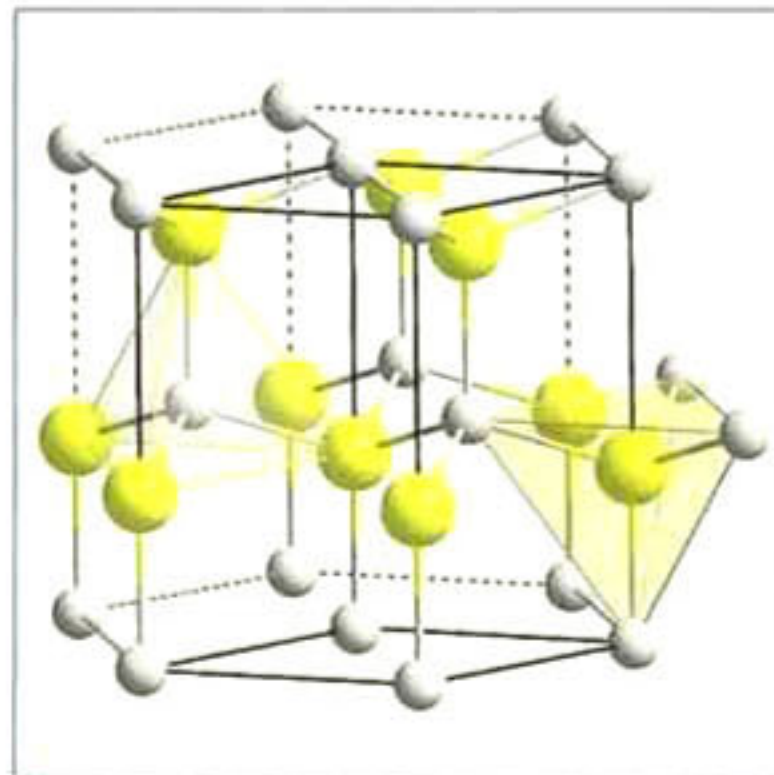


Figura 2.2. Estructura Wurtzita de ZnS.



Tabla 2.1. Propiedades de ZnS.

Propiedad	Valor	
	Esfalerita	Wurtzita
Masa molecular	97.46 uma	
Ancho de banda prohibida	$E_g=3.726$ eV (300 K)	$E_g=3.75$ eV (300 K)
Coefficiente de expansión térmica	$\alpha_a=6.71 \times 10^{-6}$ K <sup>-1</sup> (300 K)	$\alpha_a=6.54 \times 10^{-6}$ K <sup>-1</sup> $\alpha_c=4.59 \times 10^{-6}$ K <sup>-1</sup> (300 K)
Parámetros de red.	$a=5.6692$ Å	$a=3.8226$ Å $c=6.2605$ Å.
Entalpía de formación	-206 KJ/mol	-89.6 KJ/mol
Resistividad	$1 \times 10^7$ Ω cm	

## 2.2. Investigaciones previas relacionadas con el ZnS.

Dentro de la literatura, se encuentran un gran número de artículos relacionados con el ZnS, en los cuales mencionan un gran número de aplicaciones tales como dispositivos optoelectrónicos, diodos emisores de luz azul, pantallas, dispositivos fotoluminiscentes, películas antireflección y como capa ventana tipo  $n$  en celdas solares de heterounión [11,12]. Esta última aplicación es una de las más prometedoras, pues entraría a suplir a el CdS, el cual tiene un valor de ancho de banda prohibida menor que el del ZnS, además de ser un compuesto altamente tóxico, el cual genera descargas tóxicas al ser expuesto al medio ambiente [5].

A continuación se mencionan algunos de los resultados encontrados dentro de la literatura para el ZnS:

C. Tsakonas y C. B. Thomas [1], estudiaron el efecto de las vacancias de S en las propiedades en películas crecidas por erosión catódica en películas de ZnS. Encontrando que el exceso de S dentro de las películas, minimiza las vacancias de S, predominando las



vacancias intrínsecas de Zinc, además, que las vacancias de Zn y los correspondientes niveles aceptores profundos no juegan ningún papel en la conducción eléctrica, excepto los iones positivos inmóviles. Las deficiencias de S brindan niveles donadores, ya sea para contribuciones de electrones en campos eléctricos débiles o para la conducción eléctrica por saltos (hopping).

Le-Xi Shao et. al. [12], elaboraron películas de ZnS por medio de erosión catódica reactiva por radiofrecuencia para aplicaciones fotovoltaicas, obteniendo películas cristalinas de ZnS las cuales fueron crecidas a una temperatura de sustrato de 200°C, presentaron orientación preferencial a lo largo de la dirección [001] para la fase hexagonal y [111] para la fase cúbica, con una composición cercana al ZnS estequiométrico y una transmitancia promedio de 65%.

Y.P. Venkata Subbaiah et. al. [7], obtuvieron películas de ZnS por medio de evaporación en espacio cerrado variando la temperatura del sustrato: 200°C, 250°C, 300°C y 350 °C. El estudio por difracción de rayos X (DRX) de las películas obtenidas reveló la presencia de la fase cúbica con una buena cristalinidad y un crecimiento preferencial de los planos (111) para todas las temperaturas de crecimiento. Por análisis EDAX se obtuvo que las películas tenían una estequiometría cercana al S/Zn=0.98, además de una resistividad del orden de  $10^7 \Omega \text{ cm}$ , con tamaño de grano de 40 nm, ancho de banda prohibida de 3.61 eV y una transmisión de ~ 75%.

F. Göde et. al. [5], realizaron una investigación sobre las propiedades físicas de películas delgadas policristalinas de ZnS obtenidas por baño químico, en las cuales obtuvieron buena adherencia al sustrato y uniformidad en las películas. En estas se encontró que presentaban la fase hexagonal con orientación preferencial en el plano (008) (politipo 8H), con un tamaño de grano de 20-48 nm y una transmitancia de entre 66-87%, un valor apropiado para poder ser utilizado en celdas solares.

Jinhuan Yao et. at. [1], realizaron cálculos basados en teoría funcional de la densidad para conocer el efecto de las vacancias de Zn y S en el ZnS. Encontraron que tanto las vacancias de Zn como las de S, generan una disminución en el volumen de la celda unitaria, el ancho de banda prohibida aumenta 119 meV al presentarse vacancias de Zn, mientras que para cuando se tienen vacancias de S permanece prácticamente igual al de ZnS estequiométrico



(el cálculo arrojó una diferencia de unos 4 meV por debajo del estequiométrico). También encontraron que la presencia de vacancias no tiene ningún efecto en la distribución de la densidad de estados del ZnS y que la energía de formación de las vacancias de Zn es menor que la de las vacancias de S.

H.M.M.N. Hennayaka y Ho Seong Lee [4], obtuvieron películas delgadas de ZnS crecidas por electrodeposición pulsada y analizaron sus propiedades estructurales y ópticas. Estos autores determinaron que a medida que la temperatura de crecimiento aumentaba, había una disminución en la transmitancia y el ancho de banda prohibida, debido a que el espesor y el tamaño de grano se incrementaban. El material que obtuvieron fue tipo *n*.

### **2.3. Técnica de erosión catódica.**

La técnica de erosión catódica no es una técnica reciente, su proceso fue creado por Sir William Robert Grove en 1852, el cual le nombró “desintegración del cátodo” (cathode desintegration). Con el tiempo y las posteriores investigaciones se llegó a conocer como lo que hoy en día se denomina erosión catódica (sputtering). A pesar de que ha pasado bastante tiempo desde su creación, no deja de ser una de las técnicas más utilizadas para el depósito de películas delgadas. Esto ha derivado en que la erosión catódica sea en las últimas dos décadas una técnica muy estudiada, principalmente por las ventajas que presenta como: buena adherencia al substrato, capacidad para replicar la composición química del blanco, evita la incorporación de contaminantes y su capacidad para producir recubrimientos homogéneos y reproducibles. Por otro lado posee la flexibilidad de ser utilizada desde con fines de investigación, hasta en procesos industriales, siendo ampliamente usada en la industria electrónica, computacional y en la producción de nuevos recubrimientos [13,14].

La técnica de erosión catódica es una técnica física, en la cual un blanco es bombardeado por átomos de un gas ionizado, el cual puede ser argón, neón, kriptón o xenón. Este bombardeo genera la erosión del blanco, provocada por la transferencia de momento entre los iones del gas y los átomos del material del cual está conformado el blanco. No se descarta que además de la erosión del blanco se generen otros procesos, los cuales podemos



observar en la Figura 2.3. El proceso es realizado en una cámara al vacío (usualmente  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  Torr), para poder eliminar la mayoría de los gases contaminantes que podrían degradar o generar compuesto no deseados en nuestra película. Uno de los gases más utilizados es argón, debido a su bajo costo y su rango de erosión razonable [14, 15, 16].

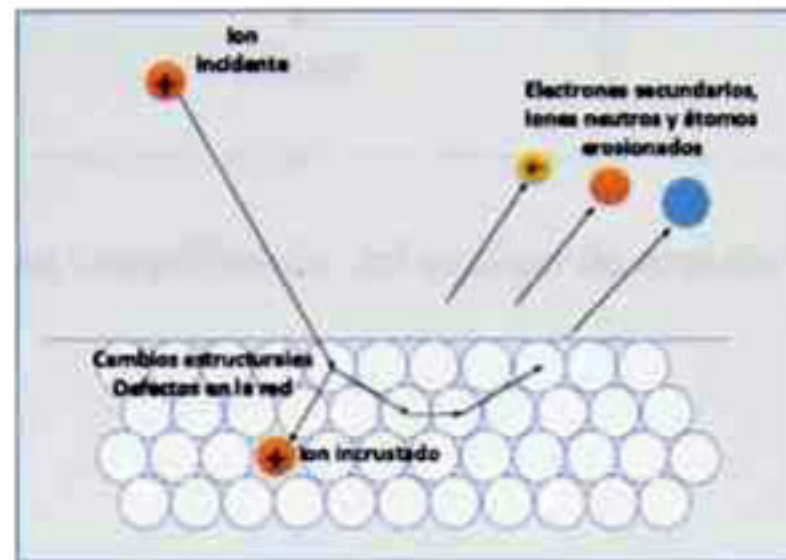


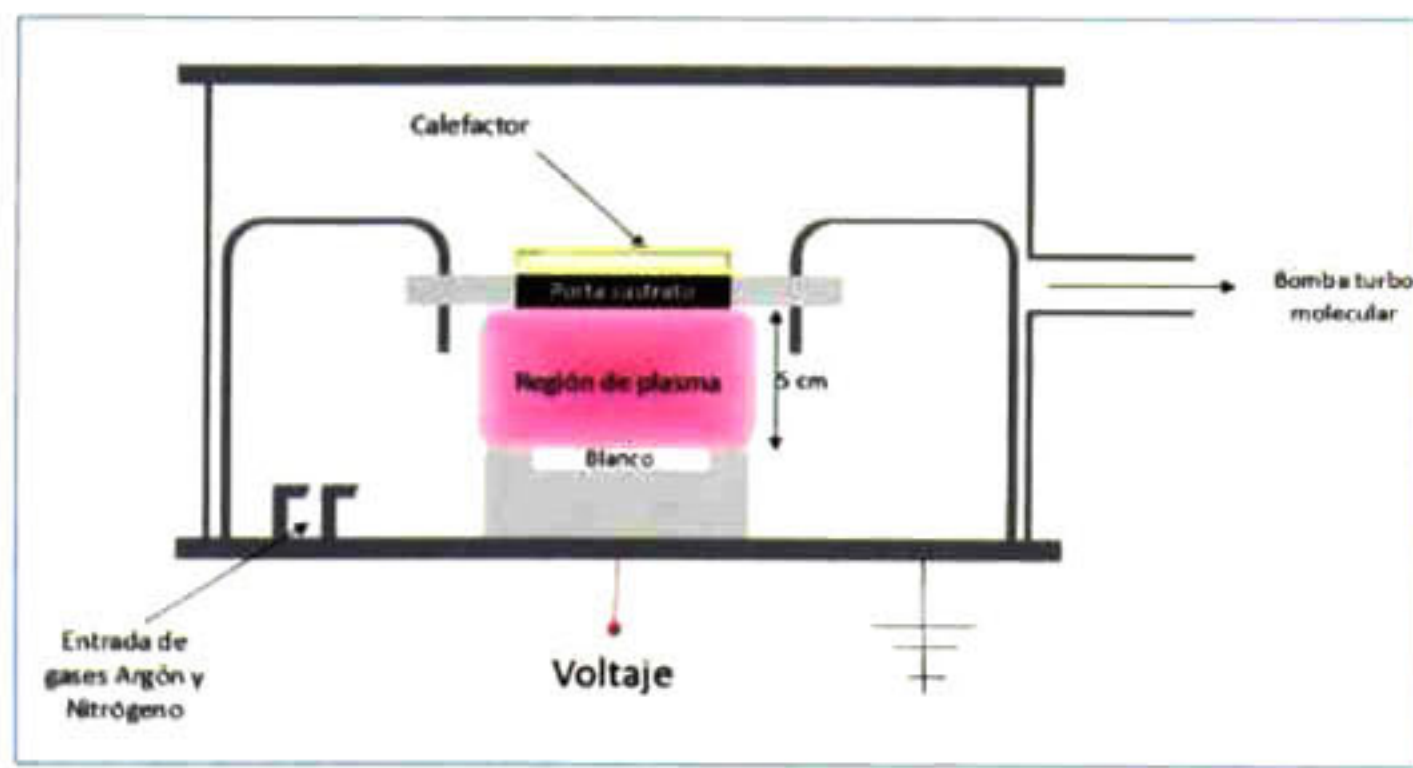
Figura 2.3. Procesos generados por el impacto de iones en el blanco.

El gas ionizado comúnmente llamado plasma, se genera al aplicar un voltaje entre el cátodo (blanco) y el ánodo (cámara). El plasma puede ser alterado con la imposición de un campo magnético, generado con un arreglo de imanes, lo que provoca confinamiento del plasma en la región de interés, propiciando un aumento en la razón de erosión (sputtering yield), el cual es definido como el número medio de átomos removidos de la superficie del sólido por ion incidente [15, 17].

Existen dos modos posibles para realizar la técnica de erosión catódica: erosión catódica por corriente directa y erosión catódica por radiofrecuencia. En el primero, una corriente directa es aplicada entre el cátodo y el ánodo, aunque esta variante es utilizable solo para blancos conductores. En el segundo, un generador de alta frecuencia (13.57 MHz) es conectado entre los electrodos y puede ser usado para erosionar tanto blancos conductores, como no conductores. La calidad de las películas obtenidas depende principalmente de la razón de erosión, temperatura de substrato, gas utilizado para la erosión y la presión de trabajo, entre otros parámetros [15].

El equipo de erosión catódica por radiofrecuencia utilizado en el presente trabajo se muestra de manera esquemática en la Figura 2.4.





**Figura 2.4.** Esquema simplificado del equipo de erosión catódica utilizado.

## **3. OBJETIVOS**

### **3.1. General**

Obtener películas delgadas de ZnS por erosión catódica y estudiar sus propiedades estructurales, ópticas y de transporte de carga en función de la concentración de S o Zn agregados al blanco y de la temperatura de sustrato.

### **3.2. Específicos**

1. Determinar el efecto del exceso de Zn y de la temperatura de sustrato sobre la composición, estructura y propiedades eléctricas de películas de ZnS.
2. Determinar el efecto del exceso de S y de la temperatura de sustrato sobre la composición, estructura y propiedades ópticas de películas de ZnS.

### **3.3. Metas.**

1. Depositar películas de ZnS por erosión catódica variando la temperatura de sustrato y el flujo de Argón.
2. Determinar las condiciones para el crecimiento de películas estequiométricas de ZnS policristalinas.
3. Depositar películas de ZnS con exceso de Zn variando su concentración, en proporciones no mayores de 5% at. en el blanco y la temperatura de sustrato.
4. Depositar películas de ZnS con exceso de S variando su concentración en proporciones no mayores de 5% at. en el blanco y la temperatura de sustrato.
5. Determinar las propiedades estructurales y ópticas de las películas crecidas a partir de blancos de ZnS, ZnS+Zn y ZnS+S en función de la temperatura de sustrato.



## 4. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### 4.1. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X es una técnica la cual nos permite obtener patrones de difracción de las películas. Esta técnica es ampliamente utilizada para recabar datos importantes como la estructura cristalina, orientación preferencial, esfuerzos internos y composición. Los rayos X son producidos dentro de un tubo, el cual consta de un filamento y un blanco que generalmente es de cobre o molibdeno. Al aplicar un voltaje entre estos, el filamento produce termo-electrones, los cuales impactan a gran velocidad el blanco generando un espectro de rayos X el cual se caracteriza por una radiación característica y continua. Al impactar estos rayos X la muestra, estos son dispersados por el entorno ordenado cristalino, lo cual da lugar a interferencias tanto constructivas como destructivas, generando el fenómeno de difracción. Esta difracción se describe por la ley de Bragg (ecuación 4.1.), donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\lambda$  es la longitud de onda de las ondas incidentes y  $\theta$ , el ángulo de la radiación incidente. Si la diferencia en el camino óptico de las ondas difractadas se convierte en múltiplos enteros de su longitud de onda, la ecuación 4.1, se satisface, y las ondas difractadas no solamente interfieren, sino que también se intensifican unas con otras [18,19].

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad \text{Ecuación (4.1)}$$

El análisis estructural se realizó con un difractómetro Rigaku D/max-2100 (Figura 4.1), operado a 30 KW y 20 mV, utilizando una radiación de Cu  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ . Con un intervalo de medición de  $20^\circ$  a  $80^\circ$  y ángulos de incidencia de 1, 1,5 y 5 grados. La medición se realizó tanto en películas como en polvos, para la identificación de fases y estructuras.





Figura 4.1. Difractómetro rayos X Rigaku.

#### 4.2. Perfilometría.

El espesor de las películas es un dato importante, pues no solo indica la eficiencia de erosión, sino que también su conocimiento es importante para determinar otras propiedades tales como la resistividad y el coeficiente absorción óptica. El perfilómetro es un equipo que cuenta con una aguja muy fina, la cual hace un barrido a través de la superficie de la muestra, donde previamente se formó un escalón, generando un perfil del cual es posible determinar el espesor de la película, Figura 4.2 b.

Se utilizó un equipo Dektak II (Figura 4.2 a), con un barrido de 3mm del tipo substrato-película. Se realizaron mediciones, tanto del centro como de un extremo de la película, colectando 3 datos por zona, de los cuales se realizó un promedio.

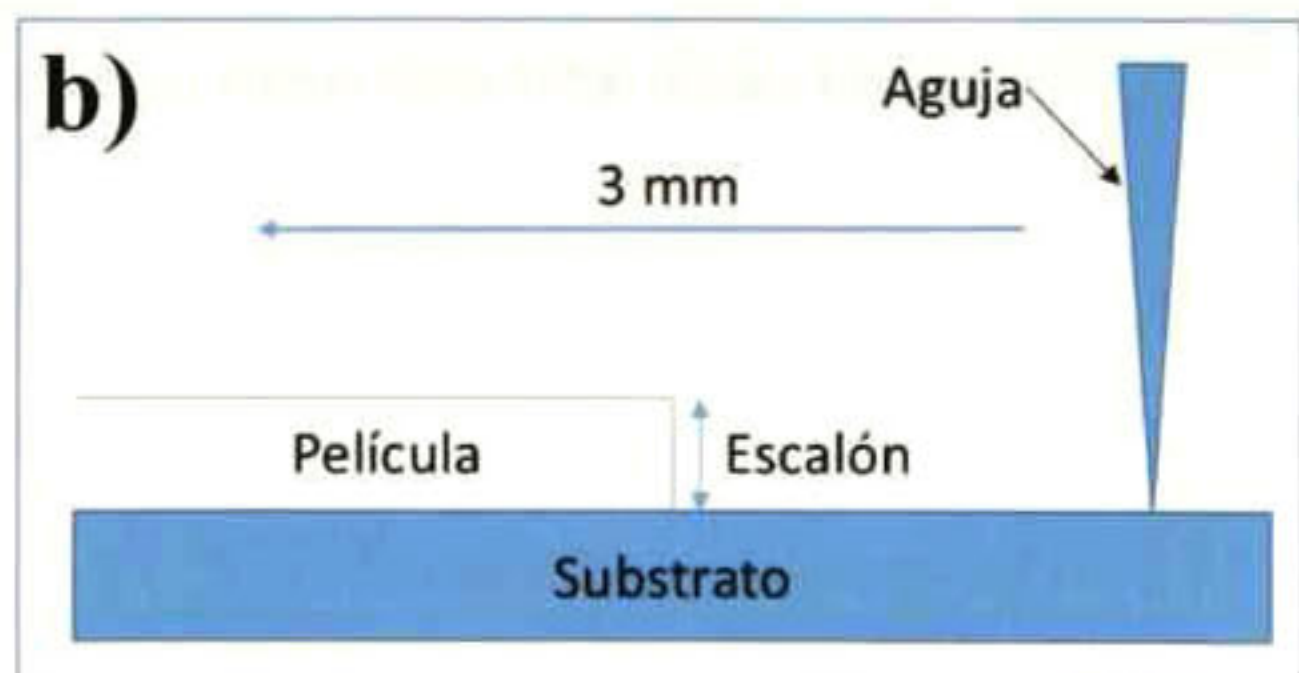


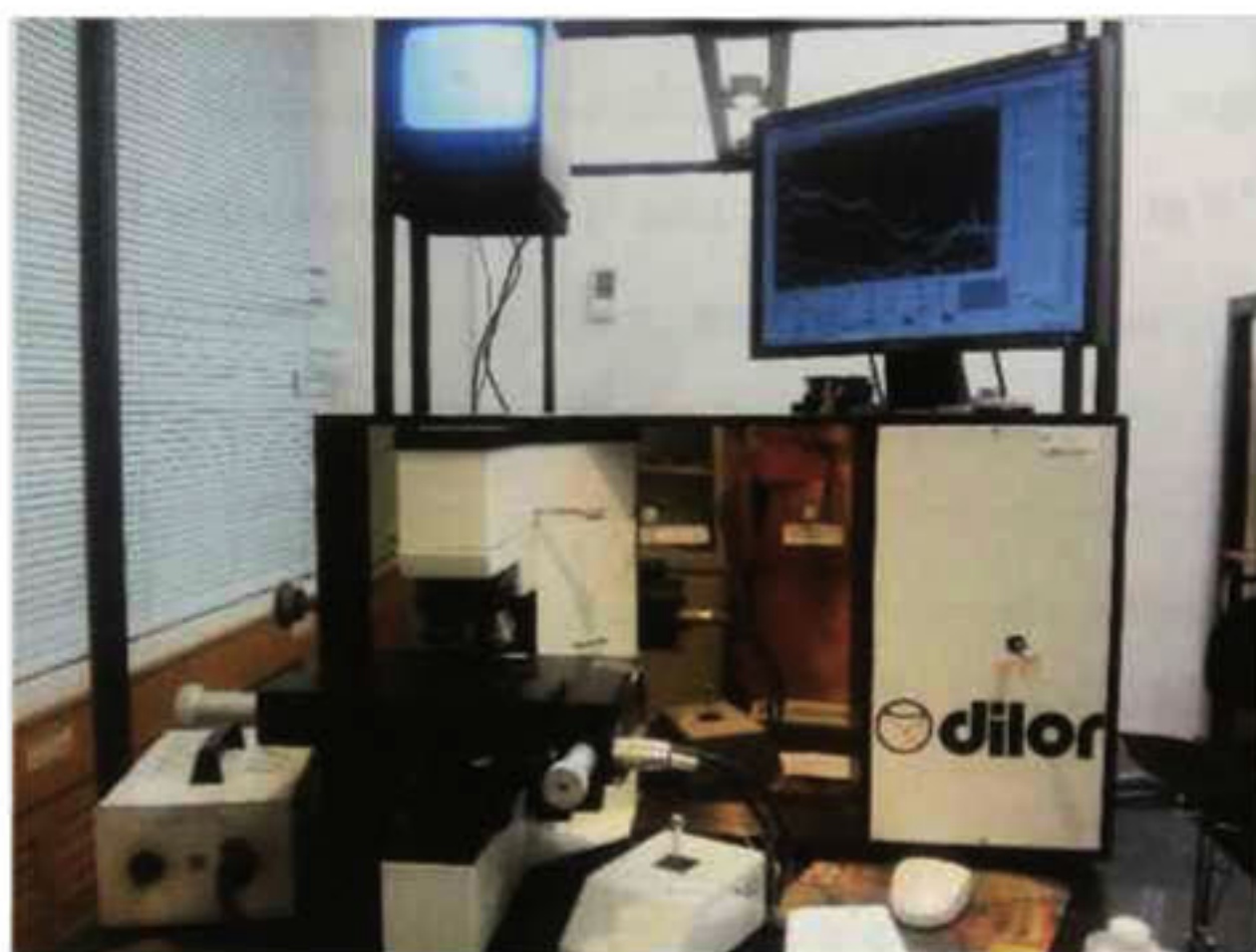
Figura 4.2. a) Perfilómetro Dektak II, b) Esquema de funcionamiento.



### 4.3. Micro espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman fue descubierta por el físico hindú Chandrasekhara V. Raman en 1928, cuando se percató que al irradiar una muestra con una fuente de luz monocromática una parte de la radiación dispersada por la muestra no coincidía con la del haz incidente. Esta radiación era característica de cada material y dependía de la estructura química de las moléculas que generaban dicha dispersión [19].

Los espectros Raman fueron obtenidos con un espectrómetro micro Raman marca Dilor, modelo Labram II (Figura 4.3), empleando un láser de argón sintonizado a una longitud de onda de 488 nm (línea azul) y una potencia de 30 mW. El diámetro del haz sobre la superficie de la muestra fue de 2  $\mu\text{m}$ , una rejilla de difracción de 1800 líneas/mm, filtro D 0.3 (50% de atenuación) y un tiempo de integración de 90 s para películas y 5 s para polvos.



**Figura 4.3.** Equipo de Microespectroscopia Raman marca Dilor, modelo Labram II.



#### 4.4. Fotoluminiscencia.

La fotoluminiscencia es una técnica ampliamente utilizada para el estudio de defectos en sólidos no metálicos. Puesto que los defectos en semiconductores a menudo introducen estados electrónicos dentro del ancho de banda prohibida [20] es posible estudiar las transiciones radiativas donde participan.

La luminiscencia se produce cuando un material puede emitir en forma de radiación lumínica parte de la energía que recibe. Se llama fotoluminiscencia, cuando la energía de la radiación luminosa emitida es menor que la de la radiación de excitación, en consecuencia, las bandas de los espectros de emisión aparecen en longitudes de onda mayor que las bandas de los espectros de excitación. La forma del espectro dependerá de la distribución térmica de los electrones y los huecos dentro de sus bandas [21], así como de los niveles electrónicos dentro de la banda prohibida.

Los espectros de Fotoluminiscencia fueron obtenidos con un espectrómetro micro Raman Dilor, modelo Labram II (Figura 4.3), empleando un láser de argón sintonizado a una longitud de onda de 488 nm (línea azul) y una potencia de 30 mW. El diámetro del haz sobre la superficie de la muestra fue de 2  $\mu\text{m}$ , una rejilla de difracción de 600 líneas/mm y un tiempo de integración de 5 s para películas y 1 s para polvos.

#### 4.5. Espectroscopia de reflectancia y transmitancia UV-visible.

Todos los materiales al interactuar con energía electromagnética responden de cierta manera, ya sea transmitiendo, absorbiendo o reflejando esta energía. Esta respuesta varía de acuerdo al tipo de material y sus características. De lo anterior surgen tres conceptos:

**Transmitancia:** es la razón entre la potencia transmitida y la potencia incidente.

**Reflectancia:** es la razón entre la potencia reflejada y la potencia incidente en una superficie.



**Absorbancia:** Fracción de potencia absorbida, por unidad de longitud, la cual puede ser cuantificada por el coeficiente de absorción del material [21].

En el presente trabajo se utilizó un equipo Filmtek 3000 la cual cuenta con una fuente de dos lámparas deuterio-halógeno, con un intervalo espectral de 240 a 840 nm, un espectrofotómetro con resolución espectral de 1.5 nm el cual es mostrado en la Figura 4.4.



**Figura 4.4.** Equipo FilmTek 3000.

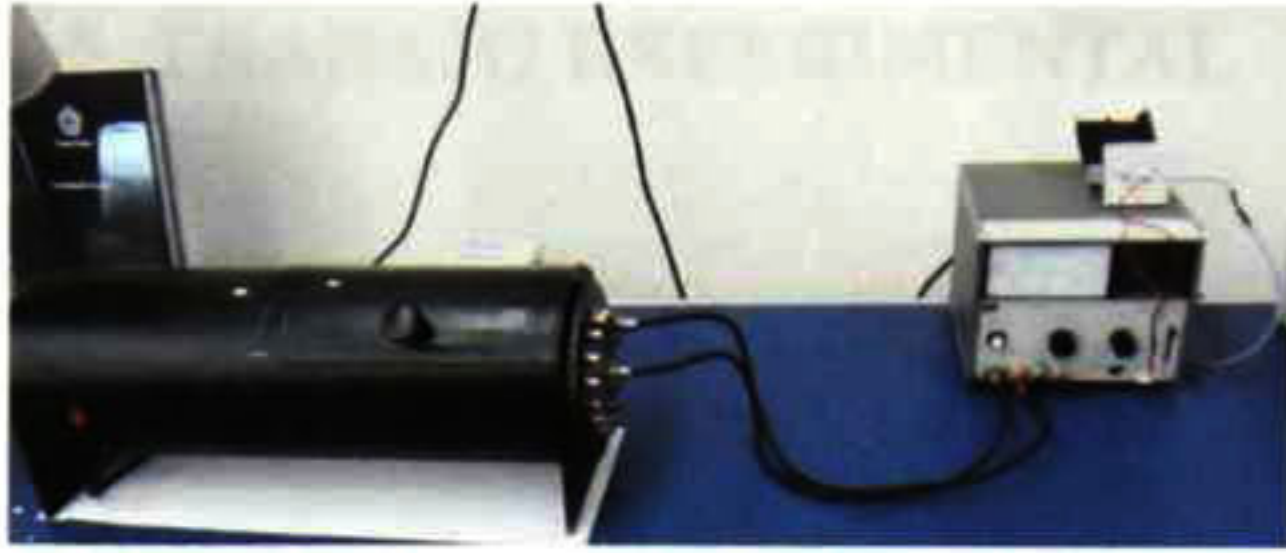
#### **4.6. Equipo para la medición de altas resistividades.**

La resistividad es la resistencia eléctrica de cada material para oponerse al paso de la corriente eléctrica, la cual se rige por la ecuación 4.1, donde  $\rho$  es la resistividad en  $\Omega$  cm,  $R$  es la resistencia de la muestra en Ohm,  $l$  la longitud de la muestra y  $A$  su área [22]. En esta técnica la resistividad de los contactos es despreciable al tener una muestra con una alta resistividad.

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Se trataron de medir las propiedades eléctricas en el equipo de Efecto Hall, más sin embargo, el intervalo de medición del equipo no fue suficiente para poder obtener datos de nuestras películas debido a su alta resistividad. Se procedió entonces a realizar mediciones de algunas muestras en un equipo especial para medir altas resistividades HP Hewlett 4329A High Resistance Meter (Figura 4.5). Para esto se cortaron muestras de 2.5 cm de largo por 1 cm de ancho aproximadamente. A la muestra se le colocaron dos contactos de grafito conductor en sus extremos.





