



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MÉRIDA

ITM

**“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS
DELGADAS DE ZnS POR LA TÉCNICA DE BAÑO
QUÍMICO SIN USO DE AGENTES COMPLEJANTES”**

OPCIÓN I
TESIS PROFESIONAL

PARA OPTAR AL TÍTULO DE:
INGENIERO MECÁNICO

PRESENTA:
AARÓN AYRTON PAT HERRERA

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2019



SEP
SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLOGICO NACIONAL DE MEXICO

Instituto Tecnológico de Merida

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

DEPENDENCIA: DEPTO. METAL-MECÁNICA
No. DE OFICIO: O-160/2019

Anexo III
Formato de liberación del proyecto para la titulación integral

Mérida, Yucatán a 10 de Abril de 2019

ASUNTO: Liberación de proyecto para titulación integral

M.C. DARVIN PEREZ SOSA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS PROFESIONALES
PRESENTE

Por este medio le informo que ha sido liberado el siguiente proyecto para la titulación integral

a) Nombre del Estudiante	AARON AYRTON PAT HERRERA
b) Carrera	INGENIERÍA MECÁNICA
c) N° de Control	E13080985
d) Nombre del Proyecto	"OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CAPAS DELGADAS DE ZnS POR LA TÉCNICA DE BAÑO QUÍMICO SIN USO DE AGENTES COMPLEJANTES."
d) Producto	TESIS PROFESIONAL

Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestros egresados

ATENTAMENTE

JEFE DEL DEPTO. DE METAL-MECÁNICA
M.C. MELCHOR DE LOS R. NARVÁEZ RODRÍGUEZ



DR. ANDRÉS IVÁN OLIVA ARIAS	ING. RAMÓN NOVELO CORAL	ING. EMILIANO ALBERTO CANIO QUINIAL
Nombre y Firma del Asesor	Nombre y Firma del Revisor	Nombre y Firma del Revisor

c.c.p. Expediente



Carretera Ant. a Progreso, km. 9.11
C.P. 97113 Mérida, Yucatán, México. Tel. 999 951 1000
E-mail: itmerida@itmerida.mx
www.itmerida.mx

A SEPT. Instituto Tecnológico de Merida, 2019, Mérida, Yucatán, México

C.P. 97113 Mérida, Yucatán, México. Tel. 999 951 1000

E-mail: itmerida@itmerida.mx



DEDICATORIAS

A mi Dios, por todo su amor, misericordia y bendiciones que siempre tuvo para mí.

A mi familia, por todo su apoyo, consejos y cariño que me han brindado siempre.

A mis amigos, por estar siempre conmigo, aún en los momentos difíciles.

A mis maestros, por todos sus conocimientos transmitidos.

A mis compañeros, por la ayuda que me brindaron.

A todos ¡muchas gracias!

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por la beca de ayudante de investigación otorgada durante la realización de esta tesis.

Al **Cinvestav Unidad Mérida** por permitirme realizar este trabajo dentro de sus instalaciones.

Al **Dr. Andrés Iván Oliva Arias**, por la dirección y asesoría prestada en la realización de esta tesis.

Al **Dr. Irving Josué Gonzales Chan**, por su asesoría y codirección.

Al **M.C Daniel Aguilar Treviño**, por el apoyo técnico en las mediciones de difracción de rayos X.

Al **Ing. Wilian Cauich**, por el apoyo técnico en las mediciones por XPS.

A la **Dr. Dora Huerta**, por el apoyo técnico en las mediciones por SEM.

Al **M.C. Mauricio Romero**, por el apoyo técnico en las mediciones de AFM.

Al **Ing. Emilio Corona**, por su apoyo técnico.

Al **Instituto Tecnológico de Mérida**, por formarme con las habilidades, aptitudes y competencias que ahora poseo.

A mis revisores, el **Ing. Emiliano Canto Quintal** y el **Ing. Ramón Novelo Coral**, por todas sus revisiones y correcciones realizadas en este trabajo.