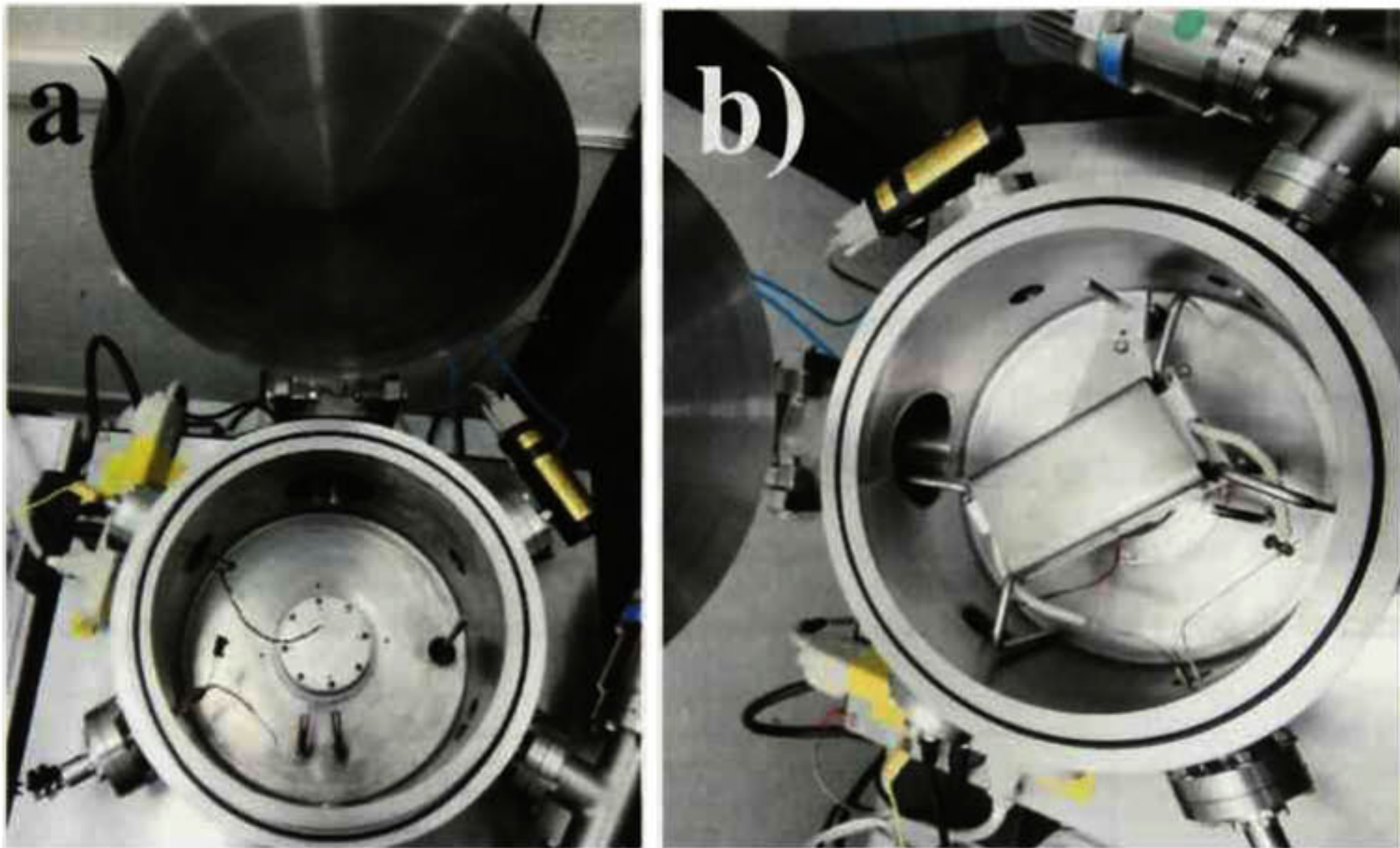
**Figura 4.5.** Equipo para medición de altas resistividades.



## 5. TRABAJO EXPERIMENTAL

### 5.1. Adecuación de equipo de Pulverización Catódica.

Inicialmente se contaba con el equipo de pulverización catódica en las condiciones que muestra la Figura 5.1a, al cual se le tuvieron que hacer algunas adecuaciones para poder crecer las muestras con las condiciones requeridas para realizar el trabajo. Hubo necesidad de diseñar, construir, adecuar e instalar un obturador, un plato porta substratos, un calefactor y una barrera térmica, Figura 5.1.b.



**Figura 5.1.** Equipo de erosión catódica a) inicio b) con todos los aditamentos.

#### 5.1.1. *Obturador*

El obturador es una pieza de acero inoxidable la cual permite evitar el crecimiento de película en el substrato, mientras que se hace la limpieza en la superficie del blanco. La pieza que se diseñó, es una pieza de en forma de gota, la cual cubría toda la superficie el blanco (Figura 5.2).









Figura 5.4. Plato de acero inoxidable ya fabricado, con piezas colocadas a) vista superior, b) vista frontal c) barrera térmica.

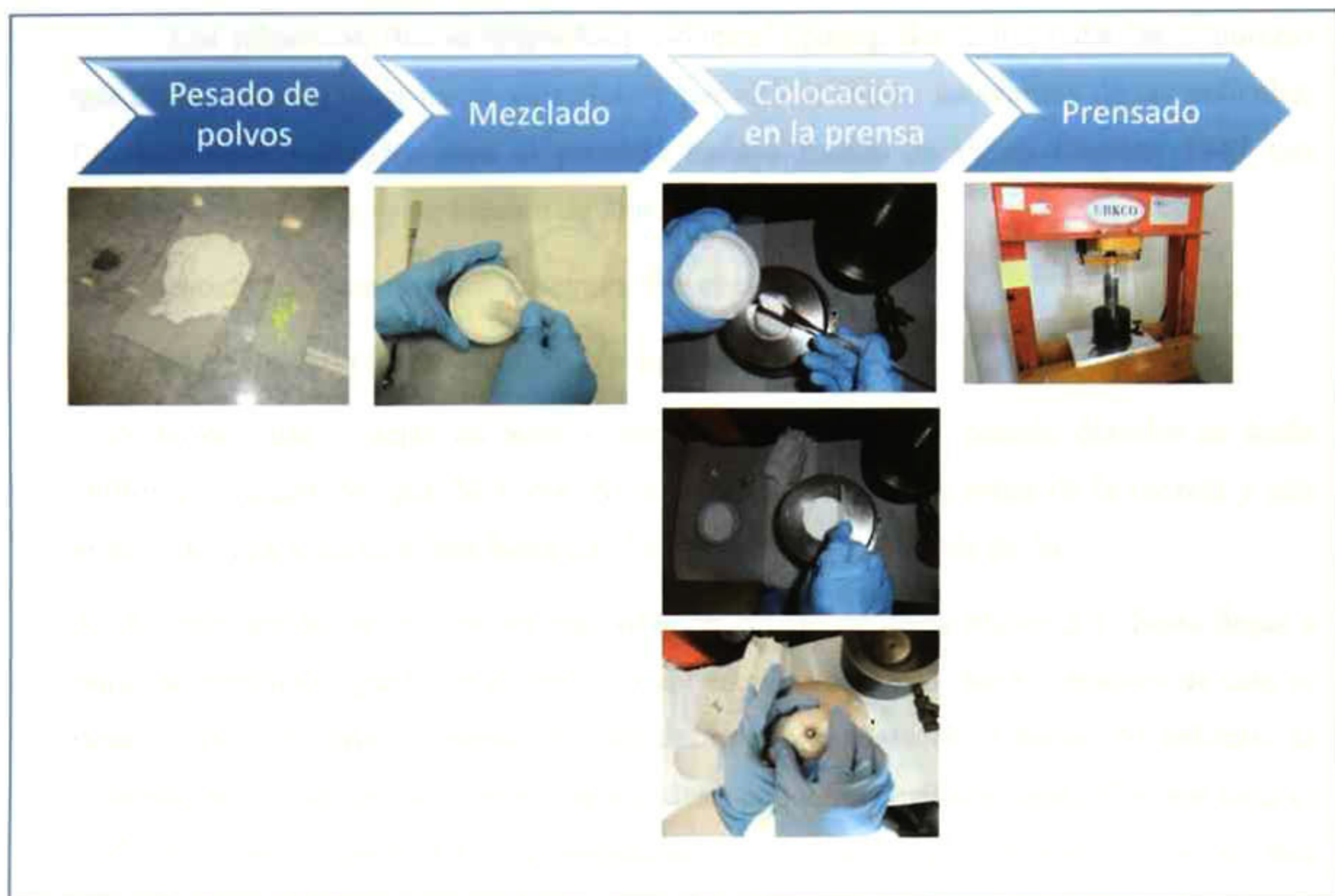
## 5.2. Elaboración de blancos.

Los blancos fueron elaborados a partir de polvos de Sulfuro de Zinc, Zn y S, las características de estos se muestran en la Tabla 5.1. La fabricación de los blancos se llevó de acuerdo al procedimiento esquematizado en la Figura 5.5.

Tabla 5.1. Características de los reactivos.

Reactivos	Formula química	Marca	% Pureza	Tamaño de partícula
Sulfuro de Zinc	ZnS	ESPI( Electronic space products international)	99.9	
Azufre	S	Prochem Inc.	99.995	1-4 mm
Zinc	Zn	ALDRICH	98	





**Figura 5.5.** Proceso de fabricación de blancos.

Todos los blancos fueron realizados con una presión de 5 Ton por 1 min cada uno, siendo necesario realizar aproximadamente entre 8 y 9 prensados para los blancos con exceso de S y entre 5-6 para los blancos con exceso de Zn, logrando obtener un blanco lo suficientemente compacto para poder colocarlo en el equipo de erosión catódica. Se fabricaron 11 blancos, con las siguientes concentraciones: ZnS, ZnS más 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 5.0 % at. S y ZnS más 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 5.0 % at. Zn.



### **5.3. Limpieza de sustratos.**

Los sustratos, fueron limpiados previamente para poder retirar todas las impurezas que estos pudieran tener en su superficie y permitir la buena adherencia de las películas. Los sustratos utilizados para el presente trabajo fueron de vidrio Corning 2947 con medidas 7.5cmx2.5cm y un espesor de 2mm.

El proceso de limpieza de estos sustratos fue el siguiente:

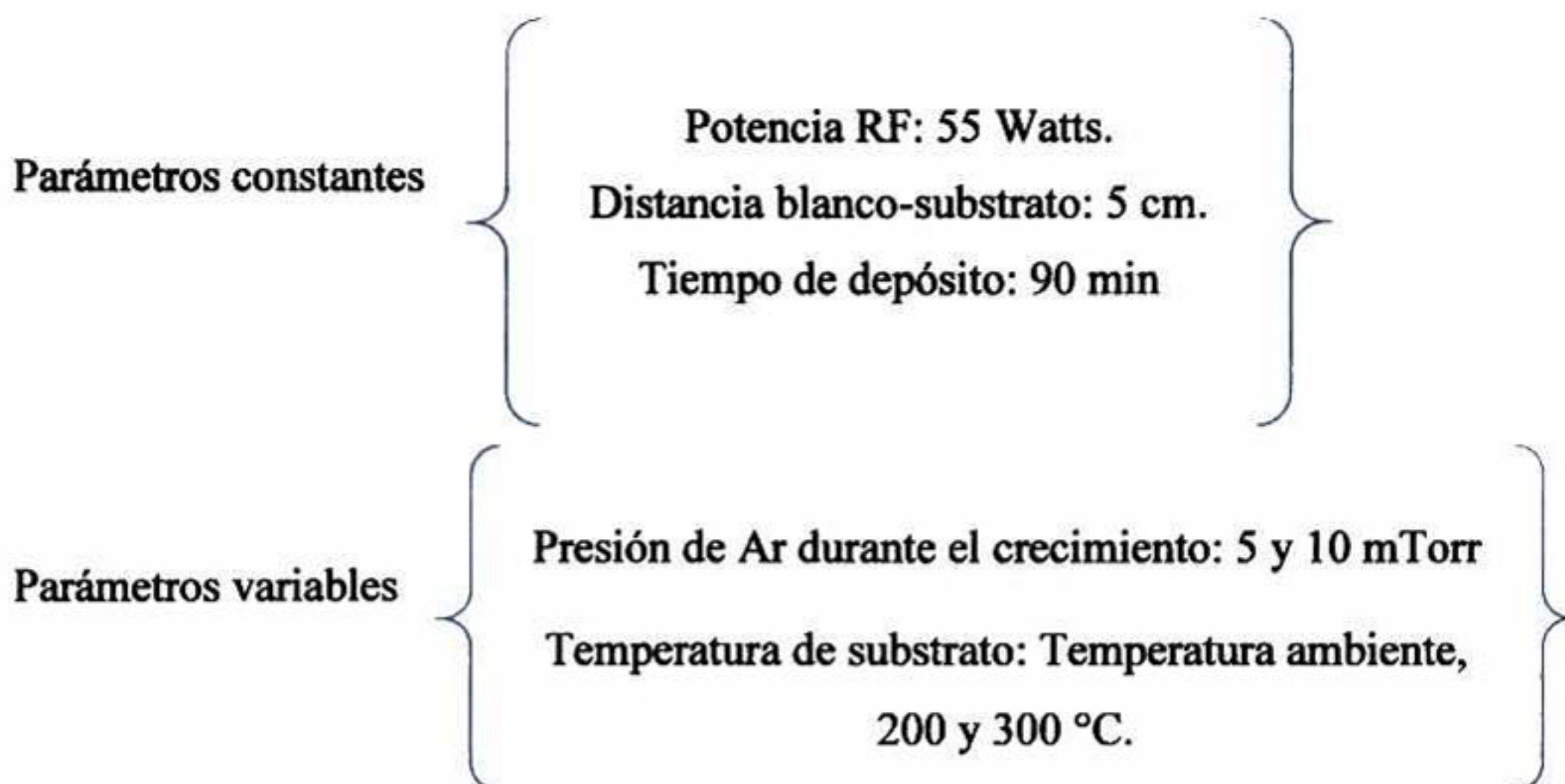
- 1.- Se lavan con jabón y se enjuagan con agua destilada.
- 2.- Posteriormente se dejan en mezcla crómica (Dicromato de potasio disuelto en ácido sulfúrico concentrado) por 24 horas. Al cumplirse el tiempo se retira de la mezcla y son enjuagados con agua destilada hasta eliminar todos los residuos de ácido.
- 3.- A continuación, se colocan en una solución acuosa de ácido nítrico 3:1 hasta llegar a punto de ebullición, punto en el cual se mantienen durante una hora y después de esto se dejan enfriar. El procedimiento en total dura aproximadamente 3 horas. Al enfriarse la solución, se retiran los sustratos y se enjuagan con agua destilada, hasta eliminar todo el ácido. Finalmente, para evitar su contaminación se guardan en una solución de alcohol etílico hasta su posterior uso en el sistema de depósito.

### **5.4. Crecimiento de películas.**

Para ir determinando las condiciones a las cuales se crecerían las películas, se hicieron crecimientos preliminares manteniendo todas las condiciones constantes, pero variando la presión del argón que se introducía a la cámara. Esto se hizo en base a una experiencia previa en el grupo de trabajo [3] con películas de ZnS en las que fue necesario utilizar presiones de argón altas a fin de evitar la incorporación de oxígeno en las películas. Dado que esto se hizo en un equipo de depósito diferente, se consideró necesario hacer crecimientos a la presión usada normalmente en crecimientos por erosión catódica (5 mTorr de Ar) y también en la utilizada en el trabajo previo realizado (10 mTorr) y comparar los resultados.

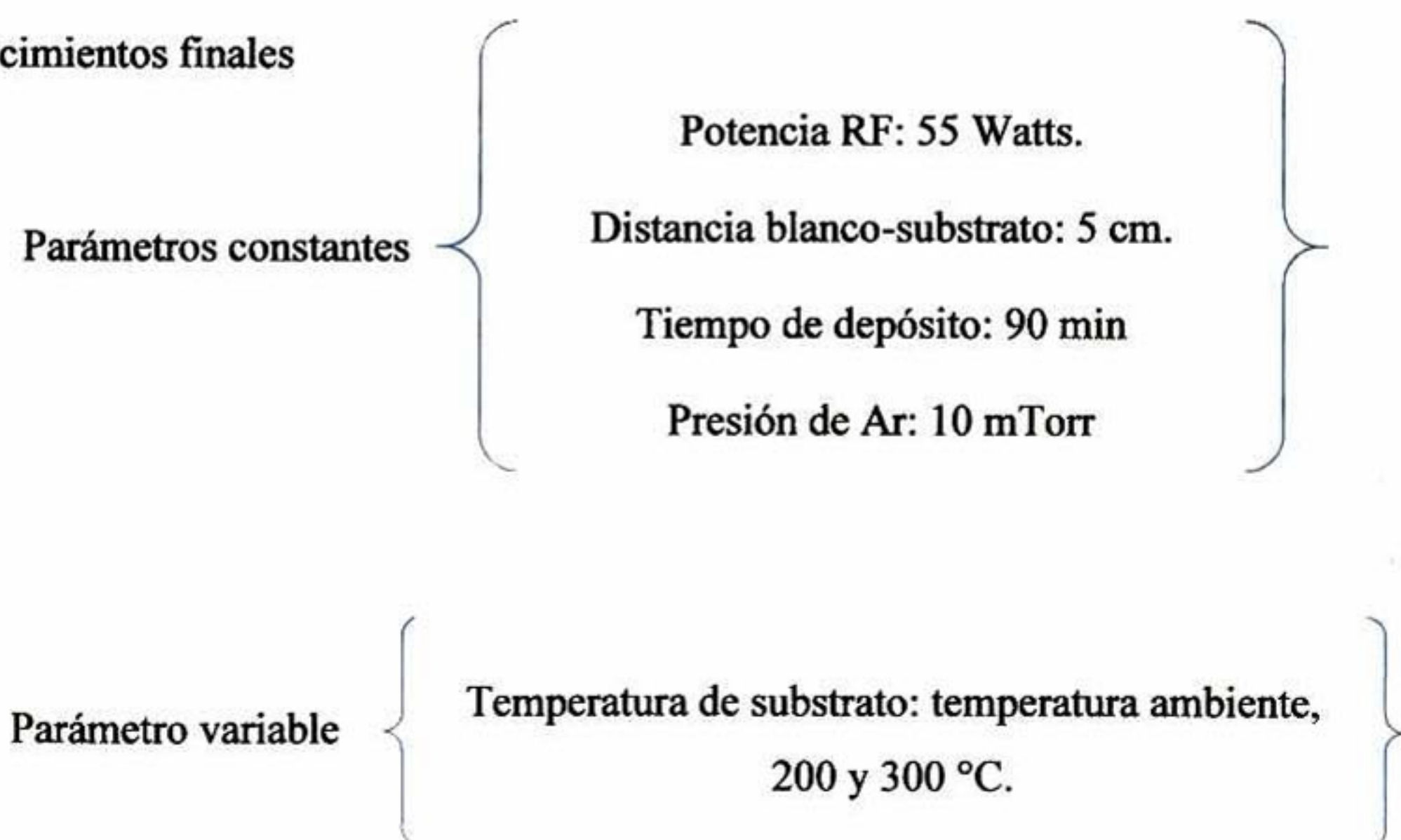


➤ **Crecimientos preliminares:**



De estos crecimientos se obtuvieron un total de 6 películas, a las cuales se les realizó un análisis de difracción de rayos X para poder determinar la presión a la cual se trabajaría. Se escogió trabajar con la de 10mTorr, esta discusión se presenta en el capítulo de resultados. Después de esto, solo se varió la temperatura de crecimiento, manteniendo todo los parámetros fijos, obteniéndose un total de 30 películas.

➤ **Crecimientos finales**





## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Con el objeto de tener una referencia del material de partida utilizado para fabricar los blancos, a continuación se presentan los resultados de la caracterización realizada para el polvo de ZnS en términos estructurales, modos Raman activos y fotoluminiscencia medida a temperatura ambiente.

### 6.1. Blanco de ZnS

#### 6.1.1. Difracción de rayos X.

Como se mencionó anteriormente el ZnS, es un material que presenta polimorfismo, teniendo dos variantes, una fase cúbica y una fase hexagonal. Dentro de la base de datos de difracción de rayos X en la cual basamos la interpretación de los resultados, se pudieron encontrar tres archivos PDF (Powder Diffraction File) de difracción de polvos que coinciden con los difractogramas obtenidos para ZnS : PDF 05-0566 para la fase cúbica, PDF 36-1450 ( $a=3.82098\text{Å}$   $b= 3.82098\text{Å}$   $c= 6.2573\text{Å}$ ) y PDF 01-0677 ( $a=3.811\text{ Å}$ ,  $b=3.811\text{ Å}$  ,  $c= 6.234\text{ Å}$ ) para la fase hexagonal, estas dos últimas, varían solamente en los parámetros de red. En la Tabla 6.1, se muestran parte de estas fichas, mostrando solamente los planos observados en las muestras obtenidas, dentro de las cuales se hacen notar tres planos en color rojo, los cuales presentan una gran similitud en la posición del ángulo  $2\theta$ . Debido a que el difractómetro no tiene la resolución necesaria para separar esos picos, en general no es posible descartar o afirmar su existencia y, por lo tanto, se imposibilita afirmar la formación de una fase pura en las películas crecidas. Sin embargo, en el caso de cristales o polvos como el del reactivo utilizado para fabricar los blancos es más probable la formación de la fase estable de ZnS, la cual es la esfalerita (cúbica).



**Tabla 6.1.** Fichas PDF tomados como referencia en el análisis de difracción de rayos X.

Fase cúbica, grupo espacial F-43m			Fase hexagonal, grupo espacial P6 <sub>3</sub> mc					
PDF 05-0566			PDF 36-1450			PDF 01-0677		
2 $\Theta$	(h k l)	Intensidad	2 $\Theta$	(h k l)	Intensidad	2 $\Theta$	(h k l)	Intensidad
28.558	(1 1 1)	100	26.915	(1 0 0)	100	27.081	(1 0 0)	100
33.089	(2 0 0)	10	28.501	(0 0 2)	84	28.681	(0 0 2)	47
47.515	(2 2 0)	51	30.528	(1 0 1)	87	30.699	(1 0 1)	100
56.136	(3 1 1)	30	39.611	(1 0 2)	28	39.673	(1 0 2)	47
59.522	(2 2 2)	2	47.562	(1 1 0)	81	47.835	(1 1 0)	83
69.522	(4 0 0)	6	51.777	(1 0 3)	54	51.910	(1 0 3)	100
76.807	(3 3 1)	1	56.393	(1 1 2)	47	56.783	(1 1 2)	67
79.155	(4 2 0)	2	72.931	(2 0 3)	15	73.329	(2 0 3)	40

En la Figura 6.1 se puede observar el difractograma obtenido a partir del blanco elaborado con polvo de ZnS. En este se puede observar claramente que existe solamente la fase cúbica del material, presentándose todos los picos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (311) y (420) característicos de esta fase, los cuales coinciden con la carta PDF 05-0566.



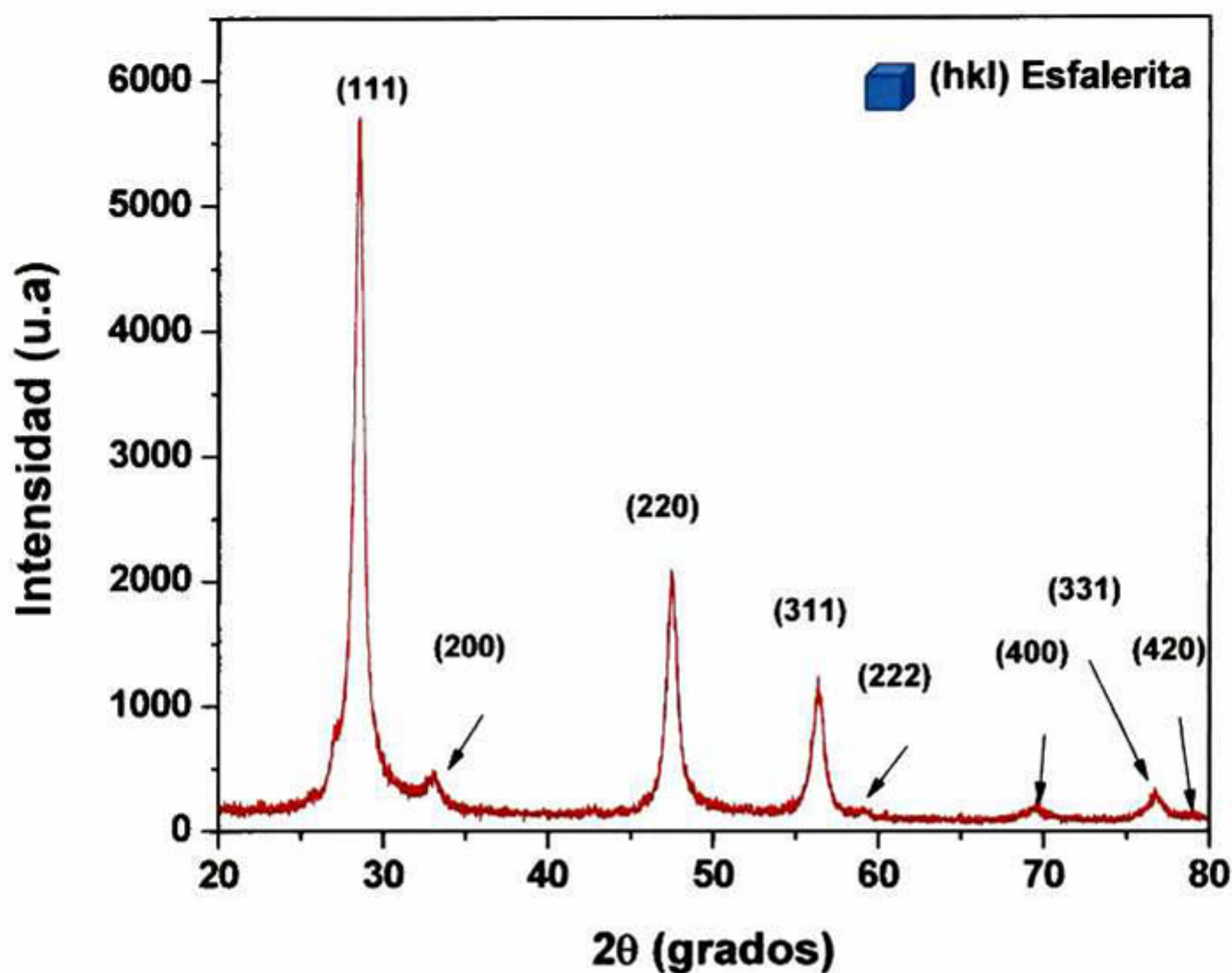


Figura 6.1. Difractograma de rayos X para el blanco de ZnS.

### 6.1.2. Microespectroscopía Raman.

El espectro Raman para el blanco de sulfuro de Zinc (Figura 6.2), muestra los modos Raman activos  $264$  y  $352\text{ cm}^{-1}$ , los cuales corresponden a los modos transversales (TO) y longitudinal óptico (LO) [23]. La señal de estos modos se ve reducida por la señal de fondo ascendente, la cual corresponde a la emisión luminiscente del material. Al igual que los datos de difracción de rayos X, no se observan señales adicionales que pudieran corresponder a posibles contaminantes.



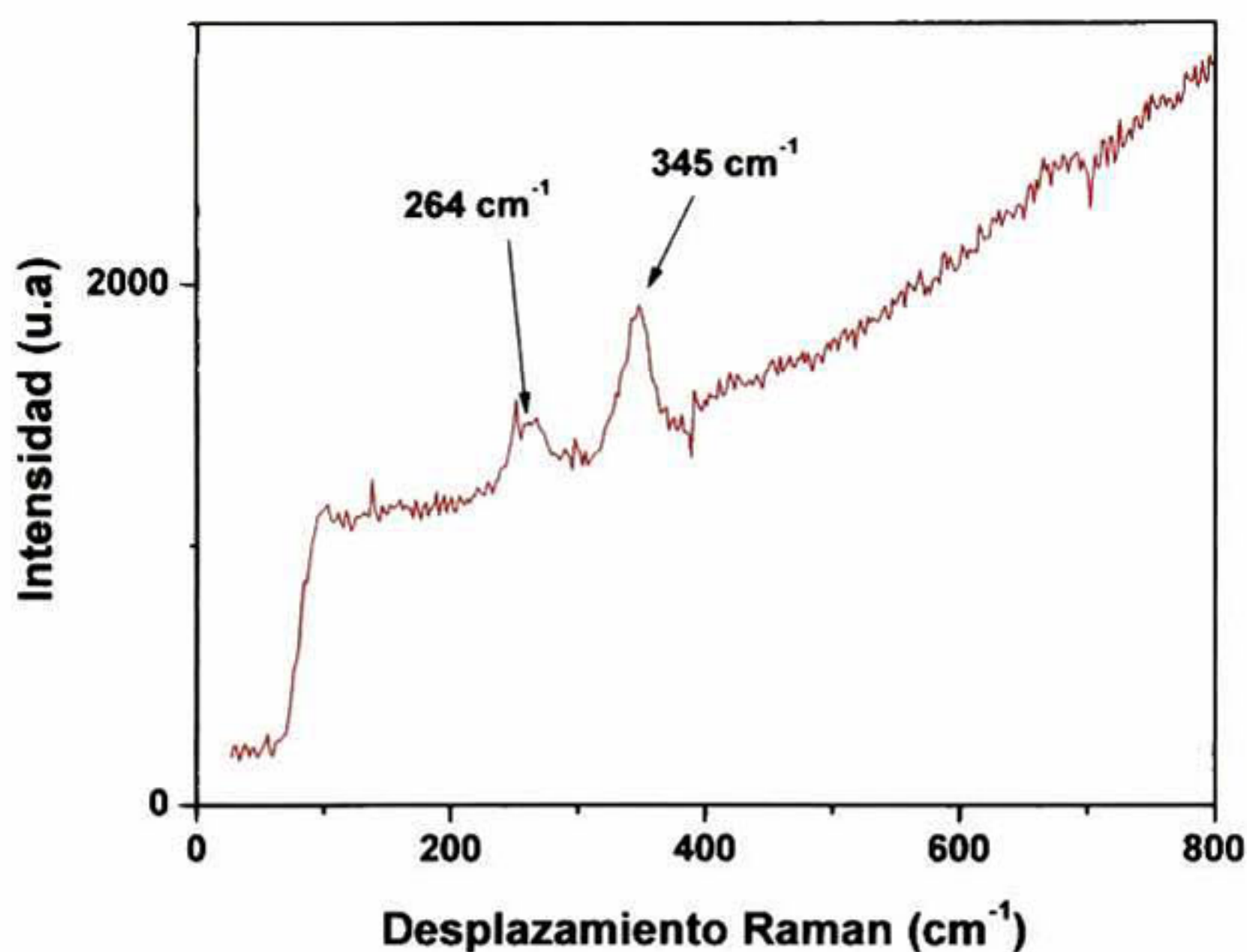


Figura 6.2. Espectro Raman para el blanco de ZnS.

### 6.1.3. Fotoluminiscencia.

En la Figura 6.3 se muestra el espectro de fotoluminiscencia para el blanco elaborado con polvo de ZnS. Se puede apreciar que el espectro se compone de una banda de emisión ancha en la región 500nm – 900 nm, la cual se aprecia que se compone de al menos 4 bandas de emisión, las cuales se obtuvieron realizando una deconvolución al espectro. Dichas bandas de emisión se encuentran centradas en 562, 626, 709 y 865 nm. En la literatura este tipo de emisiones se han asociado a niveles electrónicos asociados a defectos que se encuentran localizados dentro de la banda prohibida de ZnS. Sin embargo, los reportes para este intervalo de frecuencias son escasos y, la única banda cuyo origen pudo identificarse con la información en la literatura fue asociada a emisiones involucrando vacancias de S del tipo  $V_S^{1+}$  [27], cuya emisión se encuentra en 709 nm.



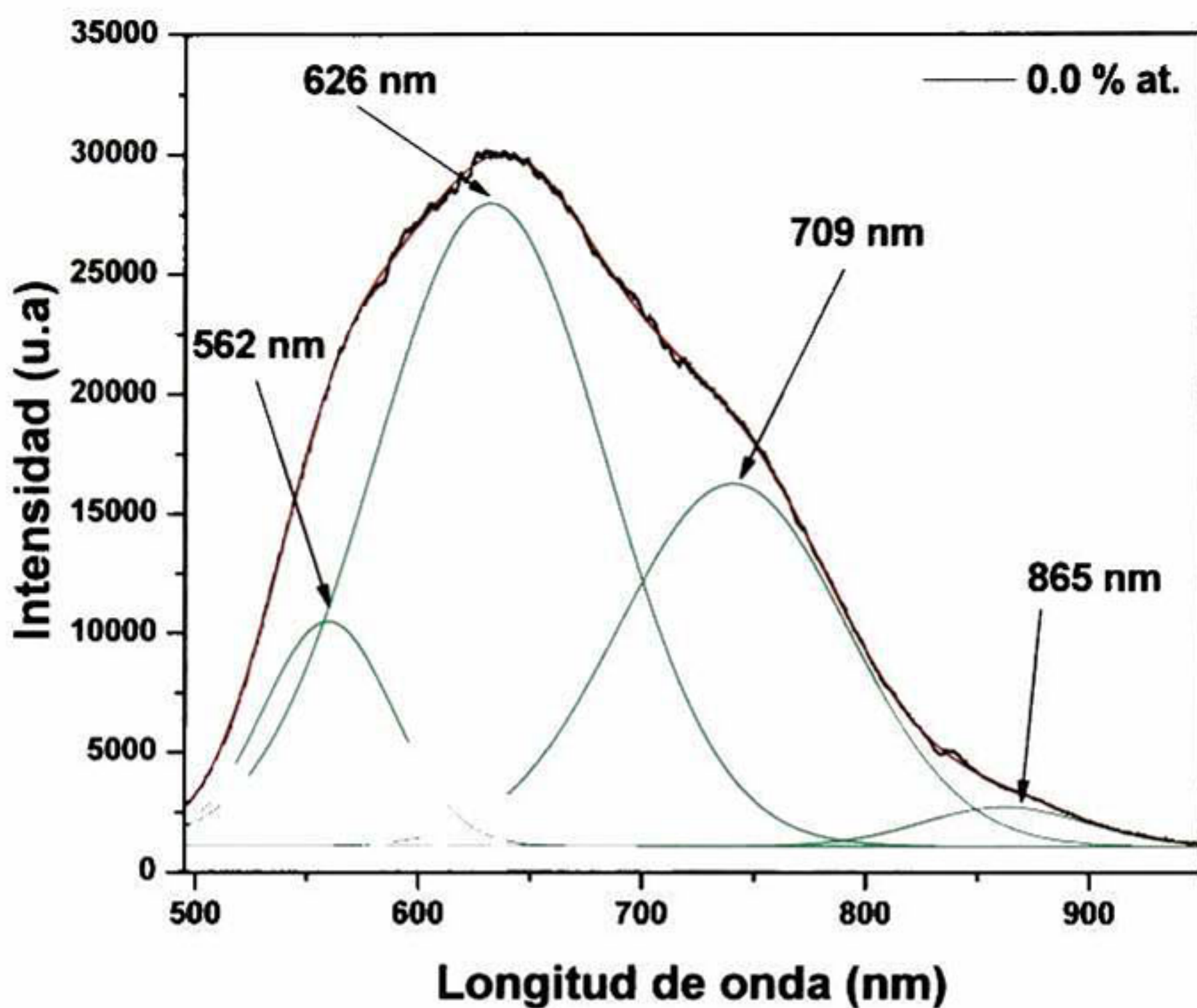


Figura 6.3. Espectro de fotoluminiscencia para el blanco de ZnS.

## 6.2. Muestras preliminares a partir de blancos de ZnS.

### 6.2.2. Difracción de rayos X.

En la Figura 6.4 se muestran los difractogramas de las muestras preliminares que se elaboraron a partir de blanco compuesto con polvo de ZnS, para conocer la presión a la cual se realizarían los crecimientos previos. Como se observa se pudieron obtener las fases características del ZnS, las cuales coincidían con las cartas PDF 05-0566 para la fase cúbica y PDF 36-1450 para la fase hexagonal. Es decir, es posible asignar los picos observados a reflexiones de planos correspondientes a ambas fases, debido a los motivos anteriormente mencionados. En los difractogramas de la Figura 6.4 no es evidente ninguna ventaja de alguna de las dos presiones utilizadas. Por un lado no se observan fases relacionadas a algún óxido (ZnO) y por otro, la cristalinidad (en términos de ancho medio



de picos) no es substancialmente diferente. Bajo estas consideraciones, se determinó utilizar el flujo mayor de Ar (10 sccm) para el resto de los crecimientos en la inteligencia de utilizar condiciones que evitaran al máximo la posible incorporación de oxígeno en las películas [8].



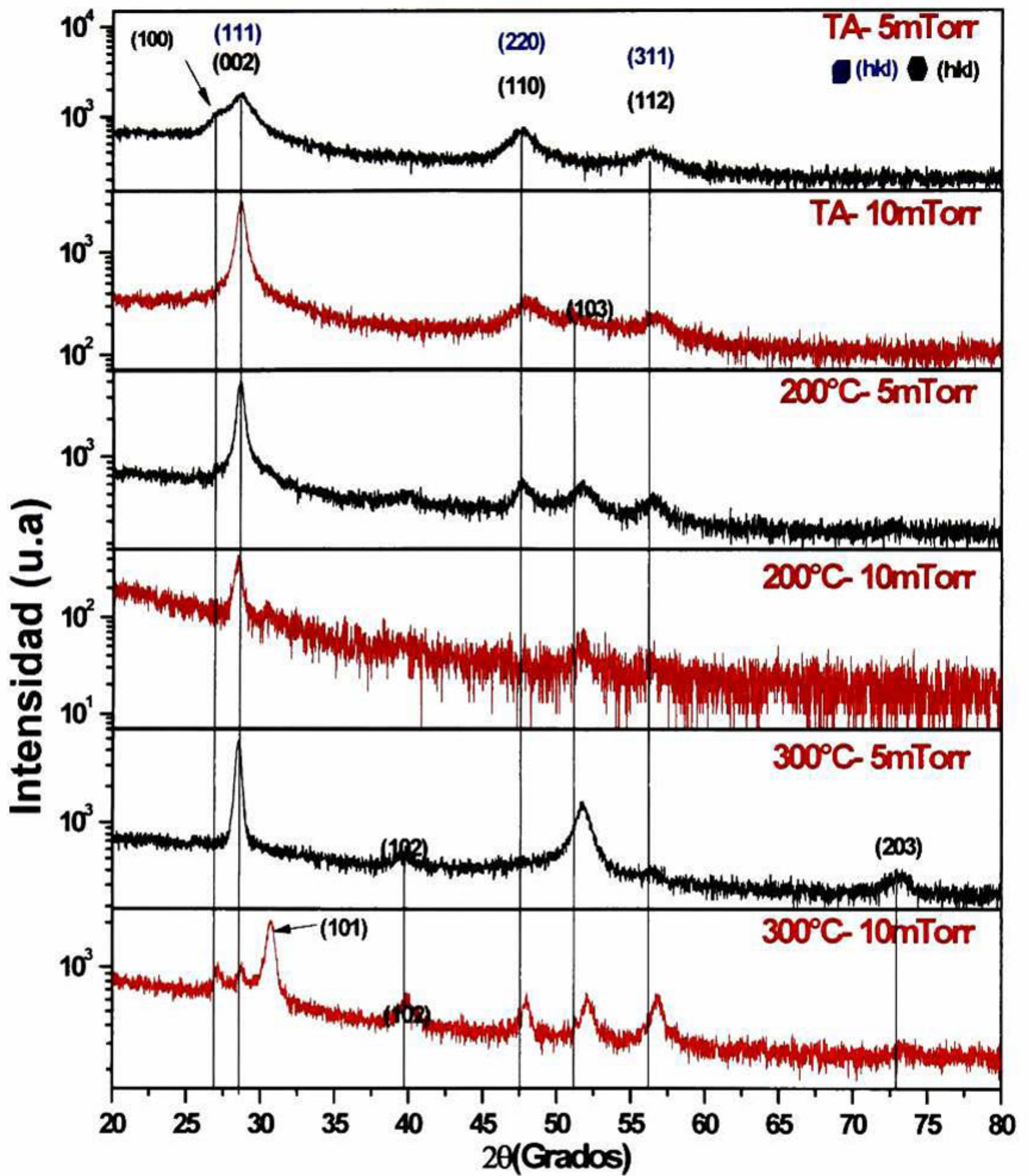


Figura 6.4. Difractograma de rayos X para las muestras a 5mTorr y 10 mTorr obtenidas a partir de los blancos de ZnS.



### 6.3. Blancos con S y Zn adicional.

A manera de control, se obtuvieron los patrones de difracción de los blancos con las mayores cantidades de S y Zn (5.0 % at.), los cuales se muestran en las Figuras 6.5 y 6.6. Como se puede observar en estas figuras, a estas concentraciones son evidentes picos relacionados con el S y el Zn en la manera elemental. Estos patrones de difracción también fueron útiles para tener una idea de las relaciones de intensidades relativas entre la difracción originada por el compuesto ZnS y la de los elementos constituyentes en la eventualidad de que en las películas pudieras formarse agregados ya fuera de S y/o de Zn. En efecto, en la Figura 6.5 se muestran, aparte de los picos de ZnS, reflexiones correspondientes a los planos de difracción (222), (026) y (319) del S cristalino, los cuales coinciden con la carta PDF 08-0247. Análogamente, en la Figura 6.6 se puede observar el difractograma elaborado con el polvo de ZnS+ 5.0 % at. Zn, en el cual se observan los plano de difracción (002), (100), (101) y (110) correspondientes al Zn elemental, los cuales fueron identificados utilizando la carta PDF 08-0247.



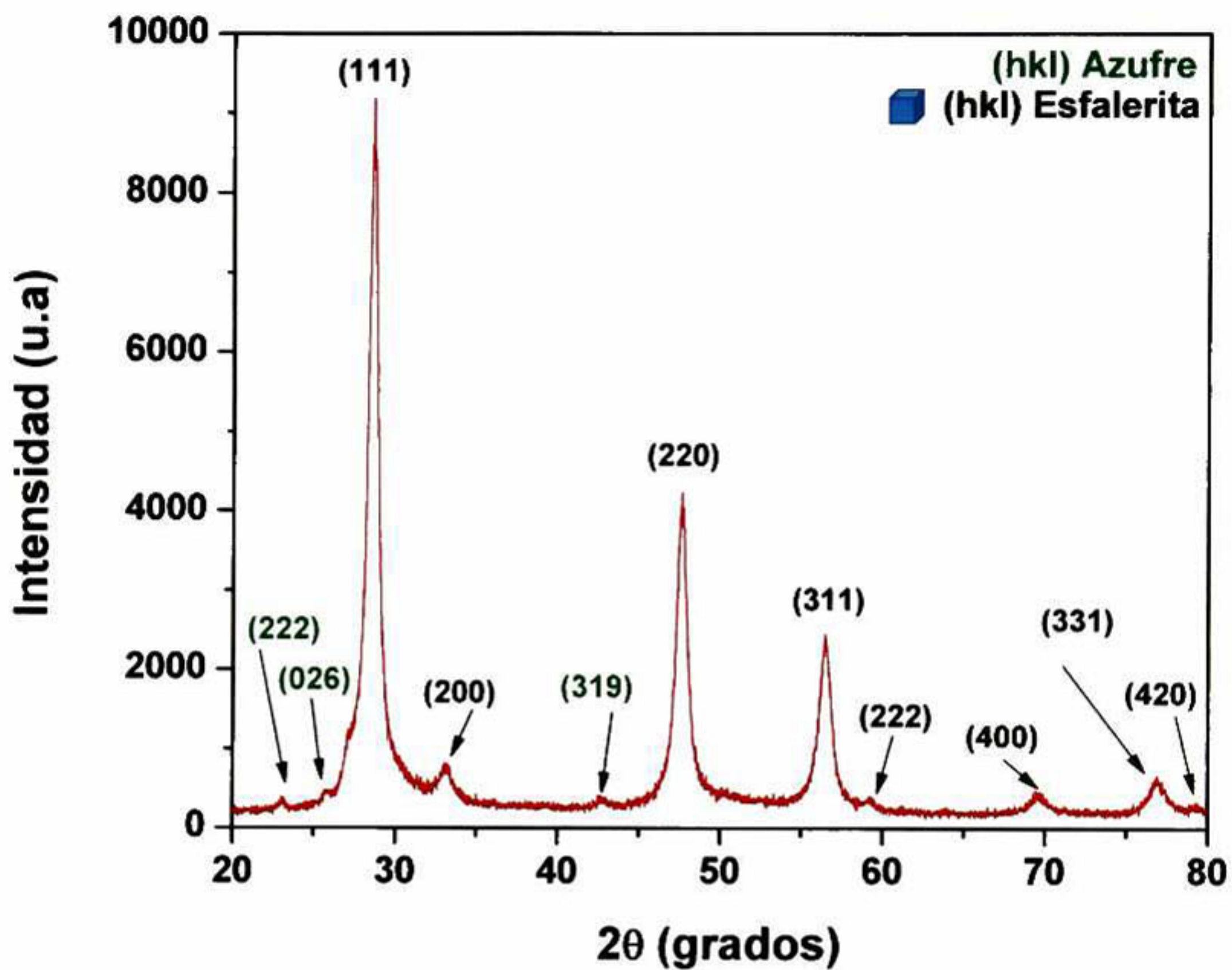


Figura 6.5. Difractograma de rayos X para el blanco ZnS+ 5.0% at. S.



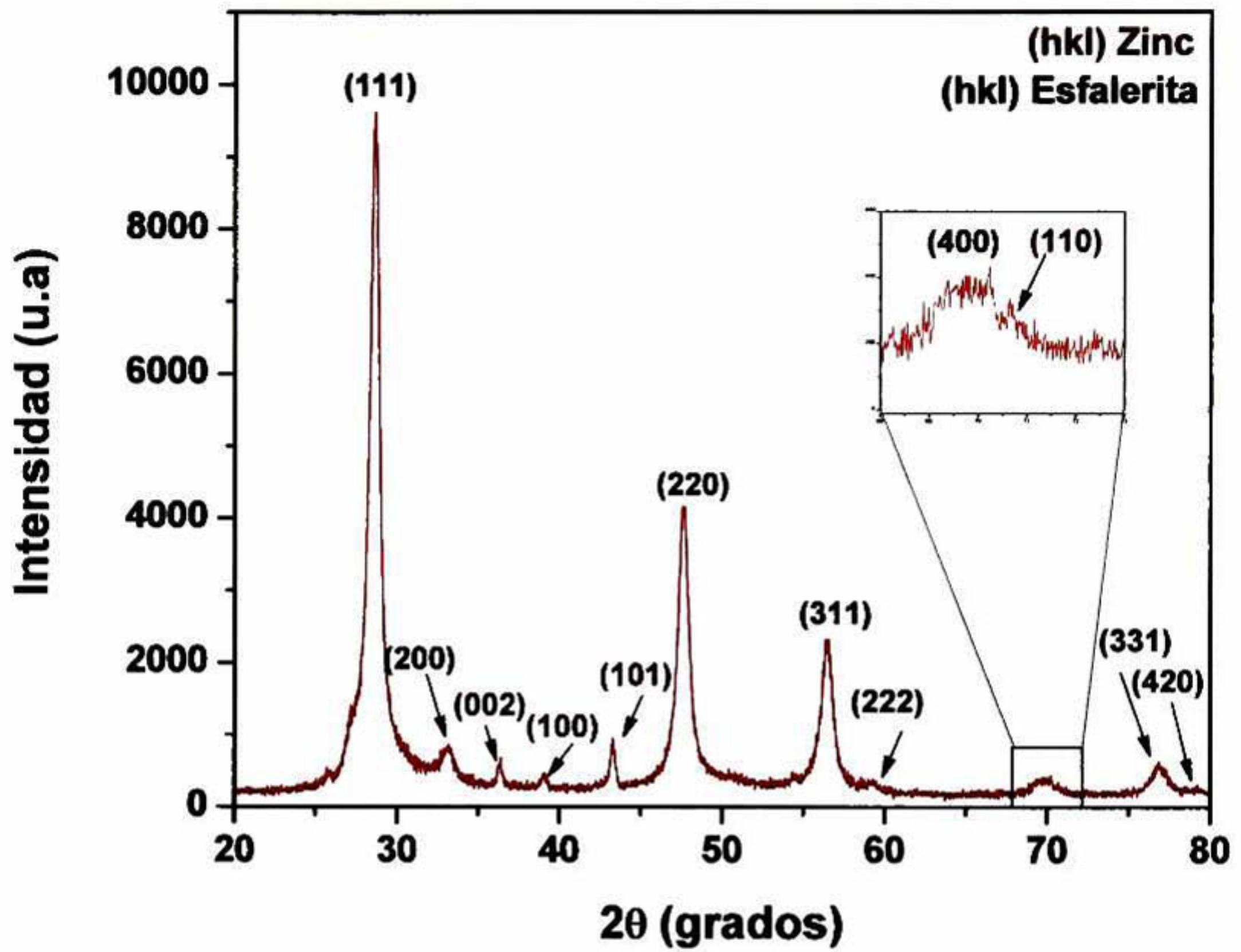


Figura 6.6. Difractograma de rayos X para el blanco ZnS+ 5.0% at. Zn.

### 6.5. Películas obtenidas a partir de los blancos con S adicional.

En la figura 6.7 se pueden observar las películas obtenidas a partir de los blancos con exceso de S. En estas se observa que en la mayoría de las series, el color de la muestra tiende a ser más oscuro a medida que la temperatura de crecimiento de la película aumenta. Análogamente, al igual que al ir aumentando la cantidad de S en los blancos, la transparencia de estas tiende a ser mayor. De hecho, la serie obtenida a partir del blanco con 5.0% at. de S fue en la que se obtuvo mayor transparencia (recuadro rojo). Los anillos de interferencia, característicos de los crecimientos por la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia, son debidos a la diferencia continua de espesor entre el centro y los extremos de las películas. [17].

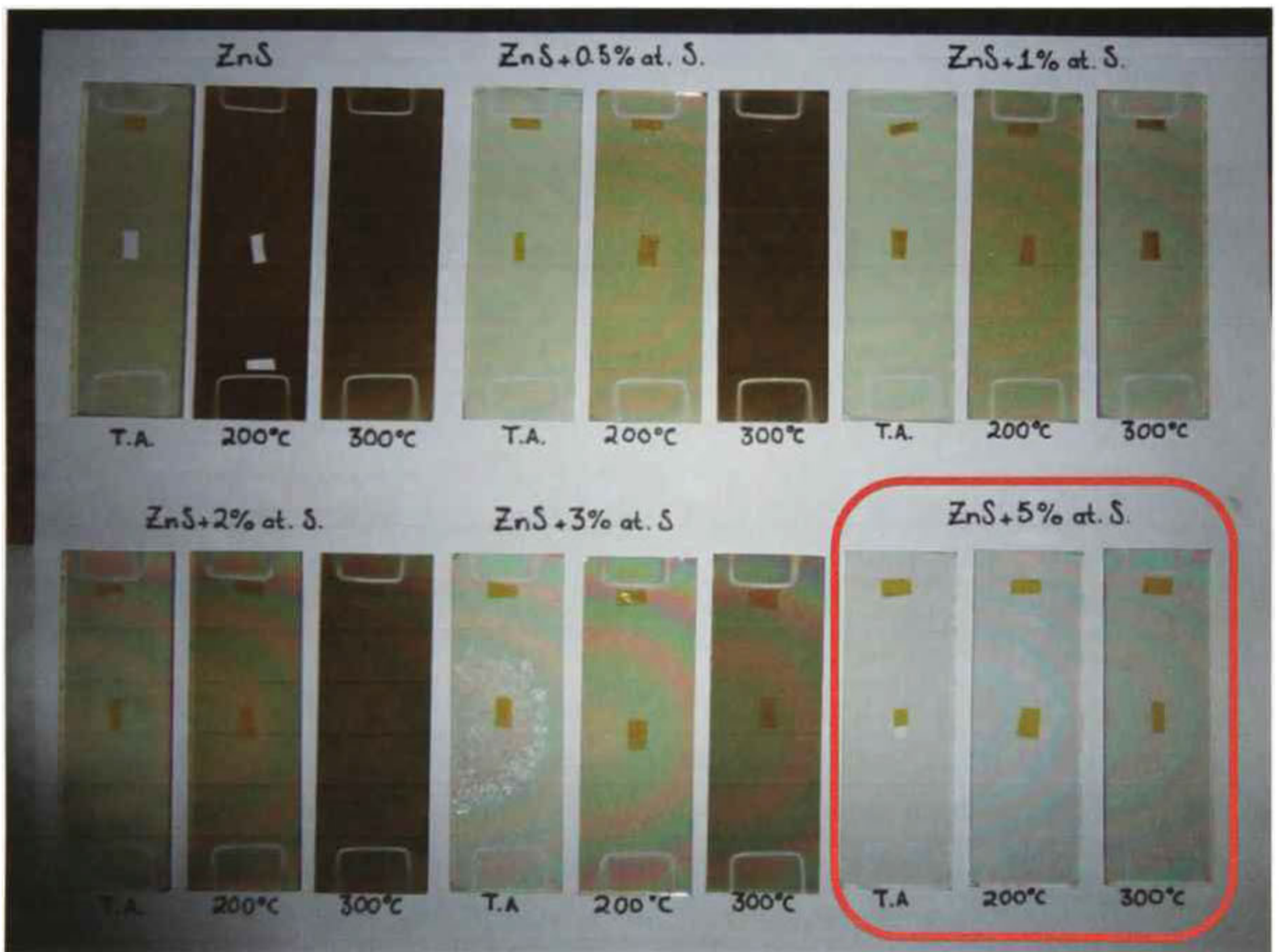


Figura 6.7. Películas obtenidas a partir de los blancos con S adicional.



### 6.5.1. *Difracción de rayos X*

La Figura 6.8 muestra los difractogramas de rayos X para las películas obtenidas a temperatura ambiente a partir de los blancos con S adicional, en los cuales se pueden observar los picos (111), (220) y (311) característicos de la fase cúbica (C) y los (002), (110), (103) y (112) de la fase hexagonal (H) del ZnS, (PDF 05-0566 y PDF 01-0677, respectivamente, Tabla 6.1). Podemos observar que existe una orientación preferencial para el crecimiento de los planos (111)C. Cabe mencionar que la reflexión (103)H no tiene contraparte en la fase cúbica (i.e. reflexión con posición cercana en  $2\theta$ ), por lo que la aparición de este pico indica necesariamente la presencia de la fase hexagonal.

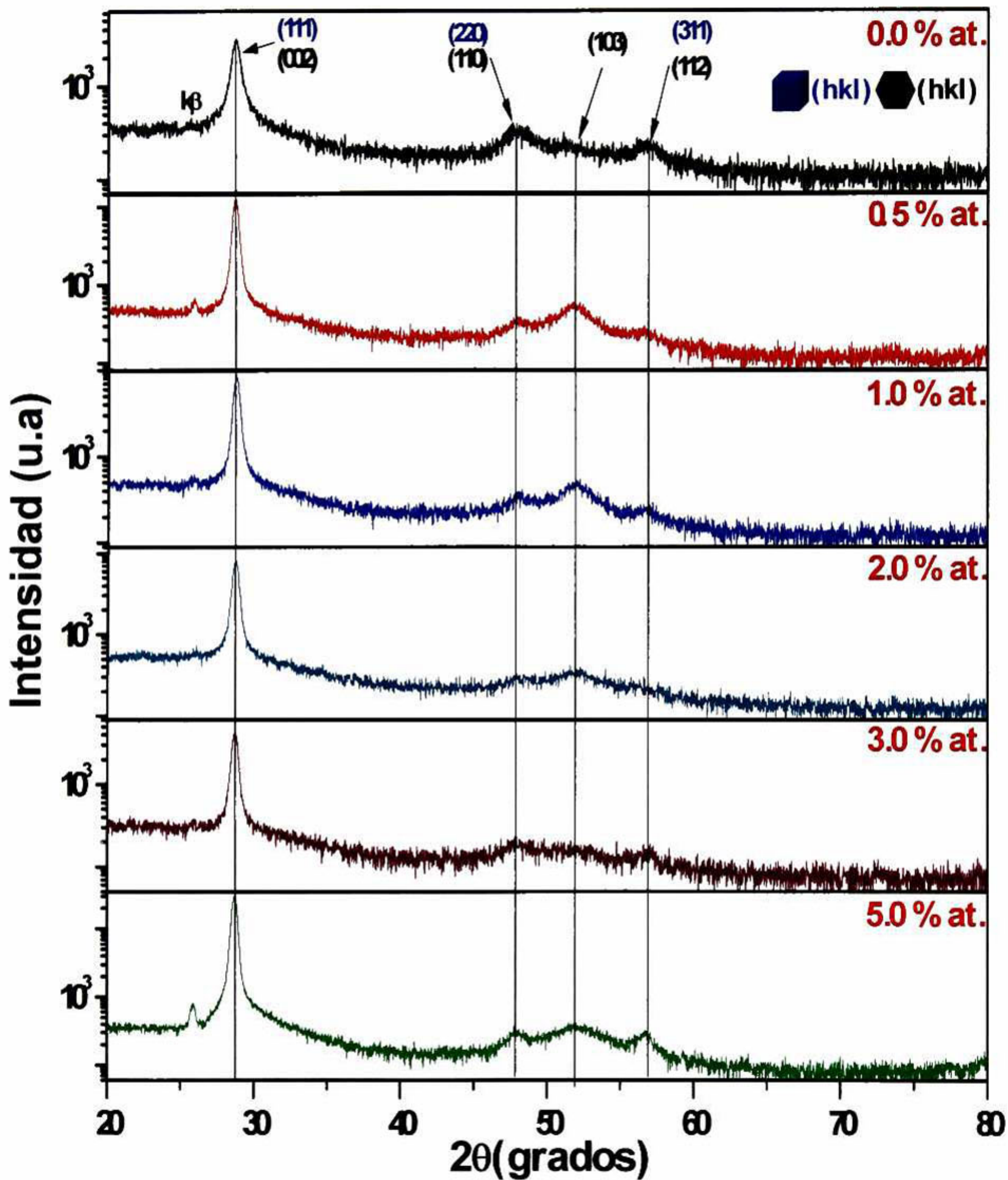
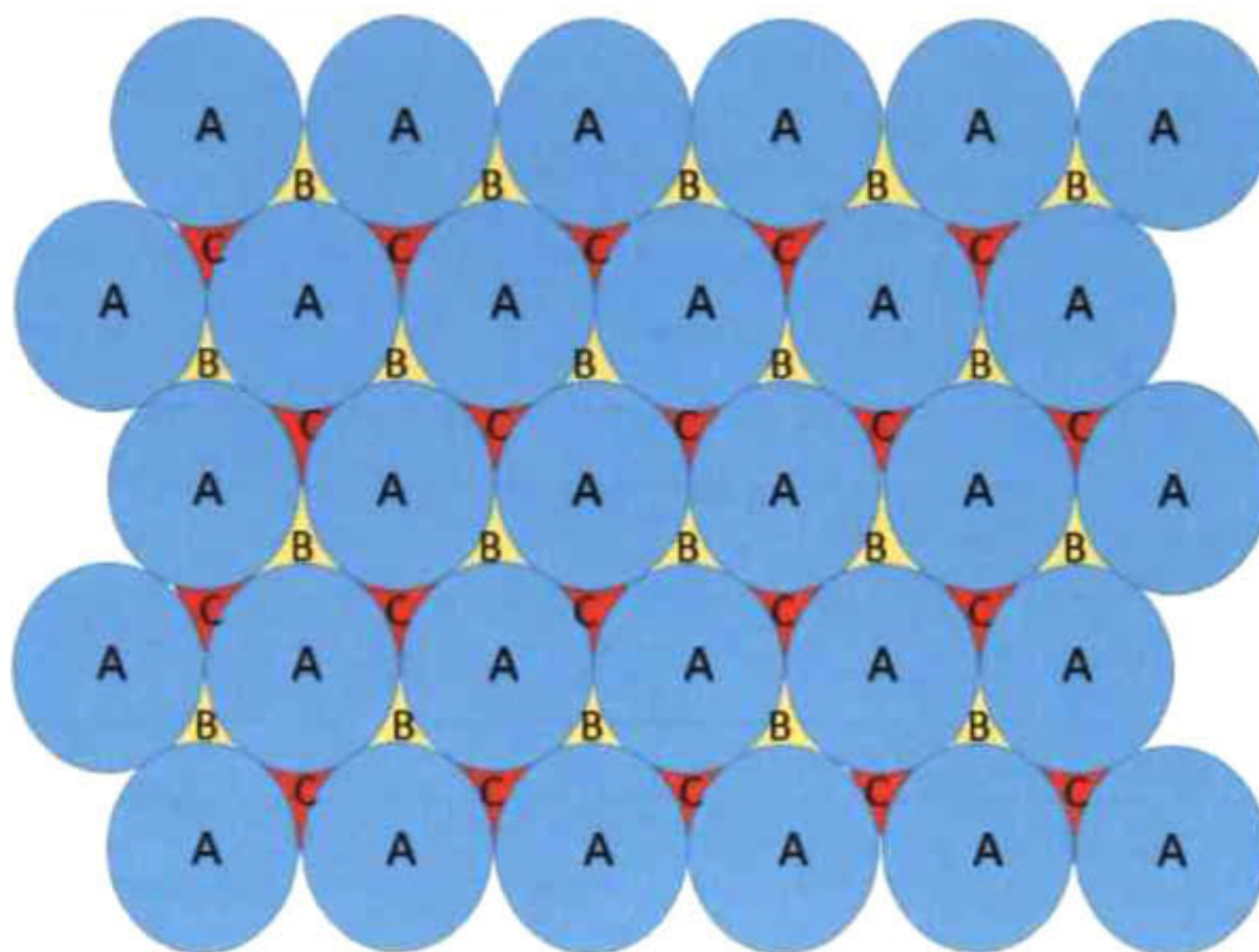


Figura 6.8. Difractogramas de Rayos X de películas obtenidas a partir de los blancos con S adicional a temperatura ambiente.



El encontrar mezcla de fases es muy común en cristales que tienen estructuras cúbica compacta (ccp) o hexagonal compacta (hcp), puesto que existe solo una pequeña diferencia en la secuencia de empaquetamiento y es muy sensible a cualquier cambio en los parámetros de crecimiento como la presión, la temperatura y los esfuerzos. Esto debido a que mientras que la ccp tiene un empaquetamiento de capas ABCABC..., la hcp tiene un empaquetamiento ABABAB. La Figura 6.9 muestra una forma sencilla de explicar cómo es que se da la secuencia de empaquetamiento entre capas de átomos, en el empaquetamiento tipo ABABAB, una tercera capa se coloca nuevamente en las posiciones A y una cuarta capa se apila en las posiciones B, y así sucesivamente, mientras que para el empaquetamiento ABCABC, una tercera capa se apila en las posiciones tipo C. Si observamos detalladamente la Figura 6.9, pasar de una estructura a otra, solo es cuestión de rotar la nueva capa un ángulo de  $60^\circ$  [24].



**Figura 6.9.** Secuencia de empaquetamiento, para capas de átomos con empaquetamiento cerrado. A- Primera capa, B-Segunda Capa, C- Tercera capa.



.En la figura 6.10 podemos observar los difractogramas de rayos X para las películas crecidas a 200°C, obtenidas a partir de los blancos con S adicional. Como en casos previos, los difractogramas muestran los picos (111), (220) y (311) correspondientes a las fases cúbica y los picos (002), (101), (110), (103) y (112) de la fase hexagonal del ZnS.

En las películas crecidas a partir de los blancos con 0.0 % y 1.0 % at. de S se observó también el pico hexagonal (101)H. Para todos los casos, el pico (103)H fue observable, el cual presentó una intensidad relativa menor al de las películas crecidas a temperatura ambiente, Figura 6.10. Se puede apreciar, que para esta temperatura de crecimiento existió una disminución en la orientación preferencial con respecto a las películas crecidas a temperatura ambiente.