A todos mis profesores.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	vii
OBJETIVOS	x
CAPÍTULO I. CONCEPTOS BÁSICOS	1
I.1. Propiedades fundamentales del sulfuro de zinc.....	1
I.1.1 Propiedades cristalinas.....	1
I.1.2 Propiedades eléctricas.....	3
I.1.3 Luminiscencia	5
I.1.4 Catálisis	6
I.2. Aplicaciones del sulfuro de zinc	7
I.2.1 Aplicaciones en dispositivos eléctricos.	7
I.2.2 Aplicaciones en sensores	9
I.2.3 Aplicaciones en celdas solares.....	11
I.3. Técnicas de obtención del ZnS.....	12
I.3.1 Tecnología de evaporación en vacío	12
I.3.2 Tecnología de haz molecular.....	14
I.3.3 Tecnología de pulverización catódica.....	15
I.3.4 Tecnología de gas o vapor químico	16
I.3.5 Tecnología de fase líquida.....	17
I.4. La técnica de depósito por baño químico.....	18
I.4.1 Instrumentos y materiales requeridos	18
I.4.2 El principio de la técnica	19
I.4.3 Mecanismos de depósito y crecimiento del material.....	21
I.4.4 Factores que influyen en el depósito	22
CAPÍTULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	23
II.1. Caracterización morfológica y topográfica	23
II.1.1 Microscopía electrónica de barrido	23
II.1.2 Microscopía de fuerza atómica	25
II.2. Caracterización composicional y estructural	26
II.2.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x	26

II.2.2 Difracción de rayos x	28
II.3. Caracterización de propiedades ópticas y eléctricas	30
II.3.1 Espectroscopía ultravioleta-visible	30
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA PARA LA PREPARACIÓN Y REALIZACIÓN DEL DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO	33
III.1. Preparación de los sustratos	33
III.2. Selección de las condiciones del depósito	34
III.2.1 Reactivos químicos	34
III.2.2 Diagramas de distribución de especies	35
III.2.3 Condiciones de depósito y concentración de los reactivos	43
III.2.4 Tiempo de depósito	44
III.3. Pasos en la realización del depósito	44
CAPÍTULO IV. RESULTADOS	47
IV.1. Diagramas de distribución de especies y el comportamiento del pH	47
IV.2. Propiedades estructurales	49
IV.3. Propiedades estequiométricas	51
IV.4. Propiedades morfológicas	55
IV.5. Propiedades topográficas	57
IV.6. Propiedades ópticas	58
CONCLUSIONES	61
REFERENCIAS	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

Figura 1.1 Estructuras a) ZB-Zn, b) WZ-ZnS, c) y d) distintas conexiones tetraédricas, e) secuencia de apilamiento ABCABC, f) secuencia de apilamiento ABABAB. Nota: los iones no están representados en proporción al tamaño de la celda... 2	2
Figura 1.2 Proceso de absorción, relajación y recombinación de los electrones en un semiconductor de energía de banda prohibida directo.5	5
Figura 1.3 Proceso de fotocatalisis en semiconductores.....6	6
Figura 1.4 Estructura típica de LED en película delgada de nano cristales formada con quantum dots (QDs).8	8
Figura 1.5 Estructura de metal-óxido-semiconductor para transistor de efecto de campo (MOSFET) basado en nano cables de ZnS tipo n dopado con aluminio [35].8	8
Figura 1.6. Estructura de un dispositivo detector de luz ultravioleta basado en nanocintas de ZnS [43]..... 10	10
Figura 1.7 Estructura del transistor de efecto campo basado en ZnS y nanotubos de carbono de pared simple para detectar ADN [46].10	10
Figura 1.8 Estructura de una celda solar en película delgada de CIGS [59].....12	12
Figura 1.9 Sistema para depositar películas delgadas de ZnS por evaporación térmica en vacío. 13	13
Figura 1.10 Sistema para depositar películas de ZnS por epitaxia de haces moleculares. 14	14
Figura 1.11 Sistema para depositar películas delgadas de ZnS por pulverización catódica. 15	15
Figura 1.12 Sistema para depositar películas delgadas por vapor químico. 16	16
Figura 1.13 Sistema para depositar películas delgadas de ZnS por rocío pirolítico..... 18	18
Figura 1.14 Sistema para depositar películas delgadas de ZnS por la técnica de baño químico (CBD) 19	19
Figura 2.1 Esquema del principio de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido. 24	24
Figura 2.2 Principio de funcionamiento del microscopio de fuerza atómica..... 26	26
Figura 2.3 Esquema del principio físico de la técnica de XPS: a) rayo x incidente que saca un electrón de su nivel de energía, b) ocupación de dicho nivel por un electrón de menor energía, c) emisión de rayos x o un electrón Auger. 27	27
Figura 2.4 Esquema que muestra la interferencia constructiva explicada por la ley de Bragg..... 29	29
Figura 3.1 Montaje de los sustratos en los portasustratos de teflón en el recipiente cristizador de vidrio. 34	34
Figura 3.3 Diagrama de distribución de especies del sistema M/L/ML. 37	37
Figura 3.4 Interfaz gráfica de usuario del programa Chemical Bath. 38	38
Figura 3.5 Diagrama de distribución de especies para el depósito de ZnS con agente complejante, correspondiente a las concentraciones de: ZnCl ₂ (0.02 M),	