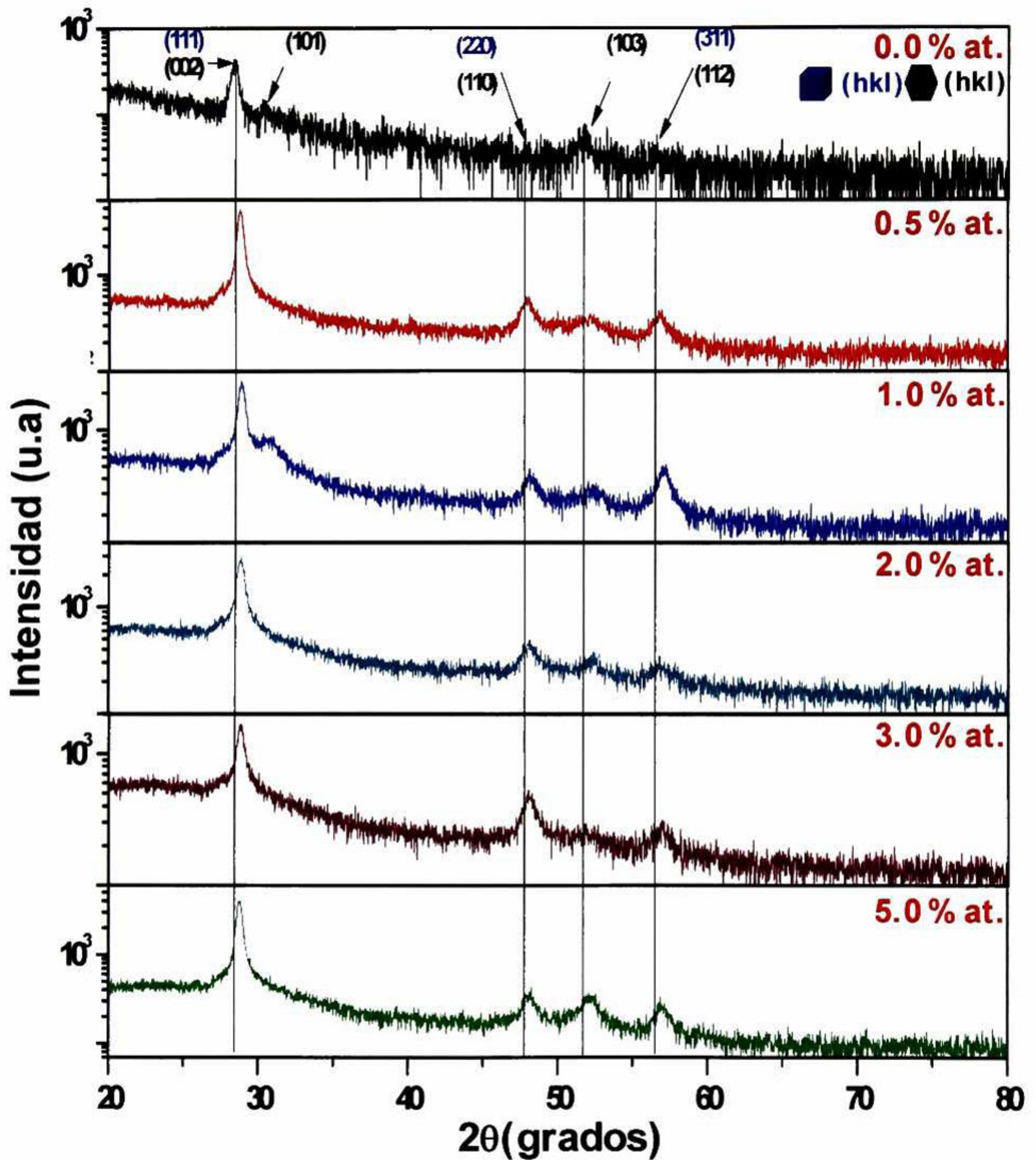


Figura 6.10. Difractogramas de Rayos X de películas obtenidas a partir de los blancos con S adicional a  $200^\circ\text{C}$ .

En la Figura 6.11 se muestran los difractogramas de rayos X para las muestras crecidas a 300°C a partir de los blancos con S adicional. Para las películas crecidas a esta temperatura de substrato la tendencia de pérdida del crecimiento preferencial se observa más marcadamente. Aparecen con una intensidad mayor las reflexiones debidas a planos con simetría hexagonal tales como los (101)H y (102)H. Como se mencionó anteriormente, la existencia de la fase cúbica no puede ser descartada. Por otra parte, se hace la observación de que el crecimiento de las películas no siguió ninguna tendencia a medida que aumenta la concentración de S en el blanco.



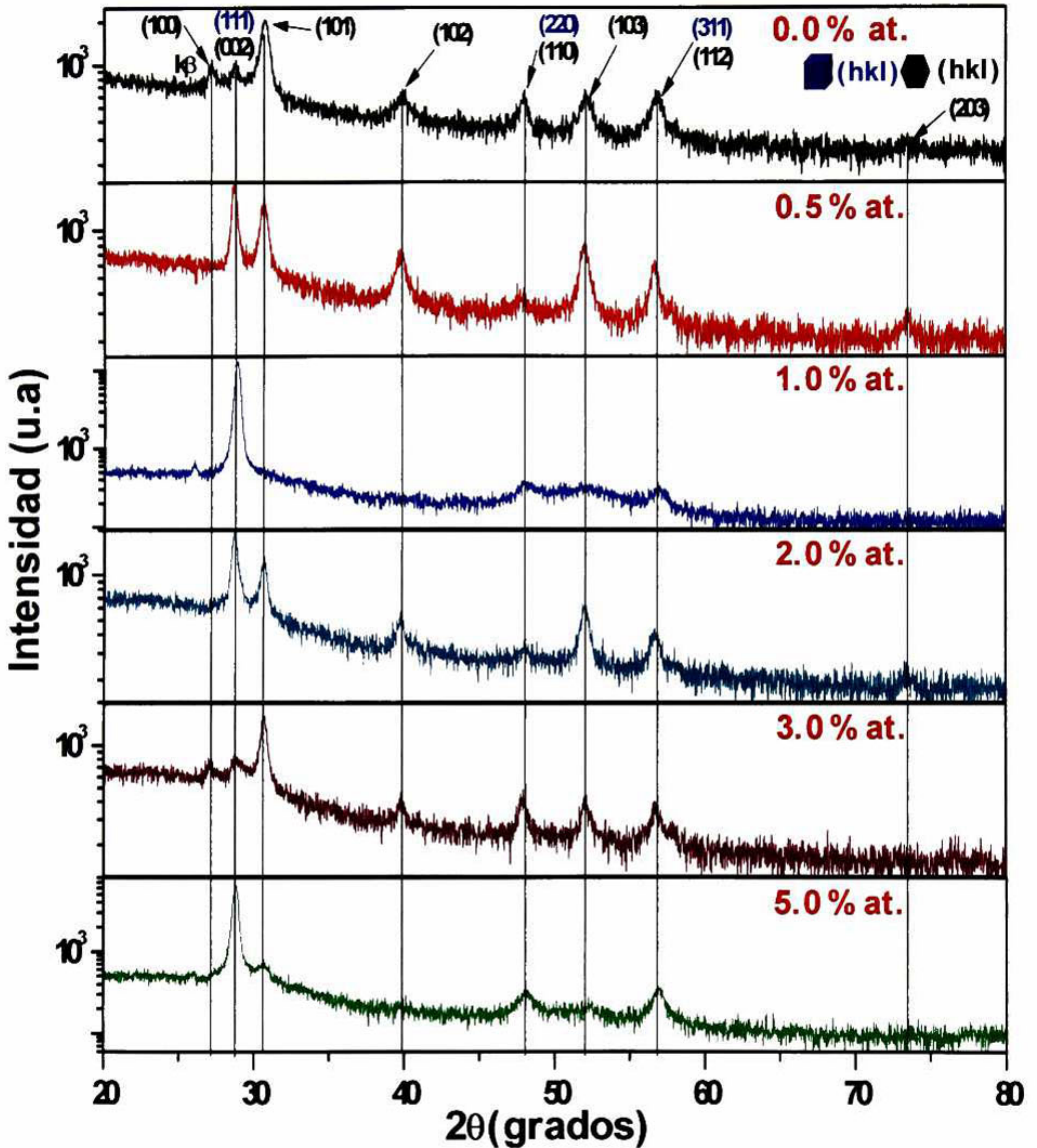
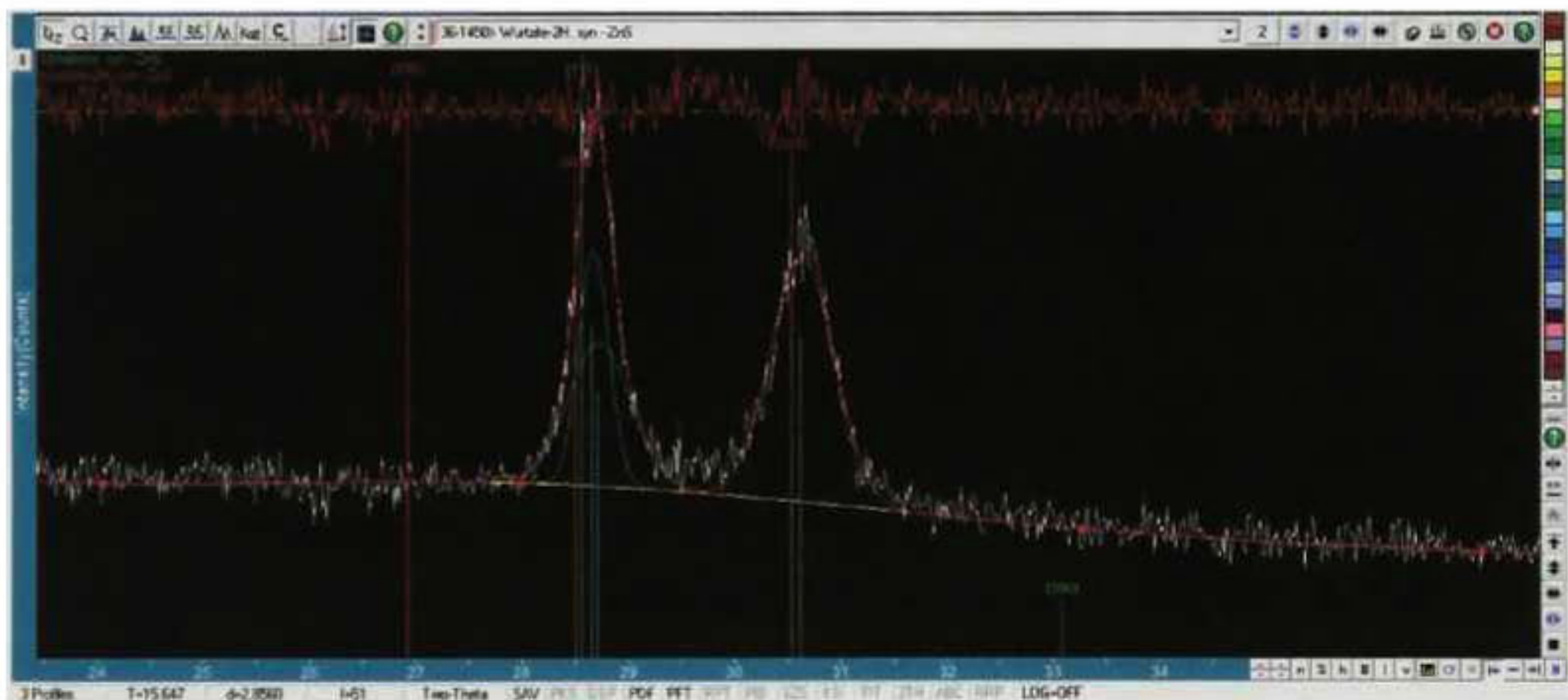


Figura 6.11. Difractogramas de Rayos X de películas obtenidas a partir de los blancos *cofr S* adicional a 300°C.



Uno de los objetivos de este trabajo es determinar si, en efecto, existe una variación en los volúmenes de la celda como lo reporta J. Yao, Y. Li et al. [1] dependiendo de la concentración relativa de Zn y S. Sin embargo, en el caso de películas crecidas por erosión catódica aquí reportadas esto es relativamente complicado, pues como se mencionó anteriormente, el material presenta polimorfismo y las posiciones de los picos de difracción más intensos para los dos materiales se traslapan. Tomando en cuenta estas consideraciones, se procedió a utilizar el software especializado en análisis de difractogramas JADE para deconvolucionar los picos originados de las fases cúbica y hexagonal, en el caso de las películas crecidas a 300°C, Figura 6.12. Se seleccionaron estas películas porque fueron las que presentaron los picos más intensos que involucran el mayor número de diferentes direcciones cristalográficas. Esto con el objeto de determinar las constantes de red cúbica ( $a_c$ ) y hexagonales ( $a_h$  y  $c_h$ ) fue necesario utilizar los patrones de difracción con picos relativamente intensos originados en planos de difracción donde participaran el mayor número de índices de Miller ( $hkl$ ). Los patrones de difracción de las películas crecidas a 300 °C fueron las que mejor satisficieron estos requerimientos.



**Figura. 6.12.** Ejemplo de deconvolucion de picos realizada con el software JADE para la muestra ZnS + 0.5% at. S crecida a 300 °C.

A partir de estas deconvoluciones se pudieron obtener datos experimentales de los parámetros de red de las fases zincblenda y wurtzita según se muestra en la Tabla 6.2. En algunos casos no fue posible determinar el parámetro de red de la fase cúbica, puesto que las muestras presentaban la fase hexagonal marcadamente como dominante.



**Tabla 6.2.** Parámetros de red calculados para muestras crecidas a partir de blancos con S adicional a 300°C.

Muestra	Parámetros de red (Å)			Observaciones
	$a_c$	$a_h$	$c_h$	
ZnS, 300 °C		3.8062	6.2345	Domina fase hexagonal
ZnS + 0.5 S 300	5.3916	3.7939	6.2144	Mezcla de fases
ZnS + 1.0 S 300	5.3527	3.7733	6.1807	Domina fase cúbica
ZnS + 2.0 S 300	5.389	3.7946	6.214	Mezcla de fases
ZnS + 3.0 S 300	-	3.8064	6.2348	Domina fase hexagonal
ZnS + 5.0 S 300	5.3646	3.7852	6.2001	Mezcla de fases

Los datos de la Tabla 6.2 fueron graficados según se muestra en la Figura 6.13, donde puede apreciarse una ligera variación. Estos datos, se encuentran en el rango de los reportados en la literatura [9,25]. Por ejemplo los datos reportados en la serie Landolt Bornstein (Springer-Verlag) [25] para el ZnS cristalino son  $a_c= 5.41 \text{ \AA}$ ,  $a_h=3.82 \text{ \AA}$ ,  $c_h=6.26 \text{ \AA}$ . Si comparamos estos datos con los de la Tabla 6.2, los datos experimentales son menores que los del ZnS monocristalino. Por otro lado, En la Figura 6.13 se observa que los valores de los parámetros de red tienen una tendencia a disminuir conforme se incrementó la cantidad de S en el blanco. Más específicamente, los valores experimentales tienen una dependencia lineal. Las ecuaciones de los ajustes lineales son:

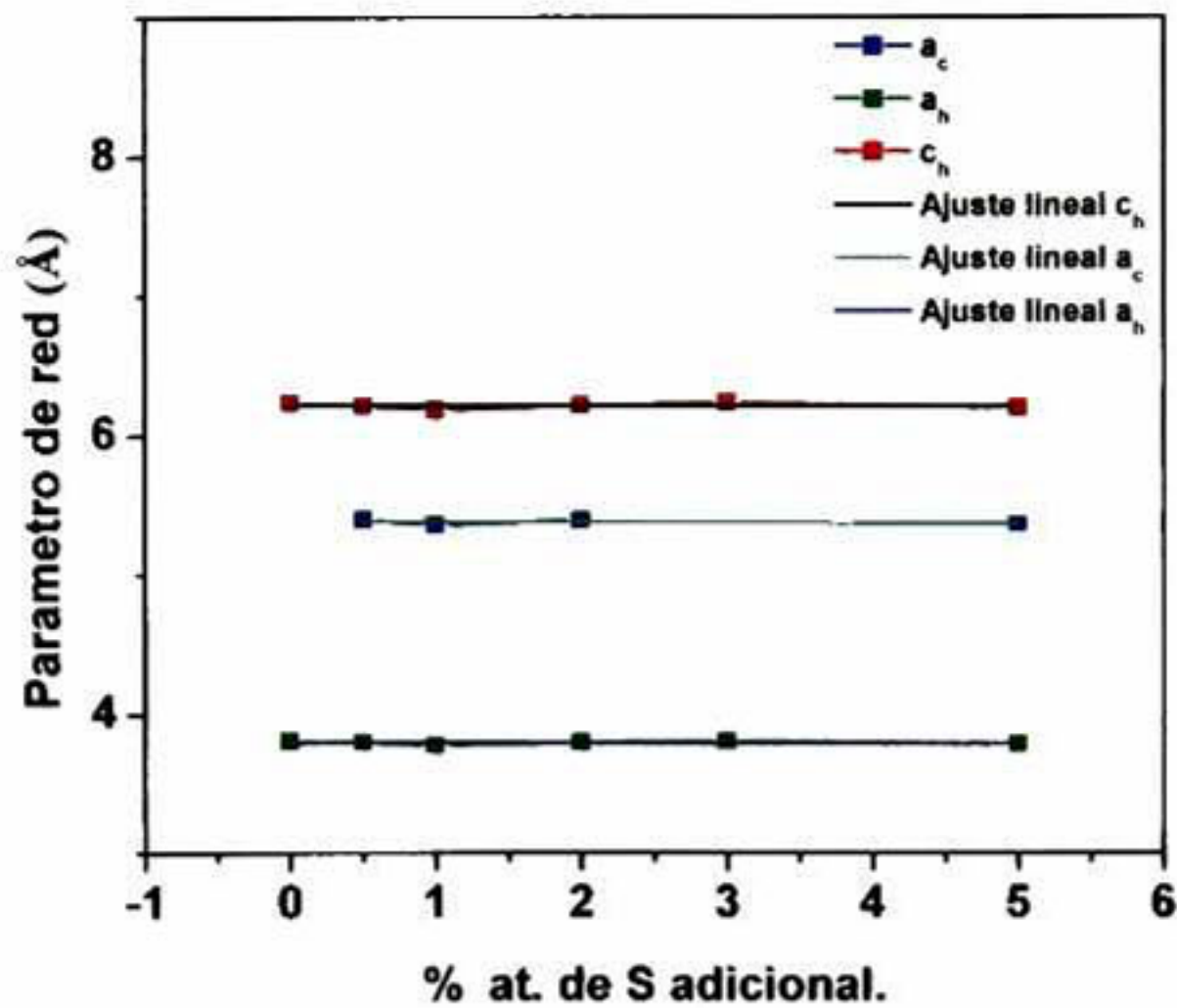
$$a_c = 5.38032 \text{ \AA} - 0.00275 (\% \text{ at. S}) \text{ \AA} \quad \text{Ecuación 6.1}$$

$$a_h = 3.79526 \text{ \AA} - 0.00104 (\% \text{ at. S}) \text{ \AA} \quad \text{Ecuación 6.2}$$

$$c_h = 6.21639 \text{ \AA} - 0.00172 (\% \text{ at. S}) \text{ \AA} \quad \text{Ecuación 6.3}$$

Las cuales tienen un valor de pendiente negativa, lo cual muestra claramente la tendencia de los parámetros de red de las fases cúbica y hexagonal del ZnS a disminuir al adicionar más S en el blanco. Al utilizar S adicional, es de esperarse que esta condición durante el crecimiento de las películas produjera vacancias de zinc. Los cálculos teóricos de J. Yao et al. [1] indica que las vacancias de Zn producen una deformación de la celda unitaria cúbica de tal manera que una dirección (parámetro  $a$ , por ejemplo) es reducida, mientras las otras dos ( $b$  y  $c$ ) aumentan de tal manera que el volumen total de la celda es menor (1.50 %) que el de la celda cúbica perfecta.





**Figura 6.13.** Parámetros de red para las muestras elaboradas a partir de los blancos con S adicional.

Un aspecto que debe ser considerado en el análisis de los cambios en parámetros de red en películas delgadas es el efecto de los esfuerzos inducidos por el cambio térmico desde la temperatura de crecimiento de la película hasta su enfriamiento hasta la temperatura ambiente. El origen de estos esfuerzos es básicamente debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica del ZnS y del substrato (vidrio). Estos pueden calcularse con la siguiente relación [26]:

$$\sigma_T = \frac{E_f}{(1-\nu_f)} (\alpha_s - \alpha_f)(T_a - T_d) \quad \text{Ecuación 6.4}$$

Donde  $\alpha_s(46 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$  y  $\alpha_f(6.72 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$  son los coeficientes de expansión térmica del substrato y del ZnS,  $T_a$  y  $T_d$  son las temperatura del ambiente y de depósito, mientras  $E_f(75 \text{ GPa})$  y  $\nu_f(0.28)$  son el módulo de Young y la razón de Poisson del ZnS, respectivamente [26]. Los resultados se muestran en la Tabla. 6.3.



**Tabla 6.3.** Estrés térmico a medida que aumenta la temperatura de crecimiento.

Temperatura de crecimiento	Estrés térmico (GPa)
300°C	0.0618
200°C	0.0397
T <sub>amb</sub> ~67 °C.	0.0103

Dado el carácter policristalino de las películas, los esfuerzos de origen térmico afectarán solamente la región de las películas directamente en contacto con el substrato la cual tendrá cierto espesor  $s$ . Es razonable que dicho espesor sea, a lo más, similar al espesor crítico determinado cuando se depositan películas de ZnS de manera epitaxial sobre substratos monocristalinos de otros semiconductores. El valor del espesor crítico del ZnS es de 35 nm [27]. Puesto que los espesores de las películas son superiores al espesor crítico (ver sección siguiente) es de esperarse que los valores de los parámetros determinados (Tabla 6.2) sean fundamentalmente independientes de los esfuerzos de origen térmico. Por otro lado, de existir un efecto importante de los esfuerzos térmicos sobre los parámetros de red, éste sería evidente en el comportamiento de los datos en la Figura 6.13. Esto es, dado que el espesor de las películas varió desde 259 hasta 1570 nm (Figura 6.14 y Tabla 6.3 de la sección siguiente), el comportamiento de los valores de parámetro de red debería de tener alguna variación dependiendo de los espesores involucrados; sin embargo, esto no se observó. En otras palabras, los resultados experimentales indican que los esfuerzos térmicos debidos a las diferencias de los coeficientes de expansión térmica entre la película y el substrato, son relajados en una región cercana al substrato y no tienen un efecto significativo en los hábitos de crecimiento sobre la mayor parte del espesor de las películas. De hecho, en el peor de los casos (*i.e.* la película de menor espesor: 259 nm) si tomamos el espesor crítico determinado para películas epitaxiales de ZnS (35 nm) como un espesor válido también para la relajación de esfuerzos de origen térmico, sólo una capa que representaría aproximadamente el 13.5% del espesor total estaría sujeta a ese tipo de esfuerzos. En el caso de las películas con mayor espesor este porcentaje es menor (2.2% para la muestra de mayor espesor: 1570 nm).



### 6.5.2. Perfilometría.

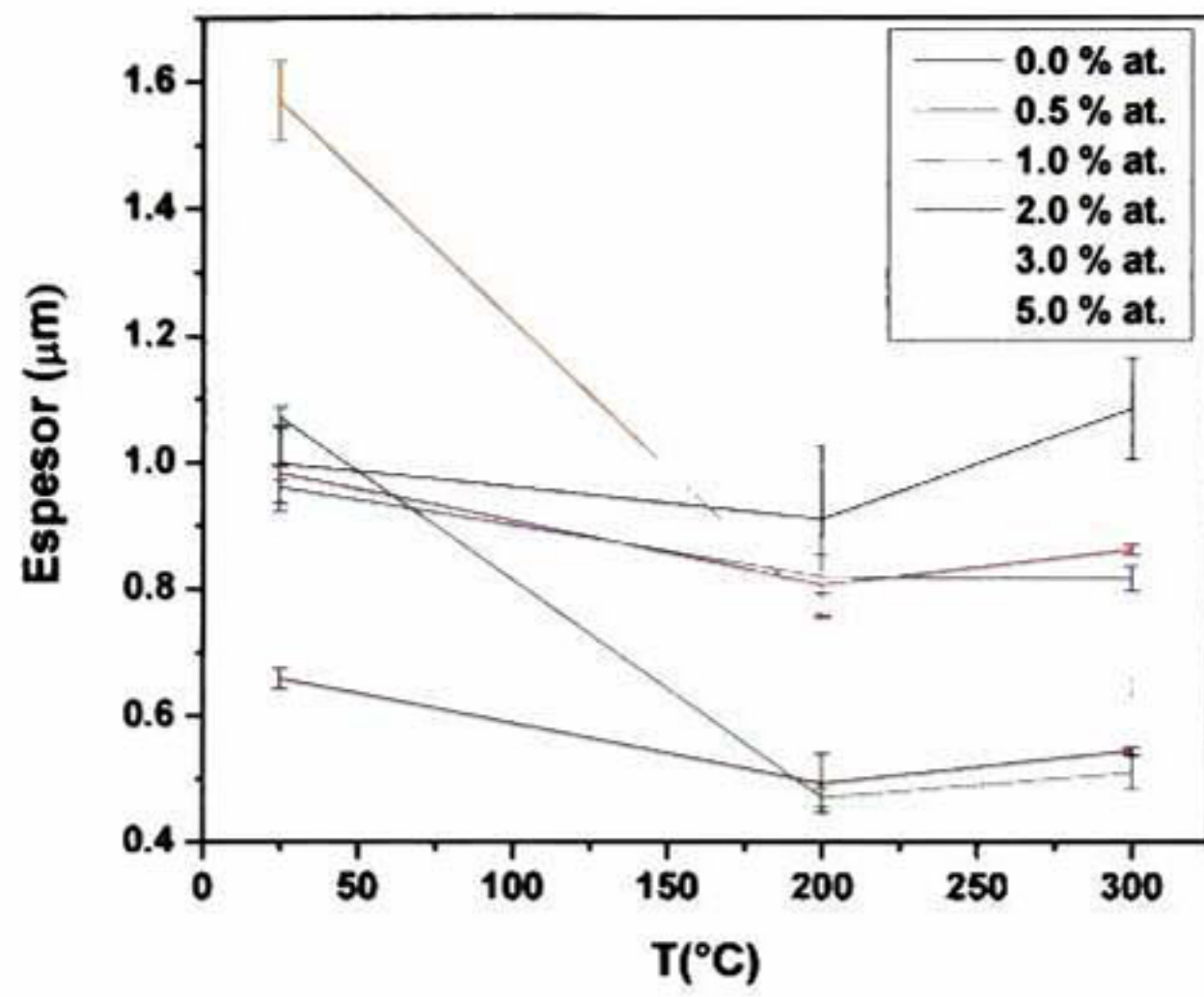
Los espesores obtenidos por perfilometría para las películas se presentan en la Tabla 6.4:

**Tabla 6.4.** Espesores para películas obtenidas a partir de los blancos con S adicional, tanto del centro como de la orilla.

Película	T(°C)	Espesor(μm)							
		Centro				Orilla			
		1	2	3	Promedio	1	2	3	Promedio
ZnS + 0.5%at S	TA	0.971	0.993	0.983	0.982	0.549	0.560	0.556	0.555
	200	0.838	0.828	0.750	0.805	0.444	0.440	0.475	0.453
	300	0.857	0.854	0.869	0.860	0.555	0.485	0.575	0.538
ZnS + 1.0%at S	TA	1.001	0.927	0.952	0.960	0.582	0.562	0.535	0.560
	200	0.831	0.875	0.748	0.818	0.375	0.458	0.331	0.388
	300	0.835	0.797	0.813	0.815	0.489	0.533	0.451	0.491
ZnS + 2.0%at S	TA	0.640	0.671	0.662	0.658	0.315	0.356	0.345	0.339
	200	0.539	0.491	0.446	0.492	0.323	0.375	0.237	0.312
	300	0.543	0.549	0.537	0.543	0.288	0.307	0.280	0.292
ZnS + 3.0%at S	TA	1.088	1.054	1.071	1.071	0.607	0.769	0.596	0.657
	200	0.474	0.454	0.484	0.470	0.266	0.254	0.257	0.259
	300	0.537	0.503	0.486	0.509	0.385	0.225	0.376	0.329
ZnS + 5.0%at S	TA	1.548	1.641	1.521	1.570	0.948	1.041	0.914	0.968
	200	0.677	0.780	0.815	0.757	0.470	0.494	0.435	0.466
	300	0.694	0.680	0.624	0.666	0.351	0.442	0.378	0.390

En la figura 6.20 se han graficado los valores promedio indicados en la Tabla 6.3, donde se puede observar una tendencia en la disminución del espesor al aumentar la temperatura de crecimiento, lo cual es la tendencia normal puesto que a mayores temperaturas de substrato existe una mayor probabilidad de re-evaporación de los átomos en su superficie. No es claro por qué en algunos casos de las muestras crecidas a 300°C, ya no se sigue esta tendencia. Una posibilidad es que para esta serie haya habido un mejor acople de la fuente de radiofrecuencia al blanco, o bien variaciones en la temperatura o presión al momento de realizarse el crecimiento.



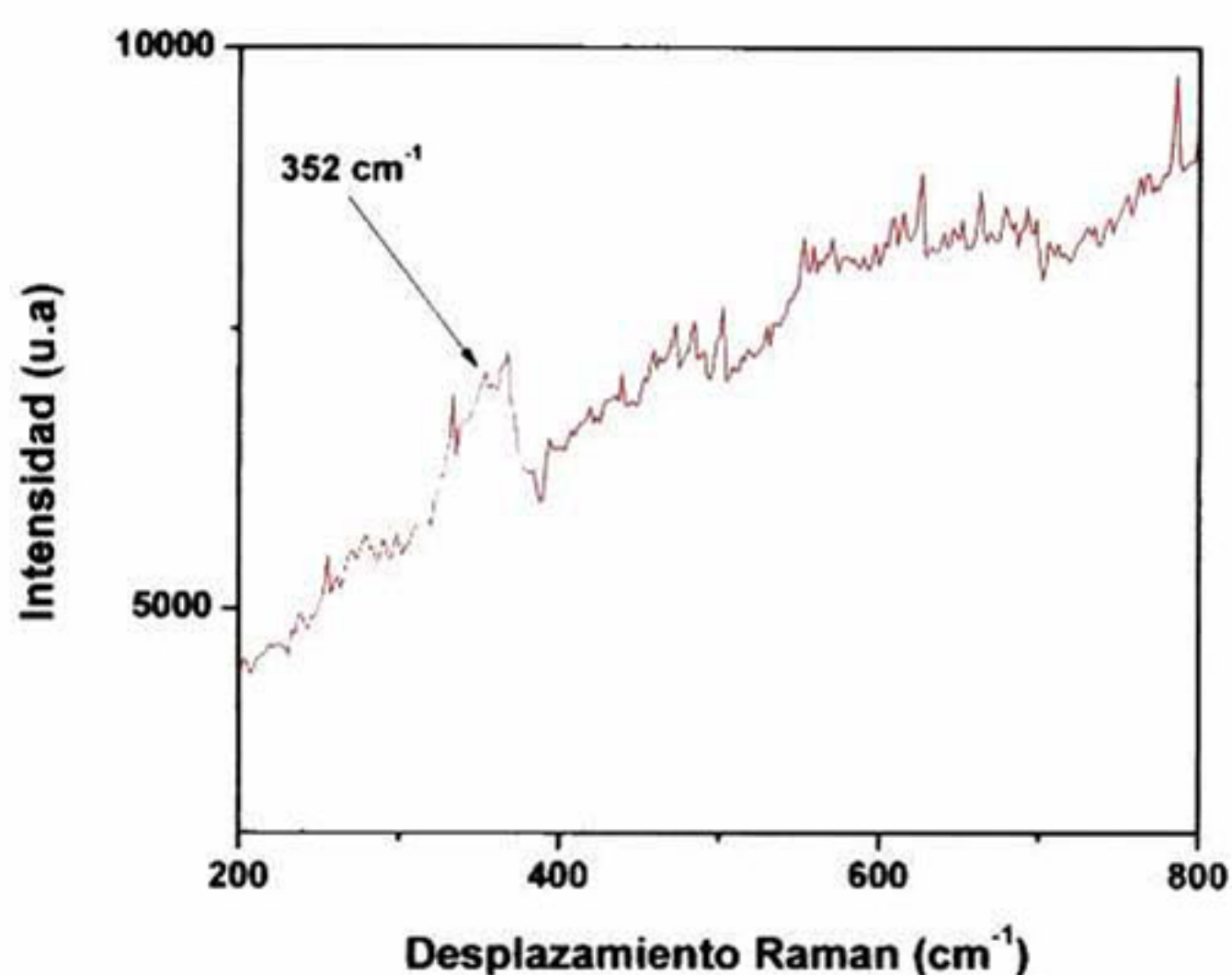


**Figura 6.14.** Espesores del centro de las películas obtenidas a partir de blancos con S adicional a temperatura ambiente, 200  $^{\circ}\text{C}$  y 300 $^{\circ}\text{C}$ .



### 6.5.3. Microespectroscopía Raman.

La Figura 6.15 muestra un espectro Raman representativo de las películas obtenidas a partir del blanco con 5.0 % at. de S adicional. Cabe mencionar que los espectros Raman del resto de las películas fueron similares independientemente de la temperatura de substrato o de la cantidad de S adicional en el blanco. En el espectro mostrado es posible observar la presencia del modo LO alrededor de los  $352\text{ cm}^{-1}$ , en coincidencia con los datos obtenidos para el ZnS por Y. C. Cheng et al. [23].



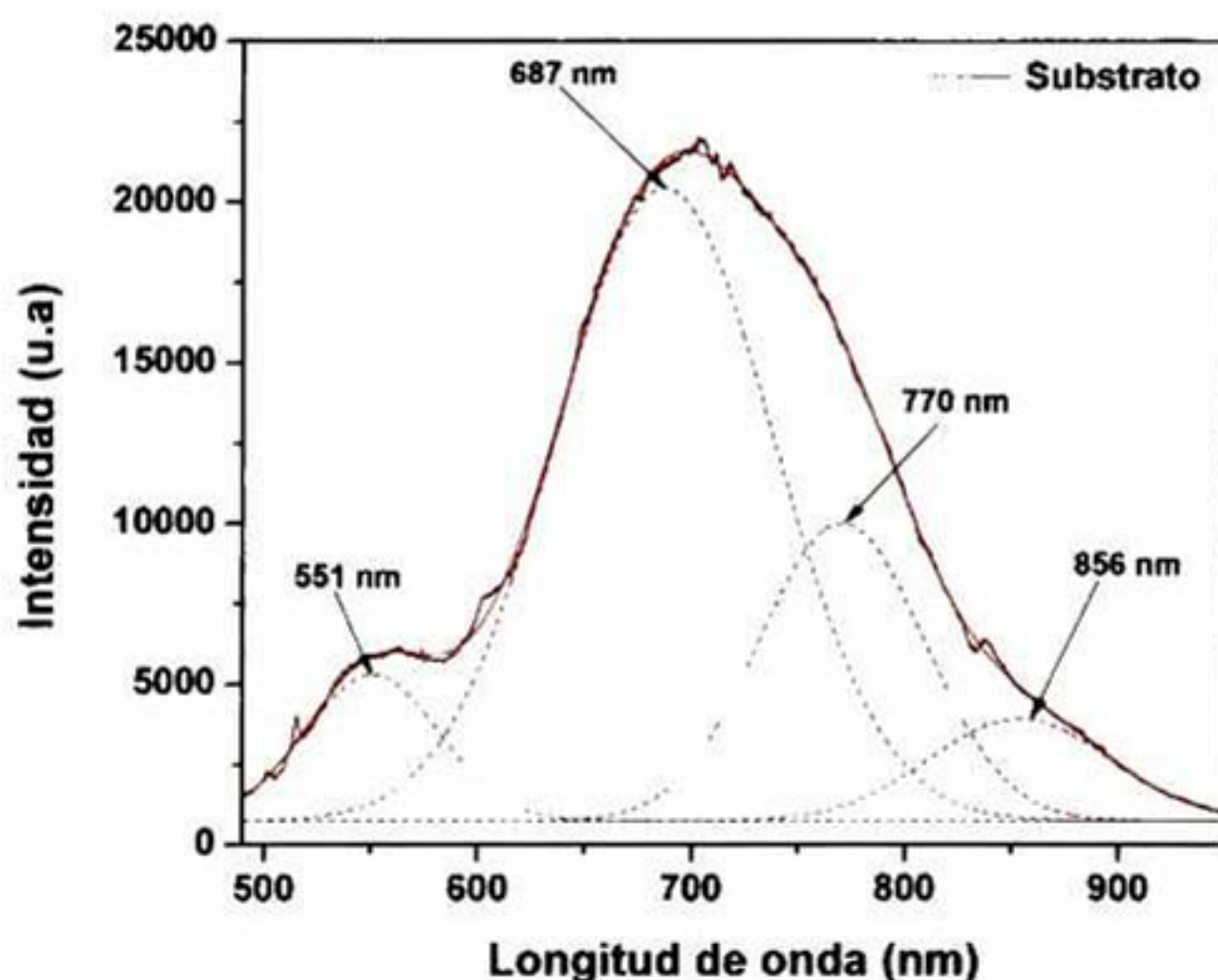
**Figura 6.15.** Espectros Raman para las muestras obtenidas a partir del blanco con 5.0% at. de S adicional a temperatura ambiente.



#### 6.5.4. Fotoluminiscencia.

Para realizar con más cuidado el análisis de fotoluminiscencia, primeramente se obtuvo el espectro del substrato, debido a que las muestras habían sido crecidas solamente sobre vidrio, el cual es un material fotoluminiscente. Dicho espectro fue deconvolucionado, encontrándose cuatro bandas de emisión a los 551, 687, 770 y 856 nm (Figura 6.22), las cuales deberán ser consideradas cuando se analicen los espectros de las películas.

Se midió la fotoluminiscencia de todas las películas. Sin embargo, por ser demasiados espectros, para su análisis se agruparon en de tal manera que se escogieron los espectros que fueran representativos de cada uno de los grupos. Bajo estas consideraciones, se obtuvieron tres grupos cuyos espectros representativos se presentan a continuación.

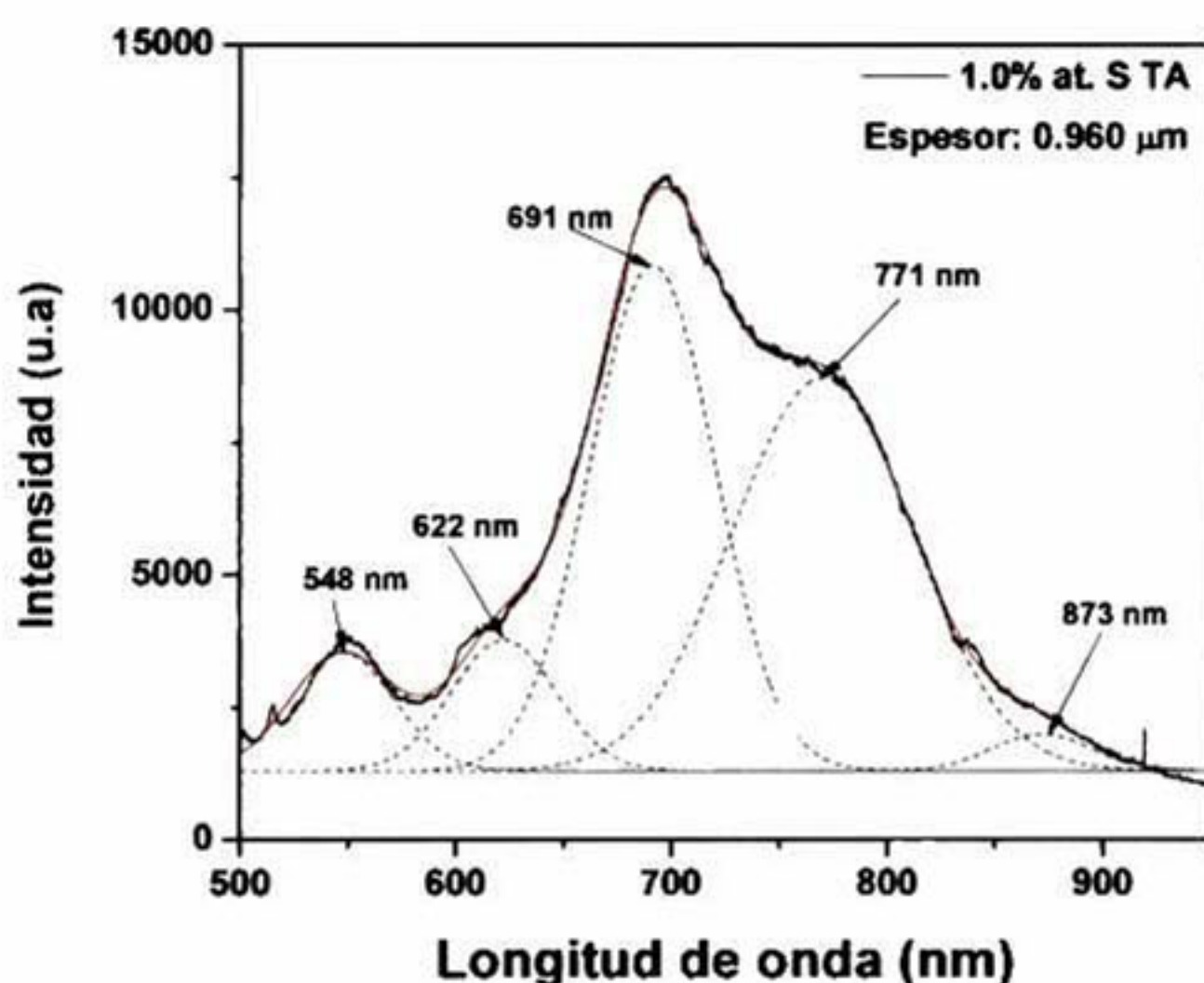


**Figura 6.16.** Espectro de fotoluminiscencia del substrato de vidrio. Se muestra también la deconvolución del mismo.

En la figura 6.17 se muestra el espectro de fotoluminiscencia y su deconvolución para la película obtenida a partir del blanco con 1.0% at. de S adicional a temperatura ambiente. Cabe mencionar que el criterio de deconvolución consistió en utilizar el mínimo de componentes necesarias para reproducir el espectro original. En este caso, fueron necesarias 5 bandas de emisión centradas en los 548, 622, 691, 771 y 873 nm. Las muestras que



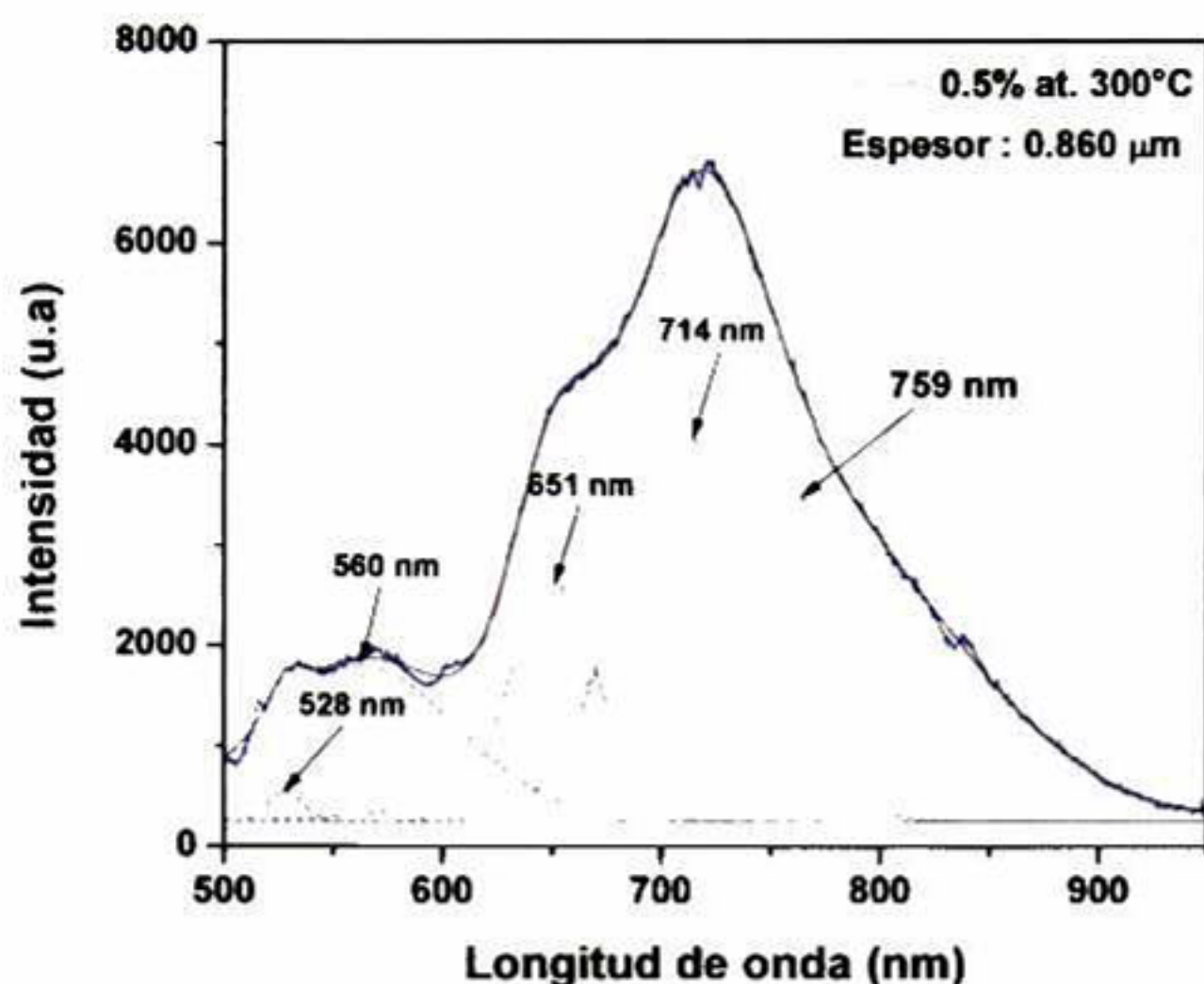
presentaron un comportamiento similar a ésta fueron las de 2.0 y 3.0% at. de S crecidas a temperatura ambiente, las de 0.5, 1.0., 2.0. 3.0 y 5% at. de S crecidas a 200°C y las crecidas a 300°C a partir de blancos con 1.0, 2.0 y 3.0% at. de S. Desafortunadamente, la deconvolución del espectro de la Figura 6.17 no se pudo realizar considerando bandas adicionales a las ya obtenidas para el sustrato. Por esta razón, no se consideró apropiado intentar hacer una asignación sobre el posible origen de las cinco emisiones resultantes de la deconvolución. Este punto se discutirá abajo donde se muestran los espectros de fotoluminiscencia de dos películas, los cuales se obtuvieron sin influencia del sustrato.



**Figura 6.17.** Espectro de fotoluminiscencia para la muestra obtenida a partir de blanco con 1.0 % at. de S adicional a temperatura ambiente. Se muestra la deconvolución.

En la Figura 6.18 se muestra el espectro de fotoluminiscencia, así como su deconvolución, de la muestra representativa del segundo grupo de espectros. Este corresponde a la película obtenida a partir del blanco con 0.5 % at. de S adicional crecida a 300°C. En este caso, se determinaron también cinco emisiones componentes, como se muestra en la Figura 6.24, centradas en 528, 560, 651, 714 y 759 nm. Las películas que presentaron un comportamiento similar a este fueron las obtenidas a partir del blanco con 0.5% at. de S crecida a temperatura ambiente y la elaborada a 300 °C, a partir del blanco con 5.0% at. de S.





**Figura 6.18.** Espectro de fotoluminiscencia de la muestra obtenida a partir del blanco con 0.5 % at. de S adicional a 300°C. Se muestra su deconvolución.

En la Figura 6.19a se muestra el espectro de fotoluminiscencia de la película obtenida a partir de blanco con 5.0% at. adicional de S. A partir de su deconvolución se obtuvieron 6 bandas de emisión centradas en 550, 590, 640, 700, 768 y 868 nm. Esta muestra fue la única que presentó este comportamiento. Una particularidad de esta muestra, es que cuando se midió, ésta presentó una alta dispersión del láser azul incidente (488.0 nm) de tal manera que tuvo el aspecto luminoso que se muestra en la Figura 6.19b. No es claro hasta este momento la razón de esta dispersión, lo cual requerirá mediciones adicionales en el futuro tales como mediciones de rugosidad superficial.



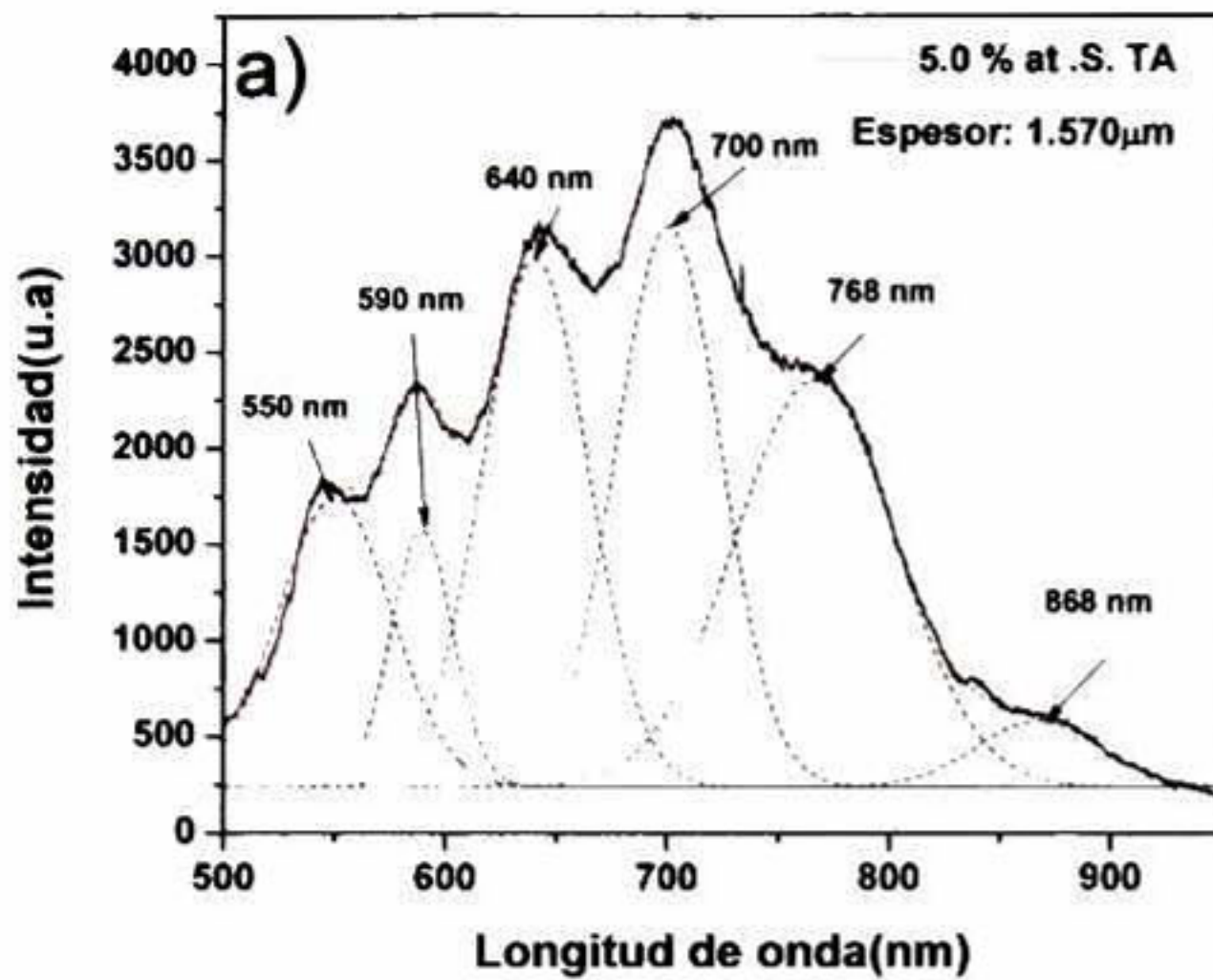
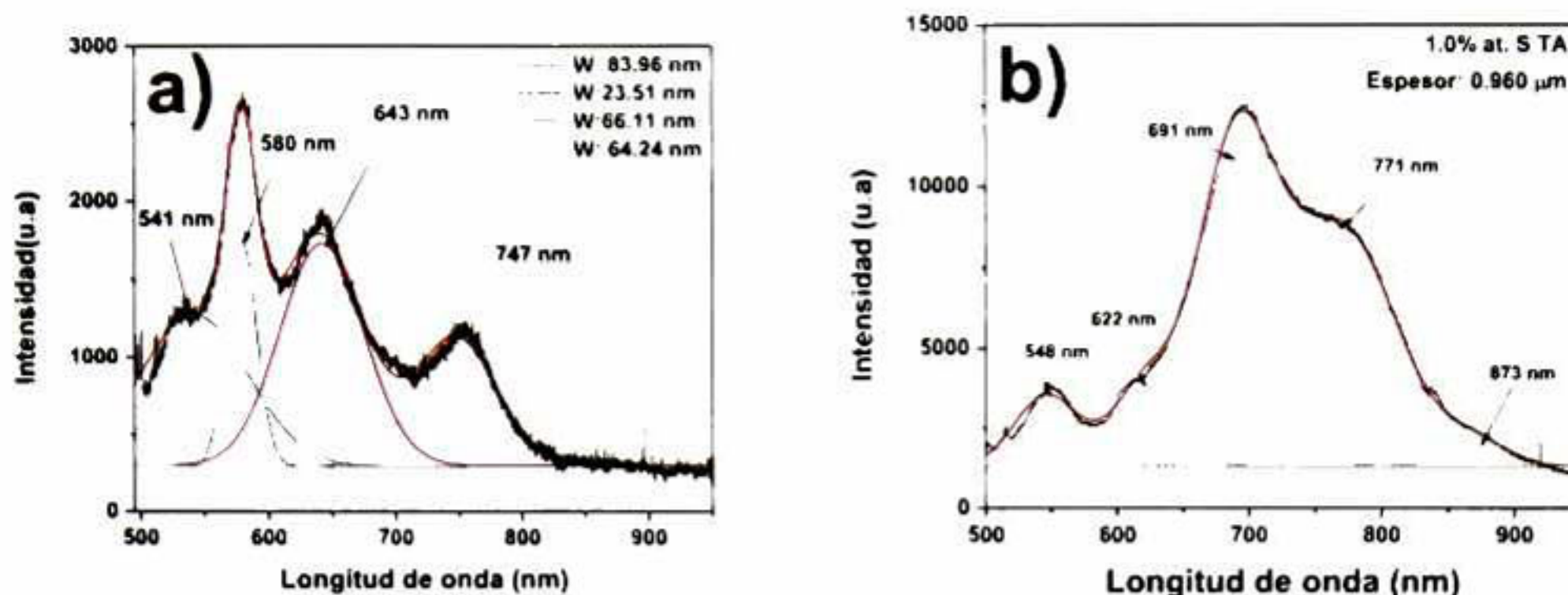


Figura 6.19. a) Espectro de fotoluminiscencia de la muestra obtenida a partir del blanco con 5.0 % at. de S adicional a temperatura ambiente , b) Aspecto de la película al realizar la medición (ver texto).

Como se mencionó anteriormente, las emisiones luminiscentes del substrato de vidrio complicaron mucho el análisis de los espectros de las películas. Sin embargo, recientemente se observó que dos películas no tuvieron buena adherencia al substrato, es decir, se empezaron a despegar. Esto se aprovechó para poner pedazos de las películas sobre obleas de silicio y medir su fotoluminiscencia. A continuación se muestran los casos de estas dos películas y se comparan con los espectros originales, es decir, adheridas al substrato de vidrio.

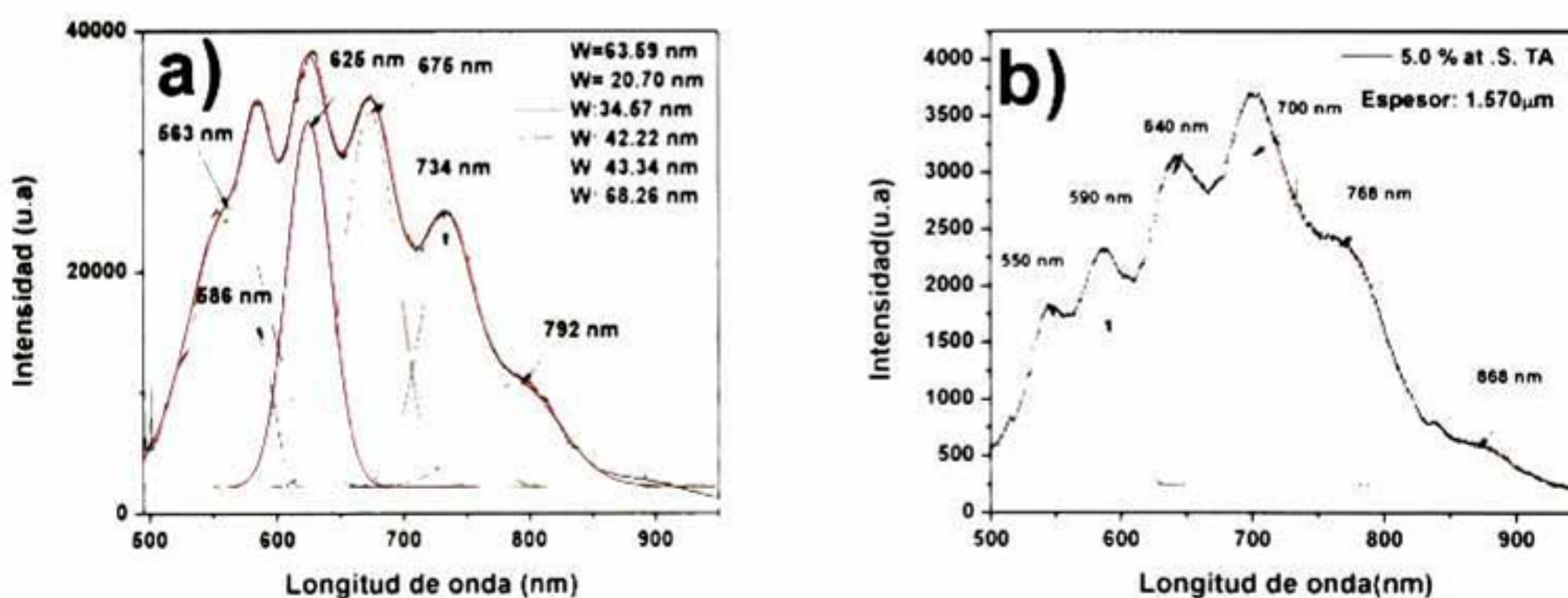
En la Figura 6.20a se muestra el espectro de la película crecida con 1 % at. de S a temperatura ambiente sin la influencia de las emisiones del substrato. Si lo comparamos con el espectro de la Figura 6.20b se observa inmediatamente que son muy diferentes, es decir, las emisiones del substrato modifican substancialmente la forma final del espectro. Con respecto a las componentes obtenidas a partir de las deconvoluciones de ambos espectros, se observa que sólo coinciden en la primera (la de menor longitud de onda).





**Figura 6.20.** Espectros deconvolucionados de las muestra 1 % at. de S adicional a temperatura ambiente, a) sin efecto del sustrato b) sobre el sustrato.

Análogamente en la Figura 6.21 se muestran los espectros de la película crecida con 5 % at. de S adicional a temperatura ambiente. En la figura 6.21(a) se muestra el espectro sin el sustrato de vidrio y en la figura (b) con la película adherida al sustrato. Similarmente al caso anterior, los espectros son diferentes y no existen coincidencias entre las bandas de emisión componentes derivadas de las deconvoluciones respectivas.

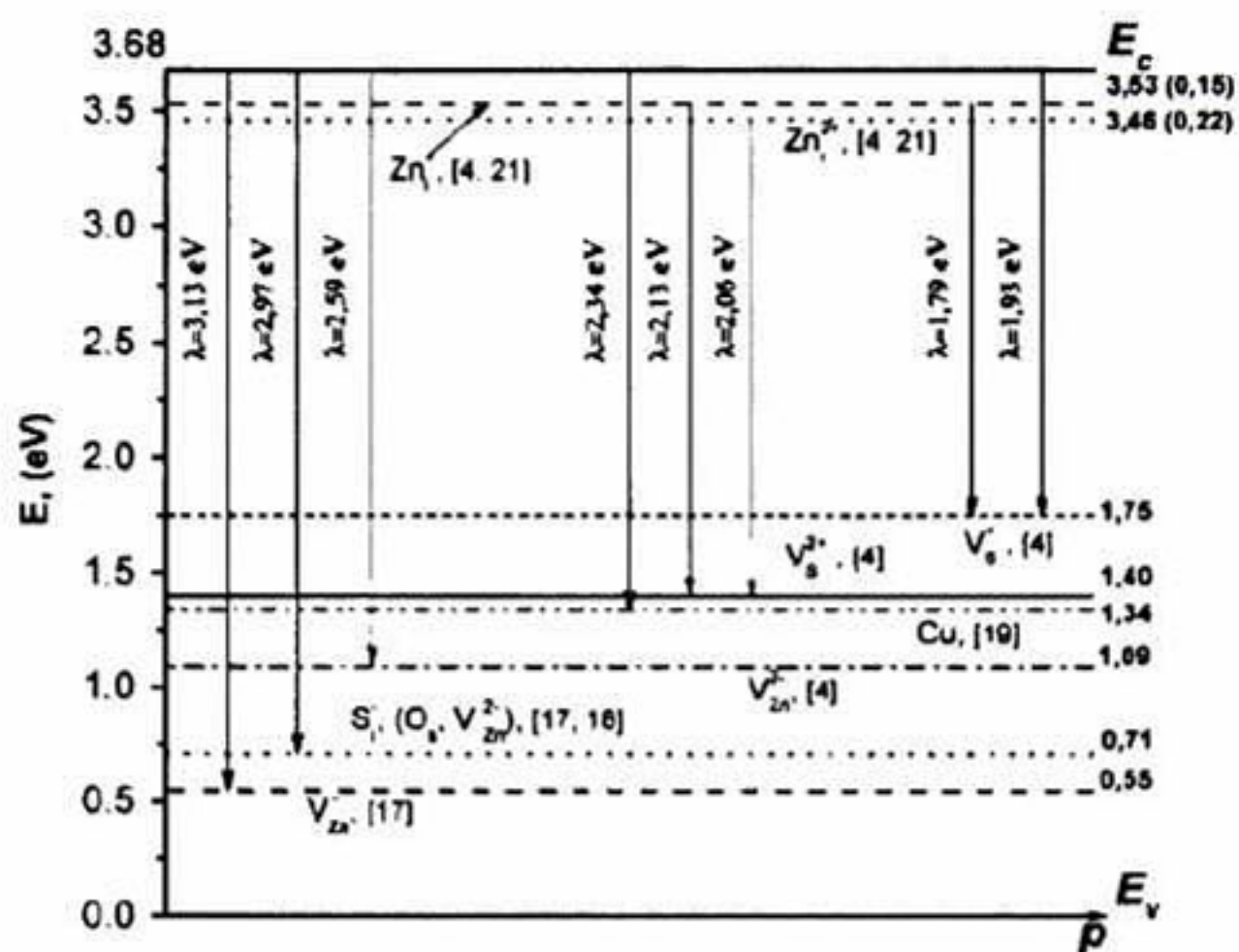


**Figura 6.21.** Espectros deconvolucionados de la muestra 5 % at de S adicional a temperatura ambiente, a) sin efecto del sustrato b) sobre el sustrato.

Cualquier análisis de los datos de fotoluminiscencia debe ser, por lo tanto, realizado en los espectros medidos en películas desprendidas de su sustrato para evitar la contribución luminiscente de este. Para el análisis de las dos películas se utilizaron los datos de la



referencia más reciente que resume los datos de los niveles electrónicos de defectos dentro de la banda prohibida del ZnS [28]. La siguiente figura presenta los datos de esa referencia:



**Figura 6.22.** Diagrama de niveles de energía de defectos puntuales en el ZnS. El diagrama incluye los resultados de la investigación de los autores y de la literatura (referencias entre corchetes).

En las Tablas 6.5 y 6.6 se resumen las asignaciones de las emisiones obtenidas a partir de las deconvoluciones de los espectros de las Figuras 6.20(a) y 6.21(a), respectivamente.

**Tabla 6.5.** Asignaciones y comparación en energía de las emisiones obtenidas de la deconvolución del espectro de la Figura 6.20a con los datos de la Ref. [28].

Emisión (nm)	Emisión (eV)	Transición	Valor de la transición en la Ref. [28] (eV)
541	2.29	$E_c - V_S^{2+}$	2.28
580	2.14	$Zn_i^+ - V_S^{2+}$	2.13
643	1.93	$E_c - V_S^+$	1.93
747	1.66	$Zn_i^{2+} - V_S^+$	1.71



**Tabla 6.6.** Asignaciones y comparación en energía de las emisiones obtenidas de la deconvolución del espectro de la Figura 6.21a con los datos de la Ref. [28].

<b>Emisión (nm)</b>	<b>Emisión (eV)</b>	<b>Transición</b>	<b>Valor de la transición en la Ref. [28] (eV)</b>
563	2.20	$Zn_i^+ - V_S^{2+}$	2.13
586	2.11	$Zn_i^{2+} - V_S^{2+}$	2.06
625	1.98	$E_c - V_S^+$	1.93
675	1.84	$Zn_i^+ - V_S^+$	1.78
734	1.69	$Zn_i^{2+} - V_S^+$	1.71
792	1.56		

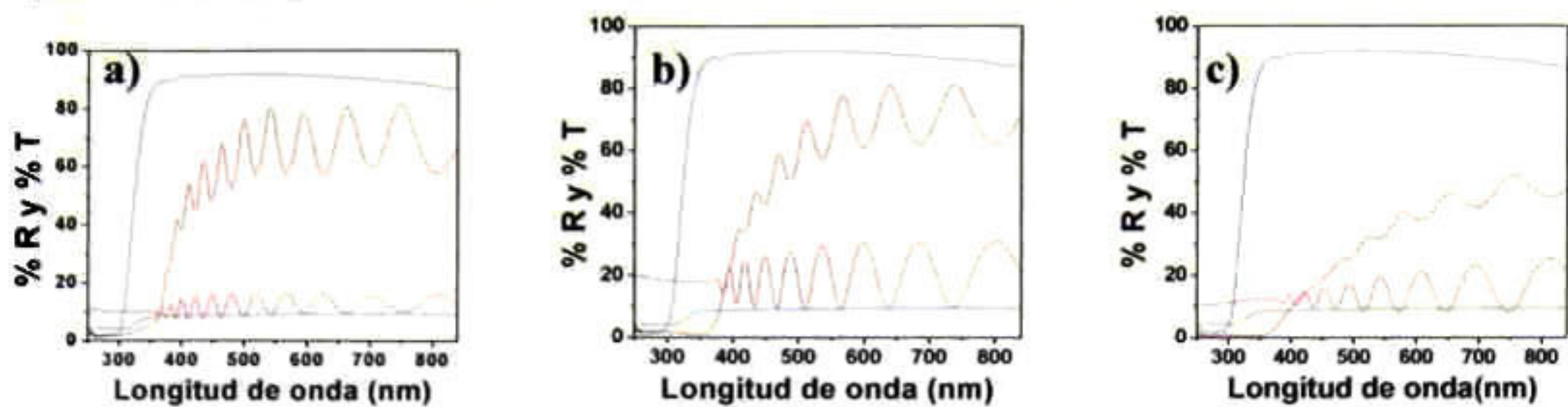
En estas Tablas anteriores se puede apreciar que la mayoría de los picos obtenidos de las deconvoluciones pueden ser explicados con los datos existentes en la literatura. Sólo hubo una emisión (792 nm) que no fue posible asignar. Sin embargo, de los datos de transmitancia que se muestran en la sección siguiente se desprende que las películas tiene una alta densidad de defectos que introducen niveles electrónicos dentro de la banda prohibida. Por tanto, es posible que la transición que no se pudo asignar tenga su origen en otro tipo de niveles electrónicos introducidos por el S adicional utilizado en la preparación de las películas. Otros defectos posibles, aparte de los considerados en la Fig. 6.22, son dislocaciones, anti-sitios, complejos de diversos tipos, etc.



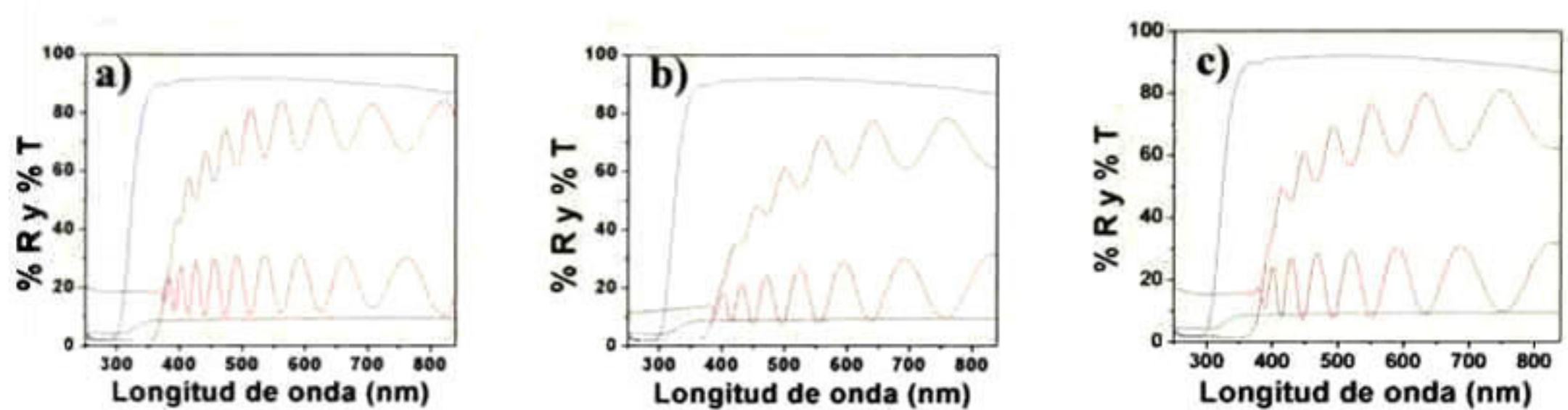
### ***6.5.5. Reflectancia y Transmitancia en la región UV-Vis.***

En las Figuras 6.23 - 6.27 se pueden observar los espectros de reflectancia y transmitancia de las películas obtenidas a partir de los blancos con S adicional para las tres diferentes temperaturas de crecimiento. En cada caso se muestran también los espectros correspondientes al substrato de vidrio. En dichas figuras se puede apreciar que se obtuvieron películas con valores de transmitancia que van desde ~60% hasta un ~80% para la mayoría de películas, excepto para las obtenidas a partir de los blancos con 2.0 y 3.0% at. adicional de S crecidas a 300°C, las cuales presentaron una transmitancia más baja, de alrededor de ~40%-50%. Las oscilaciones presentes son resultado de la interferencia de la luz transmitida o reflejada en las interfaces aire/película y película/substrato. El número de oscilaciones es proporcional al espesor de la película. La disminución en la transmitancia de las películas la hemos asociado a absorción debida a la generación de estados localizados dentro de la banda de energía prohibida causados por defectos en la red cristalina del ZnS, tales como defectos puntuales, dislocaciones y fronteras de grano, entre otros. Es notorio también en las Figuras 6.23 – 6.27 que en la mayoría de las muestras el borde de absorción no es abrupto, y que este comportamiento se va acentuando a medida que aumenta la temperatura de crecimiento. Esto es también una manifestación de la absorción producida por niveles electrónicos localizados dentro de la banda prohibida como los mencionados anteriormente. Una manifestación de esta absorción es precisamente la pérdida de transparencia de las películas que se aprecia en la Figura 6.13 cuando se incrementa la temperatura del substrato. Por otra parte, los valores de reflectividad en la mayoría de los casos se mantuvieron cercanos al 20%. Estos valores son muy afectados por la rugosidad superficial de las películas; sin embargo, para el presente estudio no se realizaron este tipo de análisis.

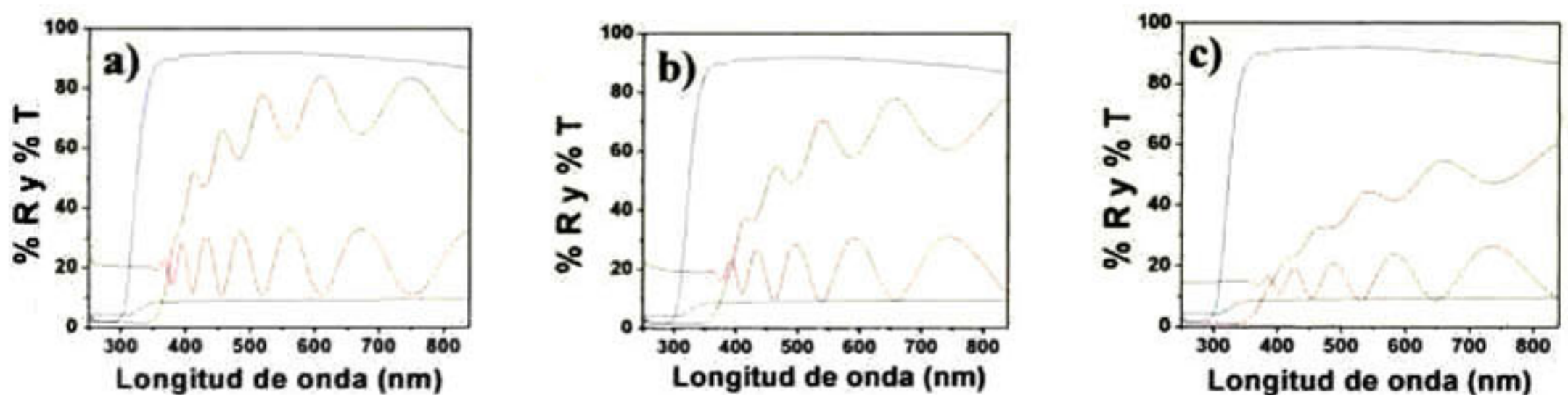




**Figura 6.23.** Espectros de reflectancia y transmitancia, comparadas con las del substrato de vidrio, para las muestras obtenidas a partir del blanco con 0.5% at. de S adicional, a) Temperatura ambiente, b) 200°C y c) 300°C.



**Figura 6.24.** Espectros de reflectancia y transmitancia, comparadas con las del substrato de vidrio, para las muestras obtenidas a partir del blanco con 1.0% at. de S adicional, a) Temperatura ambiente, b) 200°C y c) 300°C.



**Figura 6.25.** Espectros de reflectancia y transmitancia, comparadas con las del substrato de vidrio, para las muestras obtenidas a partir del blanco con 2.0% at. de S adicional, a) Temperatura ambiente, b) 200°C y c) 300°C.



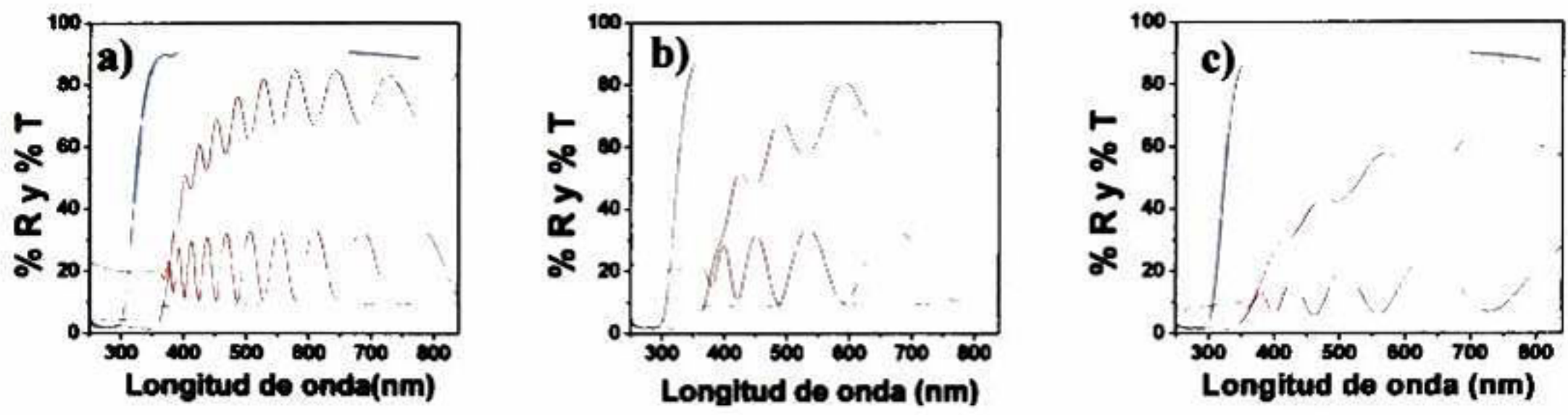


Figura 6.26. Espectros de reflectancia y transmitancia, comparadas con las del sustrato de vidrio, para las muestras obtenidas a partir del blanco con 3.0% at. de S adicional, a) Temperatura ambiente, b) 200°C y c) 300°C.

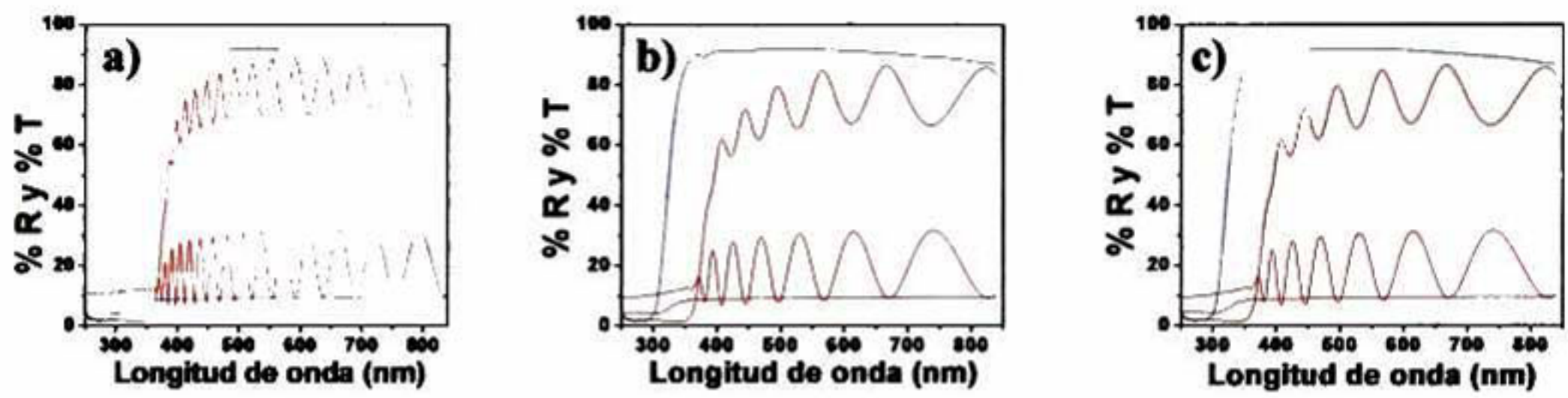
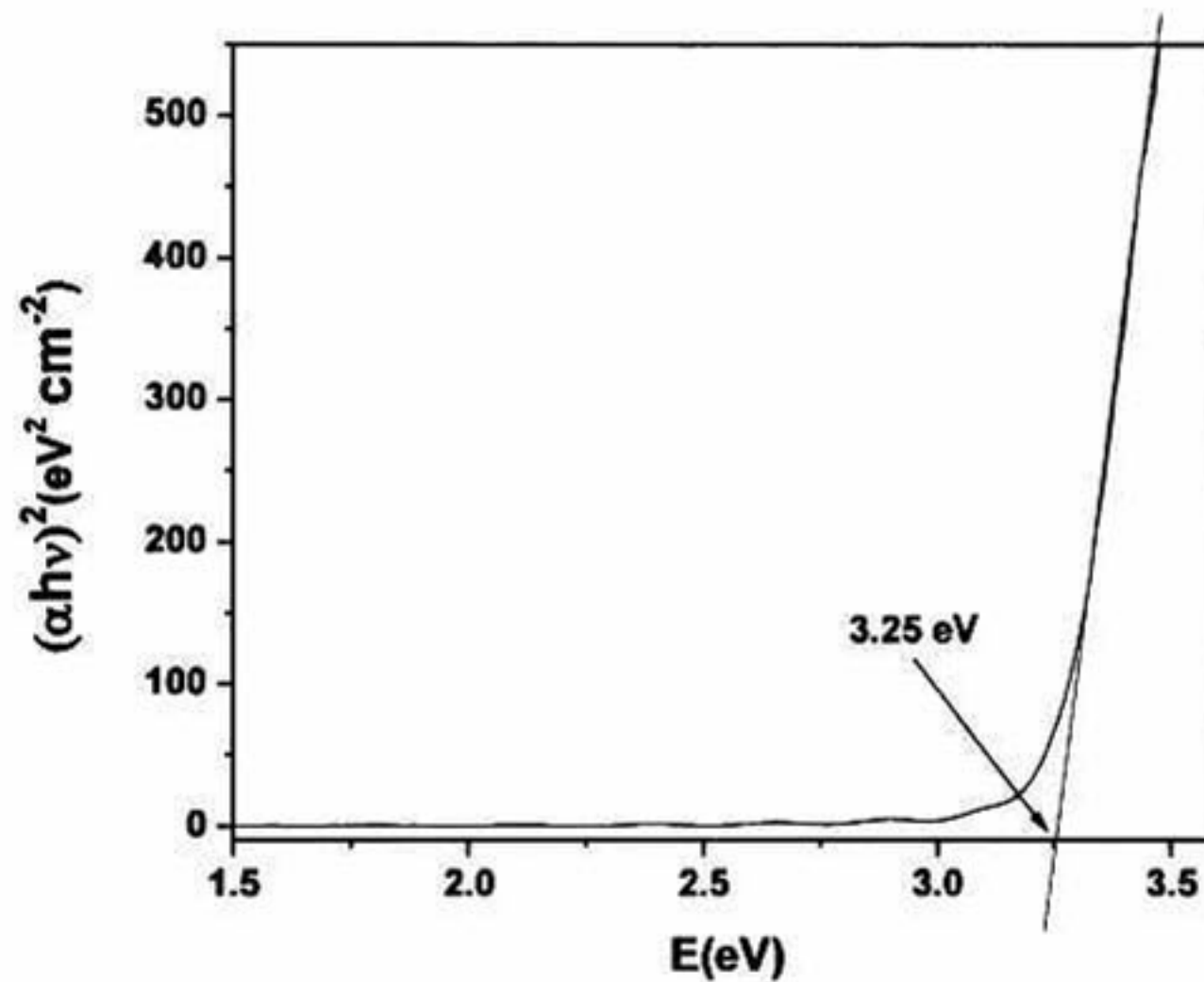


Figura 6.27. Espectros de reflectancia y transmitancia, comparadas con las del sustrato de vidrio, para las muestras obtenidas a partir del blanco con 5.0% at. de S adicional, a) Temperatura ambiente, b) 200°C y c) 300°C.



### 6.5.6. Valor de la banda prohibida

Se determinaron los valores de la banda prohibida ( $E_g$ ), utilizando el modelo de absorción directa entre bandas parabólicas, sólo en el caso de las películas cuyo borde de absorción fue razonablemente abrupto, ya que para el resto de las películas el borde de absorción pierde definición debido a la gran densidad de estados localizados dentro de la banda prohibida. En la Figura 6.33 se muestra un ejemplo del cálculo de la banda prohibida para el caso de la película crecida con el blanco con 1.0 % at. adicional de S a 300°C. En la Tabla 6.7 se muestran los valores de  $E_g$  obtenidos en el caso de las películas crecidas a partir de los blancos con S adicional.



**Figura 6.28.** Gráfica del cálculo de  $E_g$  para la muestra crecida con el blanco con 1.0% at. adicional de S a 300°C.



**Tabla 6.7.** Valores de la banda prohibida para las muestras obtenidas a partir de los blancos con S adicional.

<b>Muestra</b>	<b><math>E_g</math> ( eV)</b>
ZnS+ 1.0% at. S, TA	3.39
ZnS+ 1.0% at. S, 300°C	3.25
ZnS+ 2.0% at. S, TA	3.55
ZnS+ 3.0% at. S, TA	3.4
ZnS+ 5.0% at. S, TA	3.38
ZnS+ 5.0% at. S, 200°C	3.39
ZnS+ 5.0% at. S, 300°C	3.39

Los valores en la Tabla 6.7 son menores que los reportados en la literatura, los cuales son de  $E_g=3.726$  eV para la fase cúbica y  $E_g= 3.75$  eV para la fase hexagonal. En nuestro caso, es muy probable que los valores de  $E_g$  estén fuertemente influenciados por la alta densidad de estados cercanos a los bordes de las bandas de valencia y de conducción, lo cual produciría los efectos observados. Cabe mencionar que la predicción teórica de J. Yan et al. [1] sobre los valores de  $E_g$  para ZnS con vacancias de Zn es el de incrementar ligeramente su valor ( $\sim 120$ meV), lo cual está en contradicción con los resultados experimentales en este trabajo, donde experimentalmente se buscó la formación de vacancias de Zn (desafortunadamente no se tiene una medición que verifique dicha formación de vacancias de Zn). Una mayor discusión sobre este punto se da en la sección 6.6.6.



### **6.5.7. Resistividad**

El ZnS es un material con un valor de resistividad eléctrica muy alto, como el reportado por P. Prathap et al. [10] el cual fue del orden de  $\sim 10^7$ . En el presente trabajo no se observó ninguna disminución en la resistividad eléctrica como consecuencia de utilizar S adicional en los blancos. Los valores de resistividad obtenidos para las películas oscilaron entre  $3.5 \times 10^7$  y  $9.42 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ .



## 6.6. Películas obtenidas a partir de los blancos elaborados con Zn adicional.

En la Figura 6.29 se muestra una fotografía de las películas obtenidas a partir de blancos con Zn adicional en las proporciones 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 5.0 %at. En esta misma figura se pueden apreciar tendencias similares a las de las películas crecidas a partir de blancos con S adicional. Esto es, en general el efecto del aumento de la temperatura de sustrato es la disminución de la transparencia. Sólo en el caso de las películas crecidas con 1 %at. adicional de Zn las películas tuvieron una alta transparencia, independientemente de la temperatura del sustrato.

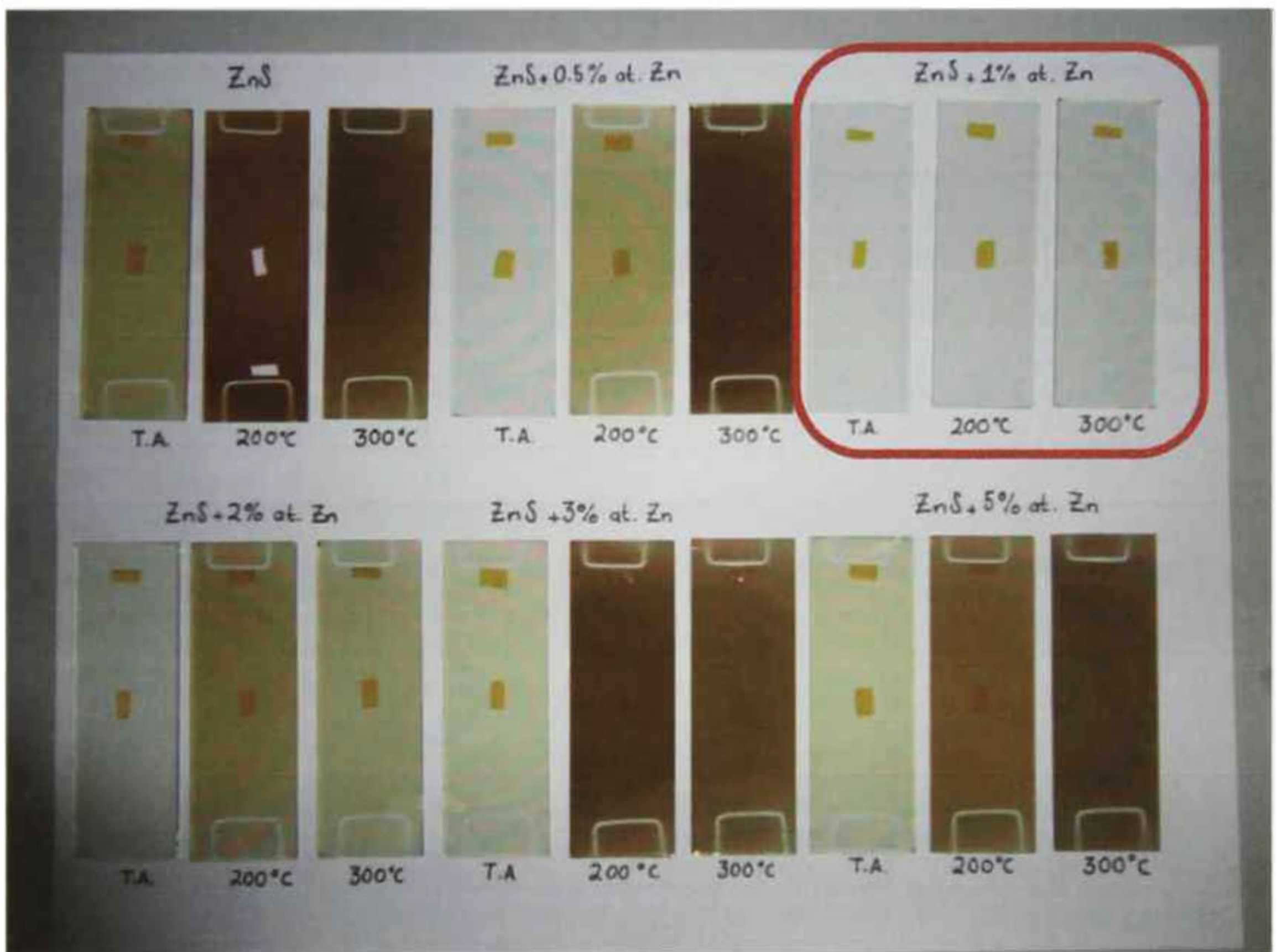


Figura 6.29. Películas obtenidas a partir de los blancos con Zn adicional.



### **6.6.1. Difracción de Rayos X.**

La Figura 6.30 muestra los difractogramas de rayos X de las películas obtenidas a temperatura ambiente a partir de los blancos con exceso de Zn, en los cuales se pueden observar los picos de difracción correspondientes a los planos (111), (220) y (311) característicos de la fase cúbica y los (002), (110), (103) y (112) de la fase hexagonal del sulfuro de zinc. En todas las muestras se puede apreciar que existe una mezcla de fases, observándose un notorio crecimiento preferencial de los planos (111)C/(002)H.



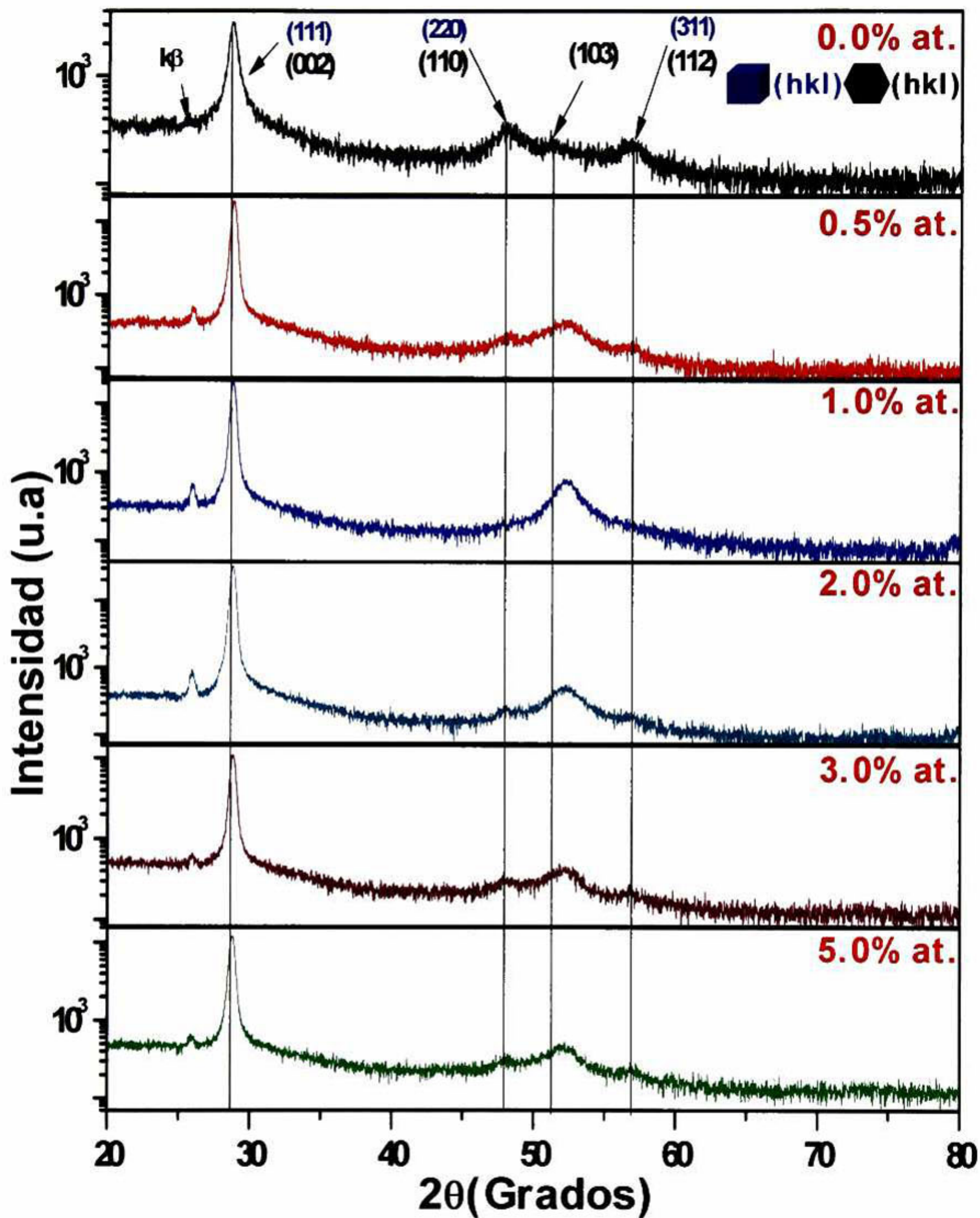


Figura 6.30. Difractogramas de las películas obtenidas a partir de blancos con Zn adicional crecidas a temperatura ambiente.



La Figura 6.31 muestra los difractogramas de rayos X de las películas obtenidas a 200°C a partir de los blancos con exceso de Zn. Estos patrones de difracción son muy similares a los de las películas crecidas a temperatura ambiente. Cabe destacar que el crecimiento preferencial de los planos (111)C/(002)H tiene un máximo para la muestra crecida a partir del blanco con 1% at. de S. Esta muestra es una de las que presentaron una alta transparencia óptica, Figura 6.29.



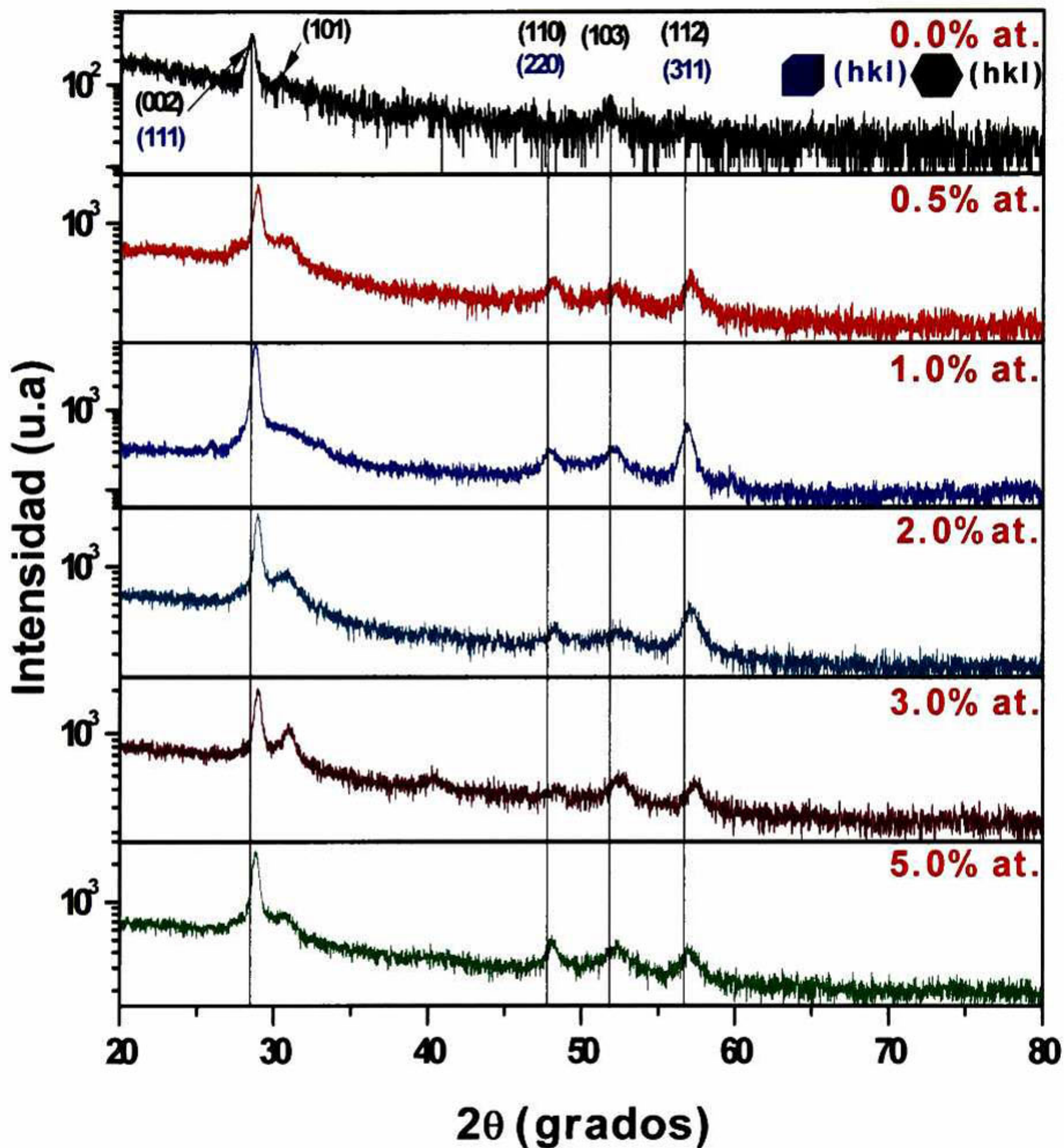


Figura 6.31. Difractogramas de Rayos X para películas obtenidas a partir de los blancos con Zn adicional a 200°C.



En la Figura 6.32, correspondiente a las películas obtenidas a 300°C, se observan básicamente los mismos picos que en los casos anteriores, con la diferencia de que para esta temperatura de crecimiento el crecimiento preferencial ya es menos marcado. Análogamente a los casos anteriores, no es posible descartar la presencia de la fase cúbica.



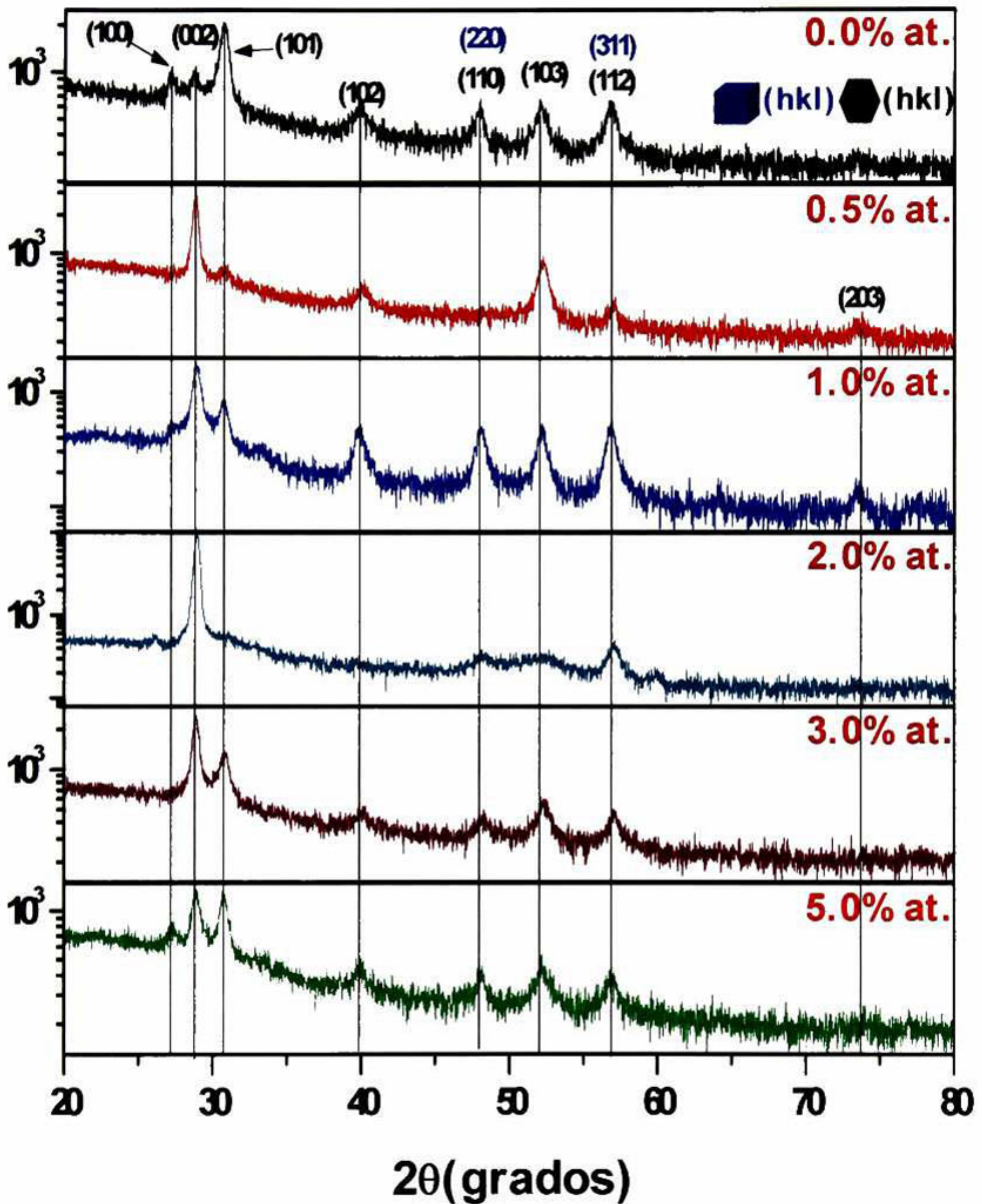
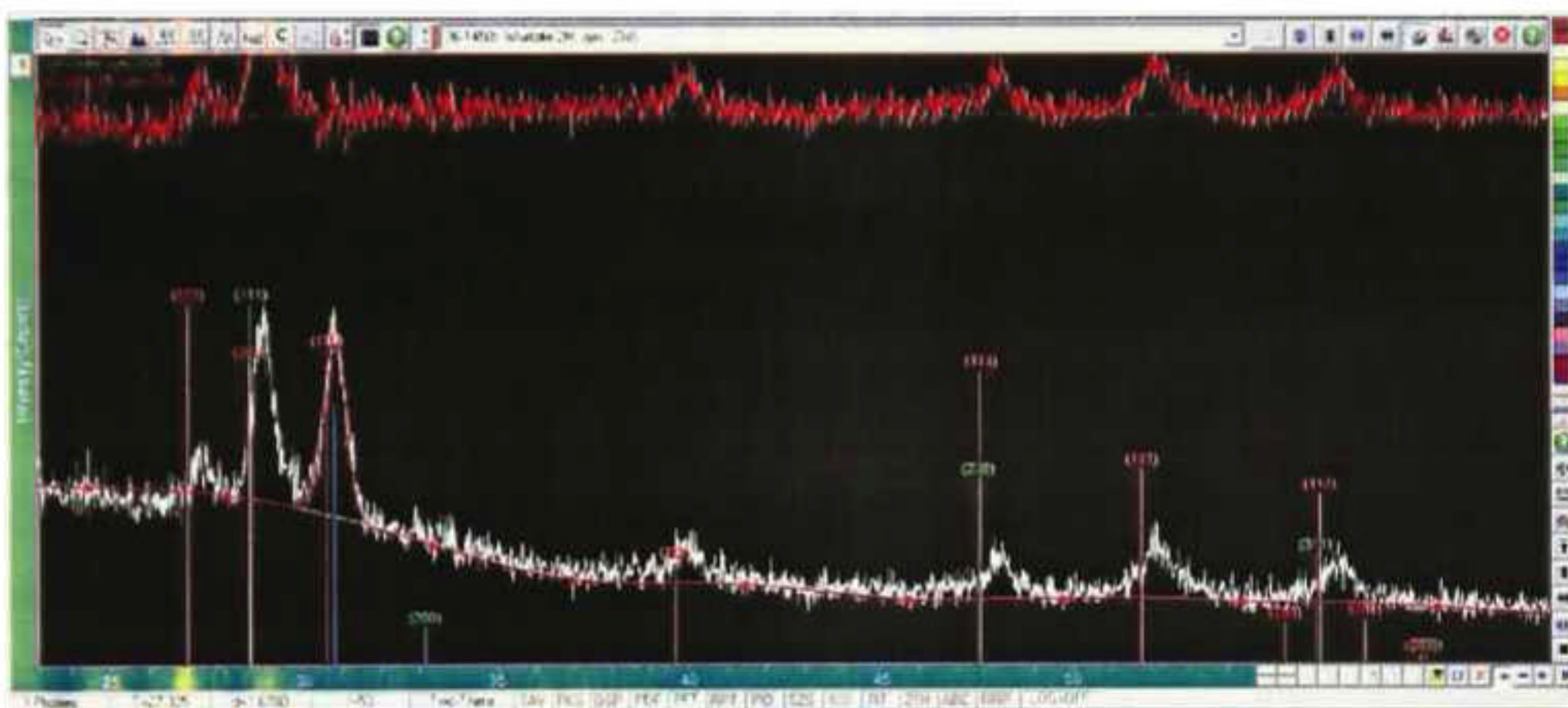


Figura 6.32. Difractogramas de Rayos X para películas obtenidas a partir de los blancos con Zn adicional a 300°C.



Análogamente a lo descrito en la sección anterior, también se realizó una deconvolución con el software JADE (Figura.6. 33) para obtener los parámetros de red de las muestras crecidas a 300°C, pues fueron las que presentaron un mayor número de picos bien definidos y obtener así la mayor información (mayor número de reflexiones  $(hkl)$ ) a partir de ellos. En la Tabla 6.7 se muestran los valores de los parámetros de red que fue posible determinar a partir de los difractogramas de las películas. Los valores reportados en la serie Landolt Bornstein (Springer-Verlag) [25] para el ZnS cristalino son  $a_c= 5.41 \text{ \AA}$ ,  $a_h=3.82 \text{ \AA}$ ,  $c_h=6.26 \text{ \AA}$ . Si comparamos estos datos con los de la Tabla 6.7 se observa que los parámetros de red tanto de la fase cúbica como de la hexagonal son ligeramente menores a los reportados para el ZnS monocristalino.



**Figura 6.33.** Ejemplo de deconvoluciones realizadas con el software JADE para la muestra 5.0 % at. de Zn adicional a 300 °C.

**Tabla 6.8.** Parámetros de red obtenidos para las muestras a partir de los blancos con Zn adicional a 300°C.

Muestra	Parámetros de red (Å)			Observaciones
	$a_c$	$a_h$	$c_h$	
ZnS + 0.5 Zn 300	5.3689	3.7908	6.2079	Mezcla de fases
ZnS + 1.0 Zn 300	-	3.8065	6.235	Domina fase hexagonal
ZnS + 2.0 Zn 300	5.3481	3.7426	6.1302	Mezcla de fases
ZnS + 3.0 Zn 300	5.3592	3.7976	6.2204	Mezcla de fases
ZnS + 5.0 Zn 300		3.8005	6.2252	Domina fase hexagonal



En la Figura 6.34 se presenta un gráfico de los parámetros de red de la Tabla 6.7. De esta grafica se deduce que experimentalmente no hay una tendencia clara cuando se favorece la formación de vacancias de S (o exceso de Zn). Es decir, al realizar un ajuste a una línea recta de los datos de la Figura 6.34 las pendientes obtenidas son cercanas a cero, como se observa en las ecuaciones:

$$a_c = 5.3672 \text{ \AA} - 0.00467 (\% \text{ at. Zn}) \text{ \AA} \quad \text{Ecuación 6.5}$$

$$a_h = 3.7918 \text{ \AA} - 6.1888 \times 10^{-4} (\% \text{ at. Zn}) \text{ \AA} \quad \text{Ecuación 6.6}$$

$$c_h = 6.21058 \text{ \AA} - 8.9588 \times 10^{-4} (\% \text{ at. Zn}) \text{ \AA} \quad \text{Ecuación 6.7}$$

En el trabajo teórico de J. Yao et al. [1] se reporta que si a la red cúbica perfecta ( $a=b=c=5.39\text{\AA}$ ) se introducen vacancias de S, ésta sufre una deformación y se obtienen constantes de red ligeramente menores ( $a=b=5.308 \text{ \AA}$ ,  $c=5.326 \text{ \AA}$ ). En este trabajo se obtuvieron, en efecto, valores menores de  $a_c$ , pero no hubo una clara tendencia en cuanto a una variación del parámetro de red al incrementarse la cantidad de Zn adicional en el blanco. Las pendientes de las ecuaciones 6.5 – 6.7 son un orden de magnitud menores a las de las ecuaciones 6.1 – 6.3, lo cual es indicativo de que la reducción de la constante de red debida a la inducción de formación de vacancias de azufre es menos probable que cuando se favorece la formación de vacancias de Zn.

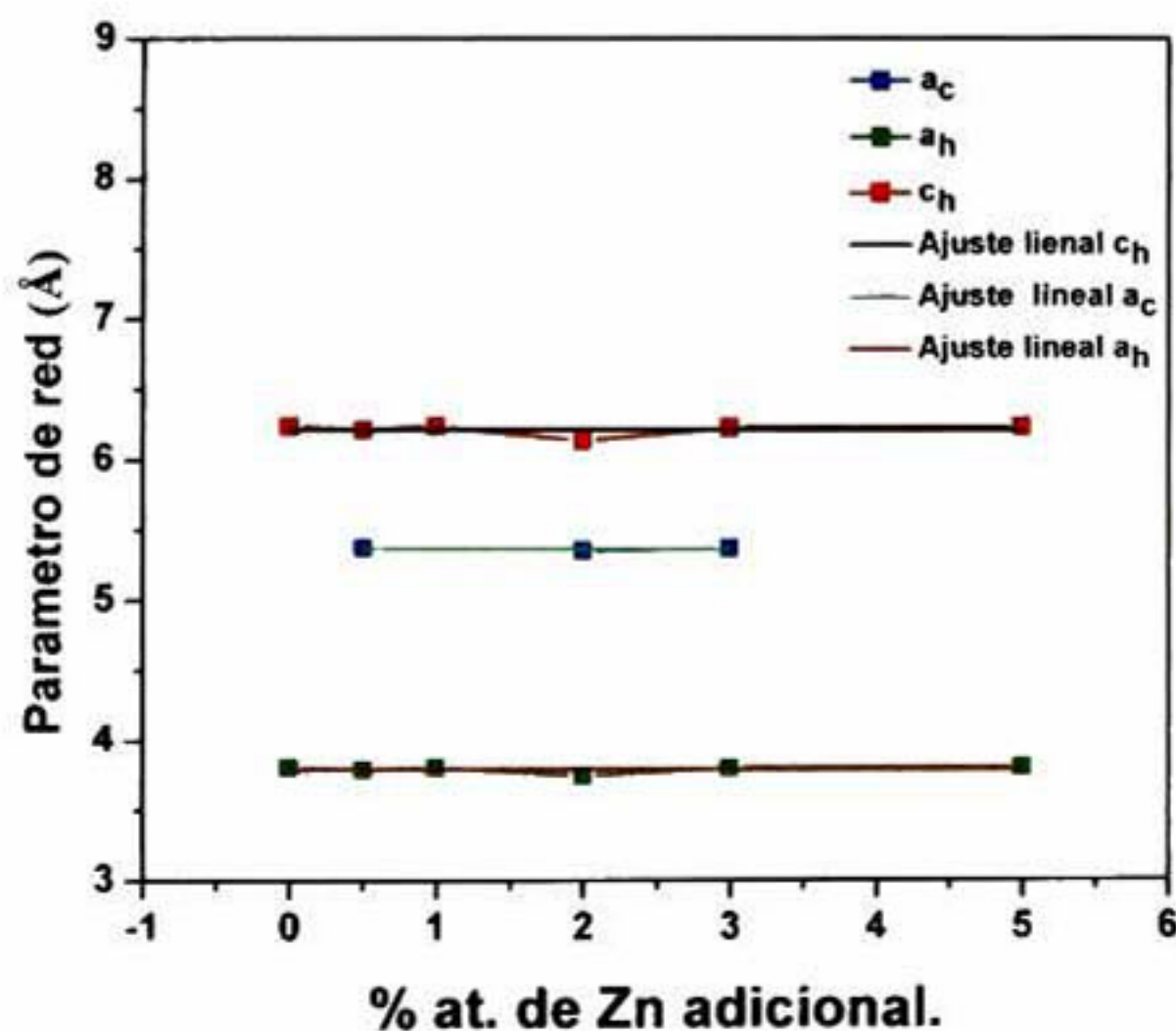


Figura 6.34. Parámetros de red para muestras a partir de los blancos con Zn adicional a 300°C.



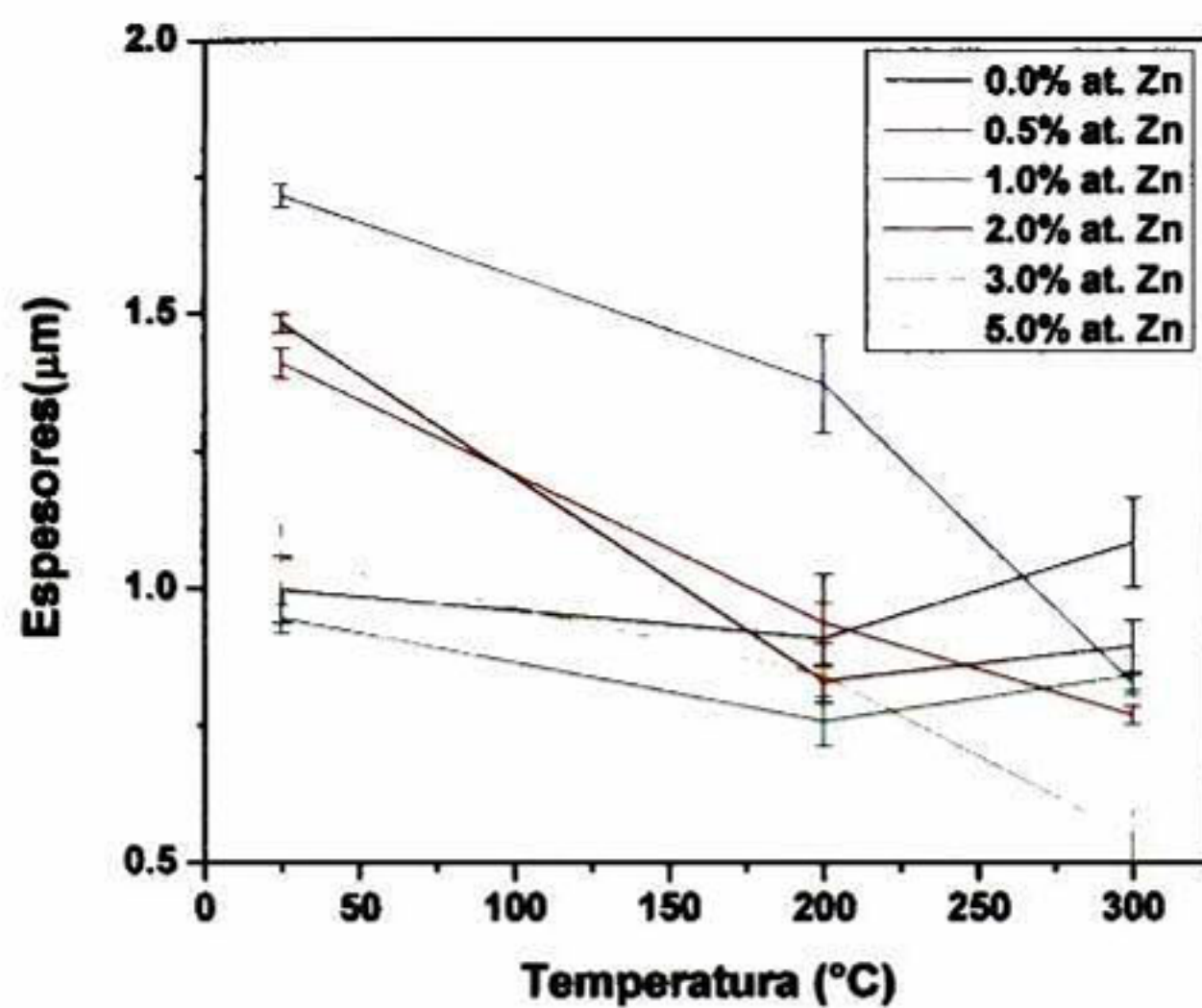
### 6.6.2. Perfilometría

En la Tabla 6.9 se muestran los valores del espesor de las películas obtenidos mediante un perfilómetro. En la Figura 6.35 se grafican los valores promedio de los datos recolectados al centro de las películas. Se observa que en tres de las series las cuales son las crecidas a partir de los blancos de 0.5 % at., 1.0% at. y 5.0% at., hay una tendencia en la disminución del espesor a medida que aumenta la temperatura de crecimiento, lo cual es lo esperado puesto que al aumentar la temperatura del substrato hay una mayor probabilidad de que los átomos en la superficie se re-evaporen antes de enlazarse químicamente con otros átomos [8]. Este comportamiento no fue seguido en todo el rango de temperaturas en el caso de las muestras crecidas a partir de los blancos con 0.0, 2.0 y 3.0 % at. debido, probablemente, a fluctuaciones de presión y/o en el acople de la fuente de radiofrecuencia al cañón.

**Tabla 6.9.** Espesores para películas obtenidas a partir de los blancos con Zn adicional medidas en el centro y en la orilla.

Película	T(°C)	Espesor (µm)							
		Centro				Orilla			
		1	2	3	Promedio	1	2	3	Promedio
ZnS + 0.5%at Zn	TA	1.379	1.429	1.423	1.410	0.794	0.876	0.869	0.846
	200	0.967	0.949	0.895	0.937	0.589	0.607	0.564	0.587
	300	0.758	0.786	0.760	0.768	0.483	0.425	0.448	0.452
ZnS + 1.0%at Zn	TA	1.736	1.718	1.693	1.716	0.902	1.007	0.961	0.957
	200	1.271	1.429	1.421	1.373	0.787	0.790	0.797	0.791
	300	0.811	0.837	0.832	0.827	0.596	0.509	0.549	0.551
ZnS + 2.0%at Zn	TA	1.462	1.494	1.491	1.482	0.954	0.878	0.824	0.885
	200	0.849	0.848	0.799	0.832	0.451	0.489	0.606	0.515
	300	0.895	0.846	0.939	0.894	0.607	0.492	0.463	0.521
ZnS + 3.0%at Zn	TA	0.923	0.973	0.938	0.945	0.503	0.474	0.538	0.505
	200	0.774	0.793	0.707	0.758	0.442	0.477	0.430	0.450
	300	0.838	0.805	0.879	0.841	0.516	0.532	0.537	0.528
ZnS + 5.0%at Zn	TA	1.125	1.024	1.022	1.057	0.629	0.679	0.616	0.641
	200	0.858	0.833	0.832	0.841	0.470	0.472	0.415	0.452
	300	0.544	0.501	0.595	0.547	0.348	0.392	0.326	0.355



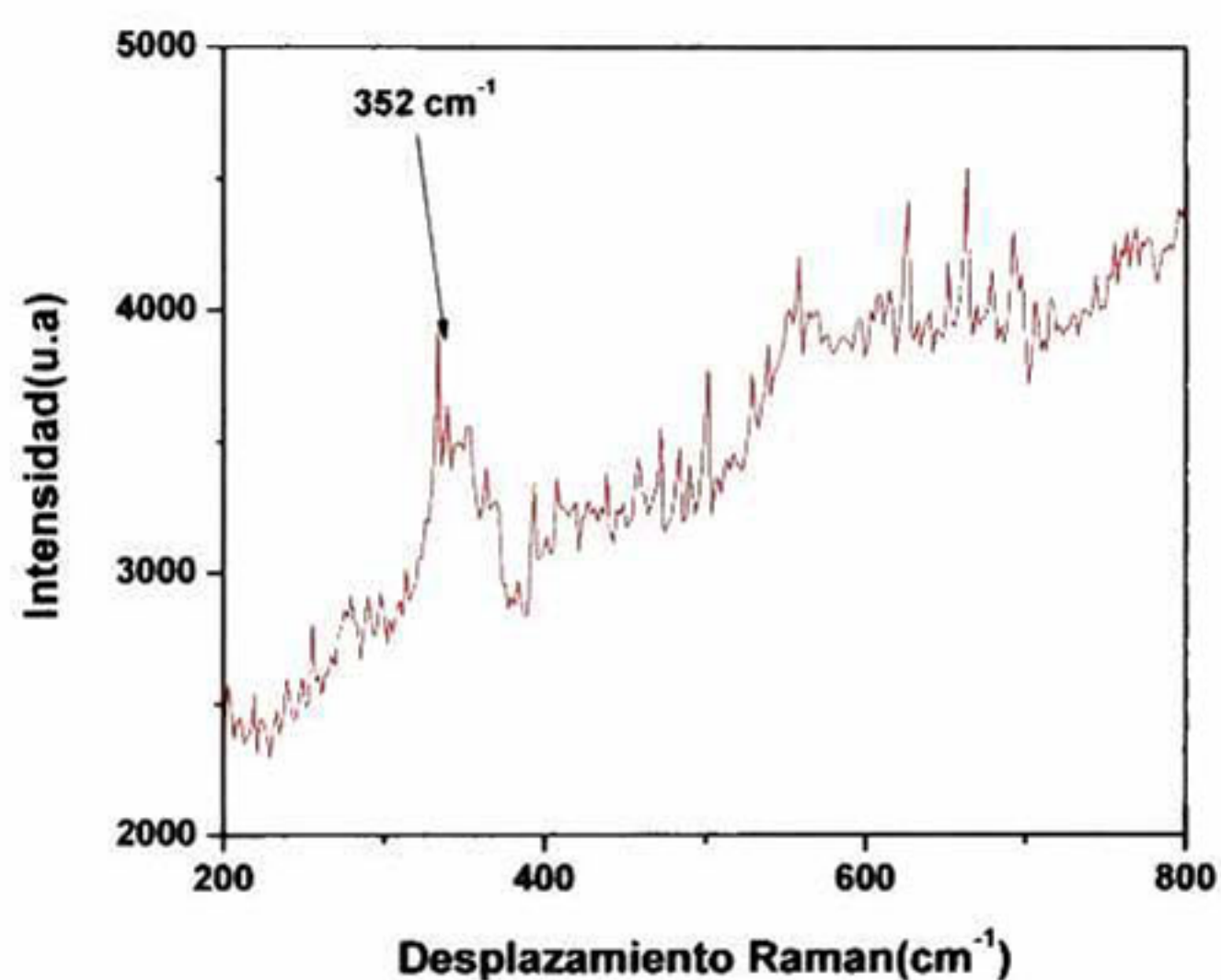


**Figura 6.35.** Espesores del centro de las películas obtenidas de blancos con Zn adicional crecidas a temperatura ambiente, 200°C y 300°C.



### 6.6.3. Microespectroscopía Raman.

En la Figura 6.36 se observa un espectro Raman característico de las películas en el que se observa el pico correspondiente al modo longitudinal óptico del ZnS en  $352\text{ cm}^{-1}$ , en concordancia con su valor reportado en la literatura [23]. Para las demás películas se obtuvieron espectros similares.

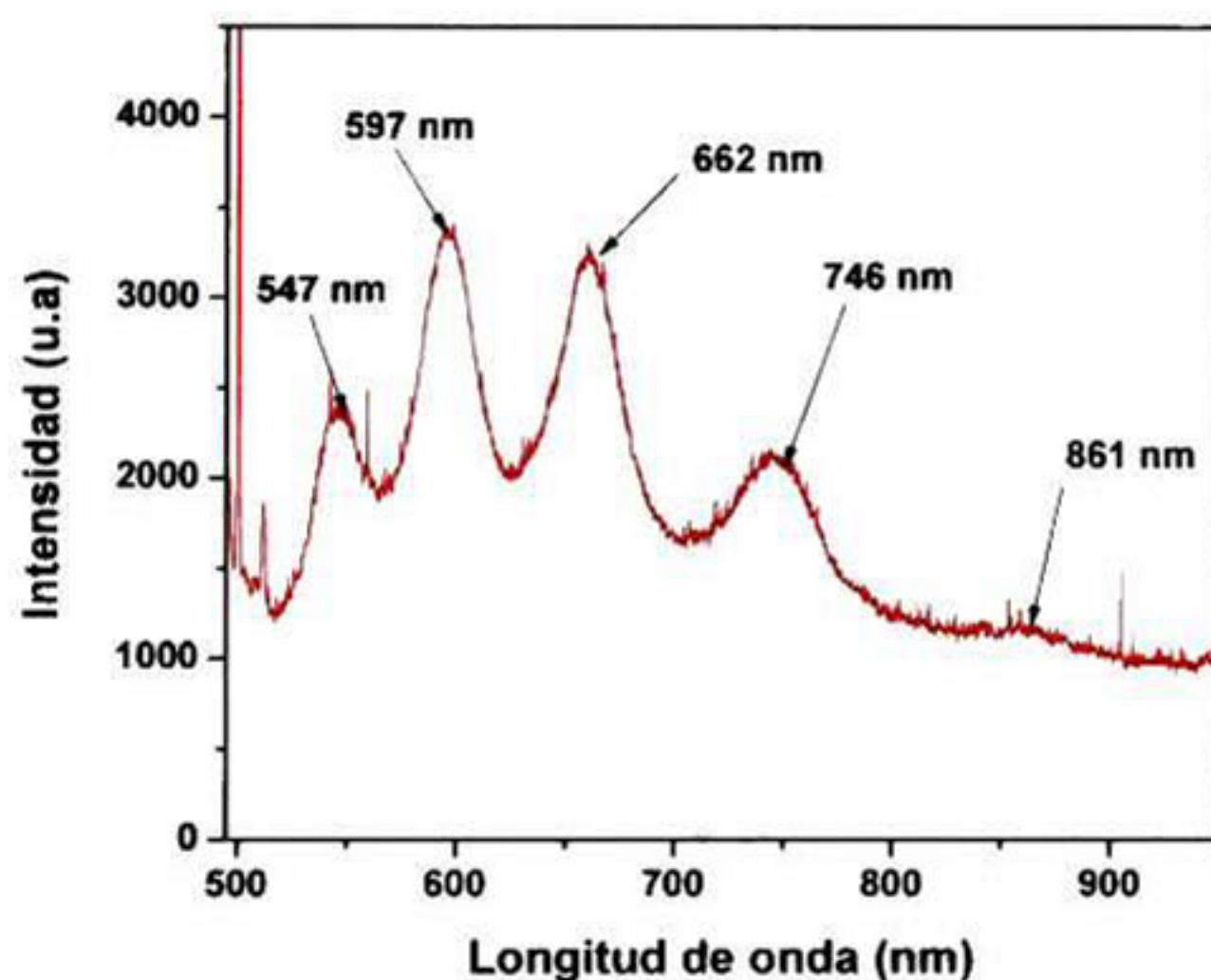


**Figura 6.36.** Espectros Raman para las muestras obtenidas a partir del blanco con 1.0% at. de Zn adicional a  $200^{\circ}\text{C}$ .



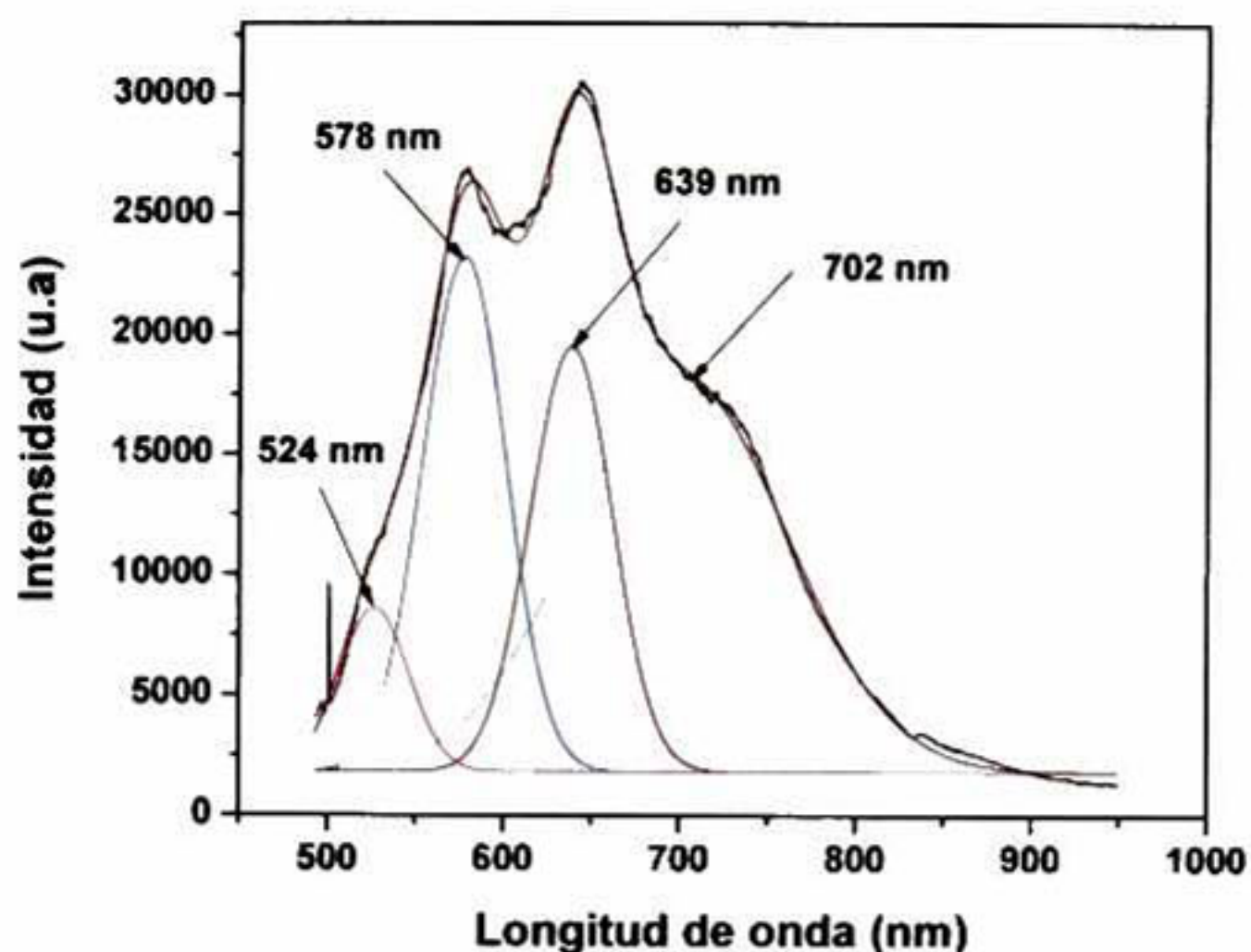
#### 6.6.4. Fotoluminiscencia.

Como se discutió en la sección de fotoluminiscencia de las películas crecidas con S adicional, sólo es conveniente analizar los espectros en el caso de las muestras en las que alguna parte de las mismas se desprendió del sustrato, ya que de esta manera se evita la fuerte influencia de la luminiscencia del vidrio. En el caso de las películas crecidas con Zn adicional hubo dos películas que se desprendieron del sustrato de vidrio y que fue posible medir su fotoluminiscencia. En la Figura 6.37 se muestra el espectro correspondiente a la muestra crecida a 200 °C a partir del blanco con 1% at. de Zn adicional.



**Figura 6.37.** Espectro de fotoluminiscencia deconvolucionado para la muestra obtenida a partir del blanco con 1.0 % at.de Zn adicional a 200°C.





**Figura 6.38.** Espectro de fotoluminiscencia para la muestra obtenida a partir del blanco con 1.0% at. de Zn adicional a temperatura ambiente.

Análogamente al caso de las películas crecidas con blancos con S adicional, al utilizar los datos de la Ref. [28] se pudieron realizar las asignaciones a las transiciones observadas según se muestran en las Tabla 6.10 para el caso del espectro de la Figura 6.37 y en la Tabla 6.11 para el de la Figura 6.38.

**Tabla 6.10.** Asignaciones y comparación en energía de las emisiones obtenidas de la deconvolución del espectro de la Figura 6.37 con los datos de la Ref. [28].

Emisión (nm)	Emisión (eV)	Transición asignada	Valor de la transición en la Ref. [28] (eV)
547	2.27	$E_c - V_S^{2+}$	2.28
597	2.07	$Zn_i^+ - V_S^{2+}$	2.13
662	1.87	$Zn_i^+ - V_S^+$	1.78
746	1.66	$Zn_i^{2+} - V_S^+$	1.71
861	1.44	$V_S^{2+} - E_v$	1.40

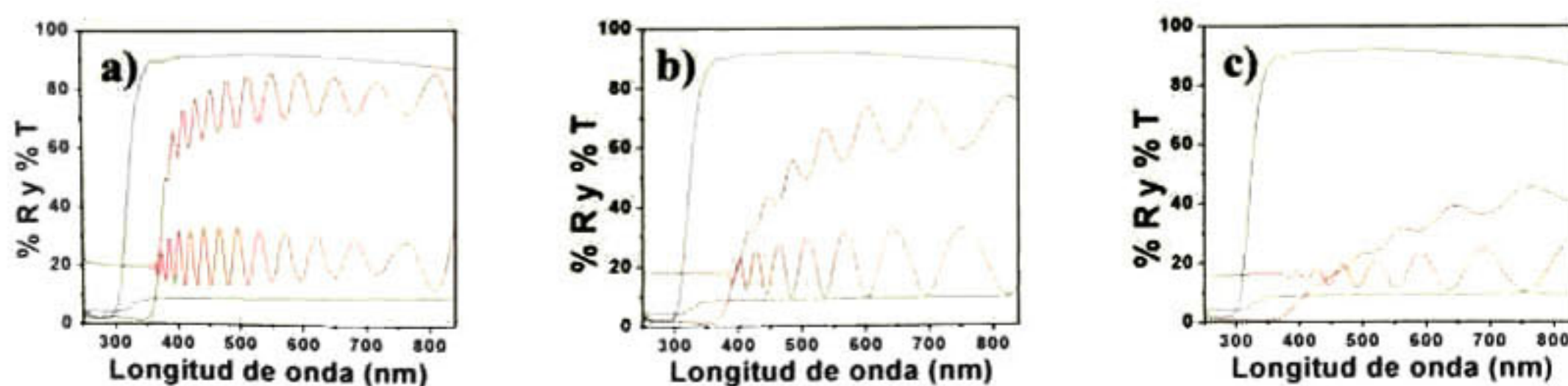


**Tabla 6.11.** Asignaciones y comparación en energía de las emisiones obtenidas de la deconvolución del espectro de la Figura 6.38 con los datos de la Ref. [28].

Emisión (nm)	Emisión (eV)	Transición asignada	Valor de la transición en la Ref. [28] (eV)
524	2.36	$E_c - V_S^{2+}$	2.28
578	2.14	$Zn_i^+ - V_S^{2+}$	2.13
639	1.94	$E_c - V_S^+$	1.93
702	1.77	$Zn_i^{2+} - V_S^+$	1.71

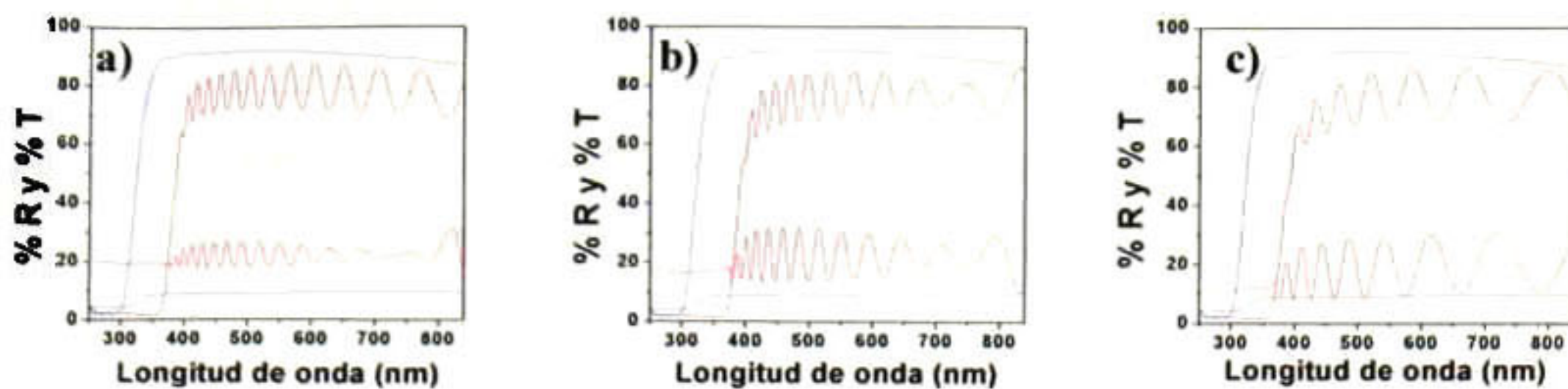
### 6.6.5. Reflectancia y transmitancia UV-vis.

En las Figuras 6.39-6.43 se muestran los espectros de reflectancia y transmitancia de las películas obtenidas a partir de los blancos con Zn adicional, y se comparan con los espectros del substrato. Se puede observar que se obtuvieron valores de transmitancia cercanos a 80% para todas las muestras crecidas a temperatura ambiente, así como para las crecidas con el blanco de 1.0% at. a 200° y 300°C. Mientras que para todas las demás muestras, la transmitancia disminuyó a valores entre ~40% y 70 %. Se puede apreciar que a medida que aumenta la temperatura de crecimiento en cada serie, la transmisión es menor, lo cual es indicativo de que la temperatura de crecimiento incrementó substancialmente los niveles electrónicos dentro de la banda prohibida. Dichos niveles electrónicos han sido asociados a defectos puntuales, defectos lineales y a fronteras de grano.

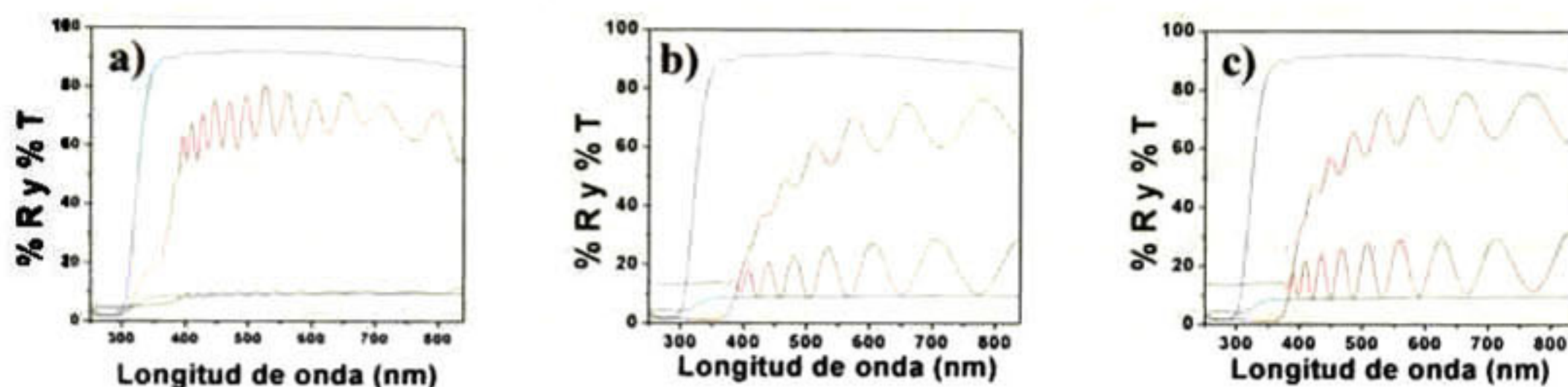


**Figura 6.39.** Espectros de reflectancia y transmitancia, comparadas con las del vidrio, para películas obtenidas con el blanco con 0.5% at. de Zn adicional, a) temperatura ambiente, b) 200°C y c) 300°C.

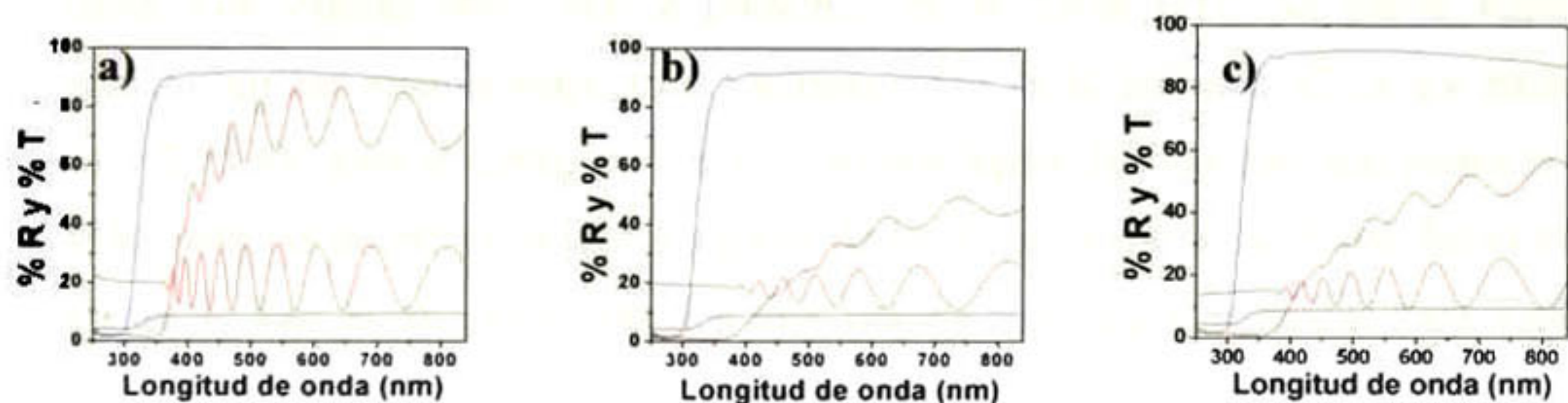




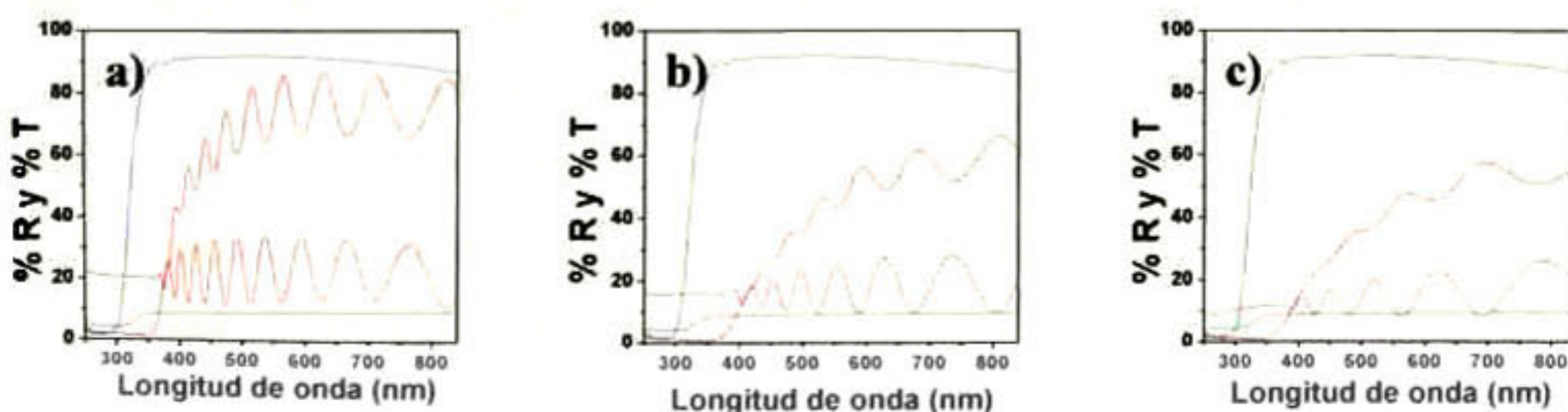
**Figura 6.40.** Espectros de reflectancia y transmitancia, comparadas con las del vidrio, para películas obtenidas con el blanco con 1.0% at. de Zn adicional, a) temperatura ambiente, b) 200°C y c) 300°C.



**Figura 6.41.** Espectros de reflectancia y transmitancia, comparadas con las del vidrio, para películas obtenidas con el blanco con 2.0% at. de Zn adicional, a) temperatura ambiente, b) 200°C y c) 300°C.



**Figura 6.42.** Espectros de reflectancia y transmitancia, comparadas con las del vidrio, para películas obtenidas con el blanco con 3.0% at. de Zn adicional, a) temperatura ambiente, b) 200°C y c) 300°C.



**Figura 6.43.** Espectros de reflectancia y transmitancia, comparadas con las del vidrio, para películas obtenidas con el blanco con 5.0% at. de Zn adicional, a) Temperatura ambiente, b) 200°C y c) 300°C.



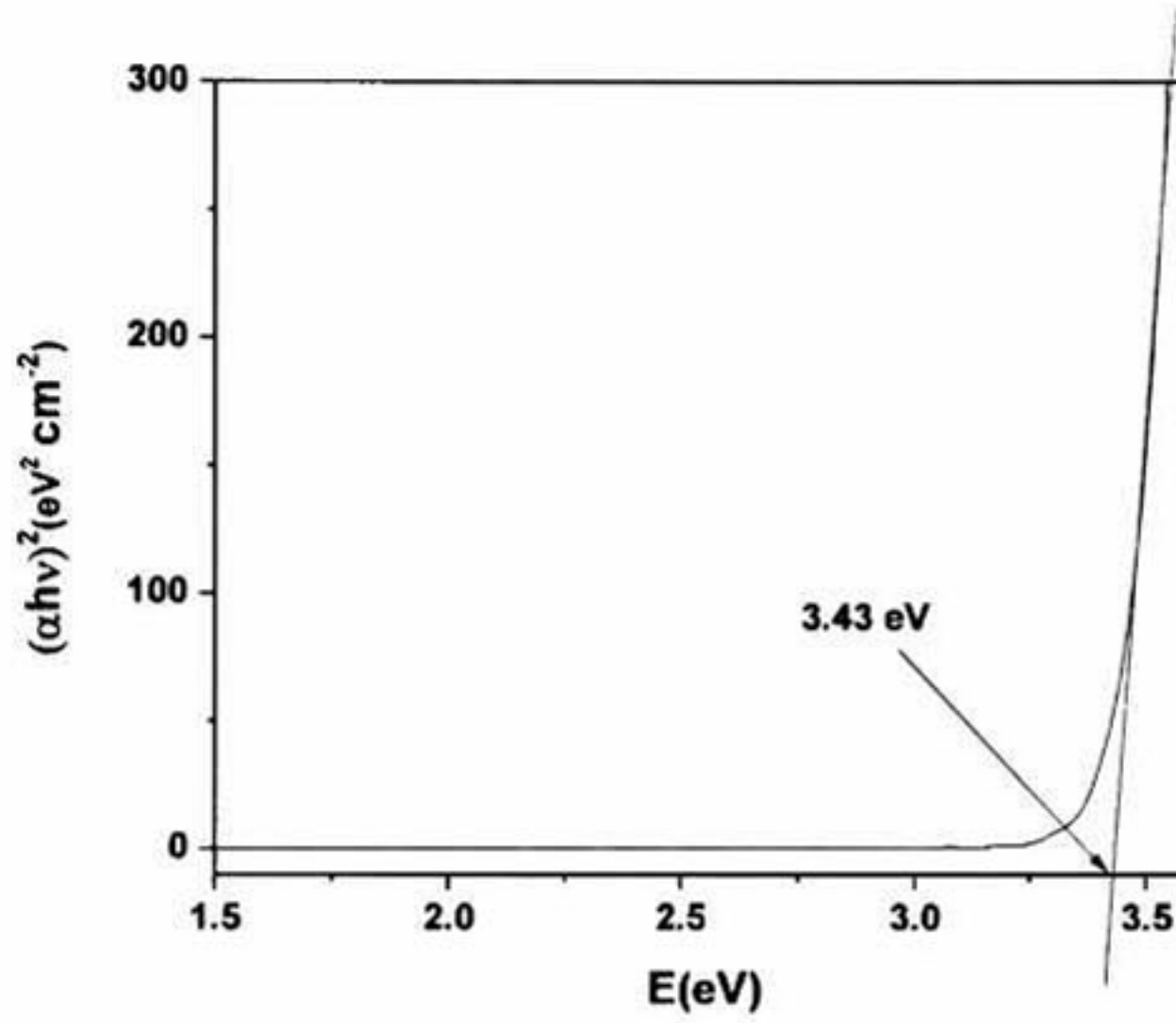
También es notorio que en los espectros de reflectividad del conjunto de películas los valores medios (al centro de las oscilaciones) fluctúan entre 10 y 20%. Estos valores, sin embargo, son dependientes de la rugosidad superficial de las películas por lo que no se pueden considerar como una propiedad dependiente exclusivamente del material.

#### **6.6.6. Banda prohibida.**

En la Figura 6.44 se muestra un ejemplo del cálculo de la banda prohibida mediante el gráfico basado en el modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas. En este caso se muestran los datos correspondientes a la película crecida con 0.5% at. adicional de Zn y crecida a temperatura ambiente. Análogamente al caso de las películas crecidas con S adicional en el blanco, sólo se determinaron los valores de la banda prohibida para las muestras cuyo borde de absorción no estuviera muy afectado por transiciones electrónicas que involucraran niveles dentro de la banda prohibida, esto es, se hizo el cálculo de  $E_g$  para las muestras que presentaron un borde absorción relativamente abrupto. En estos casos el modelo de transiciones directas entre bandas parabólicas es todavía correctamente utilizable. Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 6.11. Se puede notar una disminución en los valores respecto a los reportados en la literatura (3.72 eV para ZnS cúbico y 3.75 eV para el hexagonal), así como una ligera disminución con respecto a las obtenidas para las muestras crecidas a partir de los blancos con S adicional. En el trabajo teórico de J. Yan et al. [1] se predice una tendencia de  $E_g$  a reducirse para ZnS con vacancias de S. Específicamente, su cálculo predice una reducción de solamente 4 meV. En nuestro caso, dicha tendencia es en la misma dirección, pero de un valor mucho mayor, del orden de  $\sim 290$  meV (3.72 eV– 3.43 eV). Hay que considerar, sin embargo, que los valores más bajos de la Tabla 6.11 pueden ser debidos no sólo a la posible formación de vacancias de S, sino también a la presencia de otro tipo de defectos. Al revisar la Figura 6.22 se observa que los niveles debidos a Zn intersticial se localizan relativamente cercanos al borde de la banda de conducción, mientras que el resto de niveles electrónicos en la misma figura son más profundos. Probablemente, una alta densidad de Zn intersticial puede producir una disminución de la banda prohibida. Se hace la observación de que los niveles electrónicos debidos a vacancias de S en la Figura 6.22 se encuentran cercanos al centro de



la banda prohibida (niveles profundos), en desacuerdo con los cálculos teóricos de J. Yan et al. [1]. En resumen, a la luz de los resultados experimentales de este trabajo no es posible afirmar que la existencia de vacancias de S induce una reducción de la banda prohibida, como sugiere el trabajo teórico de J. Yan et al., debido a que existen otros factores que también podrían contribuir a una reducción de  $E_g$ .



**Figura 6.44.** Grafica de cálculo de la banda prohibida para la muestra obtenida a partir del blanco con 0.5 % at. adicional de Zn crecida a temperatura ambiente.

**Tabla 6.11.** Anchos de banda prohibida calculados para muestras obtenidas a partir de los blancos con Zn adicional.

Muestra	$E_g$ (eV)
ZnS+ 0.5 % at. Zn, TA.	3.43
ZnS+ 1.0 % at. Zn, TA.	3.35
ZnS+ 1.0 % at. Zn, 200°C.	3.30
ZnS+ 1.0 % at. Zn, 300°C.	3.36
ZnS+ 3.0 % at. Zn, TA.	3.33
ZnS+ 5.0 % at. Zn, TA.	3.36



### **6.6.7. Resistividad eléctrica.**

Finalmente, se puede mencionar que la resistividad de las películas crecidas a partir de blancos con Zn adicional fue alta, tal y como ocurre con el ZnS estequiométrico. Esto no es de sorprender si uno considera que la formación de vacancias de S (buscada a través de utilizar Zn adicional) produce niveles profundos dentro de la banda prohibida (Figura 6.22), los cuales tiene una baja probabilidad de participar en procesos de generación de portadores de carga libres.



## 7. CONCLUSIONES

La fabricación de películas delgadas de ZnS a partir de blancos con azufre y zinc adicionales por la técnica de erosión catódica produjo películas policristalinas cuyas propiedades estructurales y ópticas fueron modificadas con respecto a las del ZnS monocristalino (estequiométrico).

Mediante el análisis por difracción de rayos X de las películas se concluyó que todas las muestras presentan una mezcla de fases cúbica (zincblenda) y hexagonal (wurtzita), en las cuales se presentó un crecimiento preferencial, especialmente de los planos (111)C/(002)H. Otros planos cristalinos normalmente observados en los difractogramas de las muestras fueron (220)C/(110)H, (311)C/(112)H y (103)H. Estas características se presentaron en las películas crecidas a partir de blancos con azufre y zinc adicionales.

El crecimiento preferencial de los planos (111)C/(002)H se fue perdiendo a medida que se usaron temperaturas de substrato más altas. Otro efecto de las temperaturas de substrato altas fue el de aumentar la intensidad de los picos asociados a la fase hexagonal. Esto es, la  $T_s$  de 300 °C favoreció fuertemente la formación de la fase wurtzita.

Las películas crecidas a temperatura ambiente fueron las que presentaron los menores corrimientos en  $2\theta$  de los picos más intensos (preferenciales), independientemente de los porcentajes de azufre o zinc adicionales en los blancos.

Los datos calculados de los parámetros de red para las muestras de ZnS crecidas a 300°C, en función del porcentaje adicional de S o Zn, mostraron una dependencia lineal con una pendiente ligeramente negativa, indicando una tendencia a valores menores de las constantes de red con el aumento de S ó Zn en el blanco. Cabe mencionar que el valor de la pendiente en el caso de la serie crecida con S adicional fue del orden de  $10^{-3}$  Å, mientras que en el caso de la serie crecida con Zn adicional, ésta fue del orden de  $10^{-4}$  Å para la fase wurtzita y de  $10^{-3}$  Å para la fase zincblenda. Esto es, en este último caso (Zn adicional en el blanco) la estructura hexagonal fue menos modificada que en los otros casos. Los resultados experimentales aquí obtenidos coinciden parcialmente con los cálculos estructurales de J. Yao et al. realizados mediante la teoría funcional de la densidad para la



fase cúbica ( $a=b=c$ ), los cuales predijeron una distorsión de la celda, de tal manera que en presencia de vacancias de azufre los parámetros  $a, b, c$  deberían de ser menores en diferentes proporciones (-1.5%, -1.5%, -1.3%, respectivamente); mientras que en el caso de la formación de vacancias de zinc una constante de red debería de disminuir y las otras dos aumentar (-2.5%, +0.8%, +0.3%, respectivamente). En nuestro caso, todas las constantes de red disminuyeron independientemente del exceso de azufre o zinc en el blanco.

Los cambios en parámetros de red inducidos por el azufre o zinc adicionales se asociaron a la formación de defectos cristalinos puntuales y lineales. En el primer caso se pueden mencionar la formación de vacancias, anti-sitios e intersticiales; a la segunda categoría pertenecen las dislocaciones. No se consideró que los esfuerzos de origen térmico jugaran un papel significativo en las modificaciones de los parámetros de red.

Se obtuvieron películas con espesores desde 400 hasta 1900 nm, presentándose en la mayoría de las series una tendencia en la disminución de espesor a medida que se aumentaba la temperatura de crecimiento del sustrato.

El análisis de los espectros Raman para películas reveló la presencia para todas las muestras del modo activo longitudinal óptico (LO) alrededor de los  $352 \text{ cm}^{-1}$ , en concordancia con la frecuencia de este modo reportada en la literatura para el ZnS.

Al realizar la deconvolución de los espectros de fotoluminiscencia de las muestras que se desprendieron de su sustrato, fue posible identificar transiciones electrónicas entre el borde de la banda de conducción ( $E_c$ ) y niveles  $V_S^{2+}$  y  $V_S^+$ , así como entre niveles  $Zn_i^+$  y  $Zn_i^{2+}$  y niveles  $V_S^{2+}$  y  $V_S^+$ . También se observó una transición entre el nivel  $V_S^{2+}$  y el borde de la banda de valencia ( $E_v$ ). No se pudieron detectar transiciones que involucraran niveles de vacancias de zinc debido a que era necesaria una energía de excitación mayor a la utilizada ( $> 2.54 \text{ eV}$ ,  $488.0 \text{ nm}$ ), o bien porque las emisiones de menor energía se encontraban fuera del rango de detección del CCD del equipo (en el IR).

En algunos casos fue posible obtener películas de ZnS con transmitancia de hasta un 80%. Las películas más transparentes de la serie crecida con azufre adicional en el blanco fueron las de 5 % at., mientras que de las crecidas con zinc adicional fueron las de 1 % at. Para otras concentraciones de azufre o zinc adicionales en el blanco, las películas perdieron su transparencia debido a la absorción producida por niveles electrónicos introducidos dentro



de la banda prohibida por defectos tales como vacancias e intersticiales. Aparte de la pérdida de transparencia ocasionada por los defectos, estos produjeron también un borde de absorción no abrupto en los espectros de transmisión.

Los valores de la banda prohibida de las películas fueron menores (4-12 %) a los reportados en la literatura para el ZnS. En este sentido no hubo una coincidencia con los resultados teóricos de J. Yao et al. obtenidos por teoría funcional de la densidad, ya que en ese trabajo se predijo un aumento de  $E_g$  cuando hay formación de vacancias de Zn, mientras que en presencia de vacancias de S éste debería de permanecer prácticamente sin cambio.

Las películas crecidas con zinc y azufre adicionales fueron altamente resistivas. Es decir, la incorporación de niveles electrónicos dentro de la banda prohibida no ayudó a aumentar su conductividad. Los valores de resistividad de las películas fueron del orden de  $\sim 10^7 \Omega \text{ cm}$ .



## 8. REFERENCIAS

- [1] J. Yao, Y. Li, N. Li, S. Le (2012), Theoretical investigation of the effect of vacancies on the geometric and electronic structures of zinc sulfide, *Physica B*, 407, 3888-3892.
- [2] C. Tsakonas, C.B. Thomas (1995), Role of sulfur vacancies on the electrical characteristics of sputtering of ZnS, *J. Appl. Phys.* 78, 6098-6103.
- [3] Propiedades físicas de películas delgadas de ZnS impurificadas con elementos lantanoideos, C. A. Ortíz Cardona, Tesis de Maestría, Posgrado en ciencia e ingeniería de materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.
- [4] H.M.M.N. Hennayaka, H Seong Lee (2013), Structural and optical properties of ZnS thin film grown by pulsed electrodeposition, *Thin Solid Films*, 548, 86-90.
- [5] F. Göde, C. Gümüş, M. Zor (2007), "Investigation on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by chemical bath deposition method, *Journal of crystal growth*", 299, 136–141.
- [6] V.L. Gayou, B. Salazar-Hernandez, M.E. Constantino, E. Rosendo Andrés, T. Díaz (2010), Structural studies of ZnS thin films grown on GaAs by RF magnetron sputtering, *Vacuum*, 84, 1191-1194.
- [7] Y. P. Venkata Subbaiah, P Prathap, K.T. Ramakrishna Reddy (2006), "Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by closed by close-spaced evaporation", *applied surface science*, 253, 2409-2415.
- [8] A. Roth, *Vacuum Technology*, Ed. North-Holland, 1990.
- [9] *Properties of Group IV, III-V and II-VI Semiconductors*, Sadao Adachi, Ed. Wiley & Sons, 2005.
- [10] P. Prathap, N. Revathi, Y. P. Venkata Subbaiah, K. T. Ramakrishna (2007), "Thickness effect on the microstructure, morphology and optoelectronic properties of ZnS films, *Journal of physics: condensed matter*, 20, 035205.



- [24] The basics of Crystallography and Difracción, Christopher Hammond, Tercera edición, Oxford Science Publications, 2009.
- [25] Landolt-Börnstein, Database for ZnS, Seccion 2.1.22, pag. 77.
- [26] Ju-Won Jeon, Myoung Kim, Lee-Woon Jang, J. L. Hoffman, Nam Soo Kim, and In-Hwan Lee (2012), “Effect of Substrate Temperature on Residual Stress of ZnO Thin Films Prepared by Ion Beam Deposition”, Electronic Materials Letters, Vol. 8, No. 1, pp. 27-32.
- [27] S. Nam, Byungsung O and K.-S. Lee, Y. D. Choi. (1998), Growth and Structural Properties of ZnS/GaAs and ZnS/GaP Epilayers by Hot-Wall Epitaxy, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 33, pp. S309-S312.
- [28] D. Kurvatov, V. Kosyak, A. Opanasyuk, V. Melnik (2009), “ Native point defects in ZnS films”, Physica B, 404, 5002-5005.



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 (LA) C. BERENICE YAMILETH VALLES PÉREZ TITULADA: "PROPIEDADES DE PELÍCULAS DE ZnS CRECIDAS POR EROSIÓN CATÓDICA: EFECTO DE EXCESO DE Zn y S EN EL BLANCO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS 12 DIAS DEL MES DE FEBRERO DE 2015.



Dr. SERGIO JOAQUÍN JIMENEZ SANDOVAL



Dra. REBECA CASTANEDO PÉREZ



Dr. OMAR JIMÉNEZ SANDOVAL





CINVESTAV - IPN  
Biblioteca Central



SSIT0012989