SC(NH ₂) ₂ (0.6 M), NH ₄ NO ₃ (0.85 M), KOH (0.5, 0.75, 1.5 M) y una temperatura de 60°C.....	39
Figura 3.6 Diagrama de distribución de especies que ilustra los tres valores de pH (11.5,12, 12.5) y el cruce de hidróxidos (pH=12) de acuerdo con las concentraciones descritas en la Figura 3.4.	40
Figura 3.7 Diagrama de distribución de especies para el depósito de ZnS sin el agente complejante, correspondiente a las concentraciones de ZnCl ₂ (0.02 M), SC(NH ₂) ₂ (0.6 M), KOH (0.07, 0.25, 0.85 M) y una temperatura de 60°C.....	42
Figura 3.8 Sistema para el depósito por baño químico.....	45
Figura 4.1 Diagramas de distribución de especies (DDEs) con el rango de pH obtenido de forma experimental correspondientes a las condiciones de depósito descritas en la Tabla III.1.....	47
Figura 4.2 Valores medidos de pH como función del tiempo para los distintos depósitos realizados.....	48
Figura 4.3 Difractogramas obtenidos por XRD para las muestras de mayor tiempo de depósito (340 min) de cada depósito.	50
Figura 4.4 Espectros XPS obtenidos para la muestra de mayor tiempo de depósito (340 min) de cada depósito realizado.	52
Figura 4.5 Gráficas de concentración atómica vs pH para los depósitos a) sin complejante (S) y b) con complejante (C).	53
Figura 4.6 Imágenes FE-SEM para las muestras con mayor tiempo de depósito (340 min) de cada depósito realizado.	56
Figura 4.7 Morfologías observadas en las muestras: a) M3 11.5 C, b) M5 11.5 C y c) M5 11.5 S.	57
Figura 4.8 Imágenes de AFM para las muestras con mayor tiempo de depósito: a) 12.5 S, b) 12 C y c) 12.5 C.	57
Figura 4.9 Gráficas de α^2 vs energía (hv) para la estimación de la energía de banda prohibida de las muestras de ZnS depositadas: a) sin complejante (S), b) con complejante (C).....	58
Figura 4.10 Curvas de transmitancia óptica vs longitud de onda para las muestras con mayor tiempo de depósito preparadas: a) sin complejante (S) y b) con complejante (C).	59

ÍNDICE DE TABLAS

Pág.

Tabla I.1 Propiedades eléctricas del semiconductor ZnS	4
Tabla III.1 Nomenclatura utilizada para identificar los depósitos y sus concentraciones..	43

INTRODUCCIÓN

El estudio de los materiales en película delgada es un tema que ha trascendido en el campo de la ciencia e ingeniería de los materiales, desde sus inicios a principios del siglo XX. En un principio, las películas delgadas eran usadas únicamente en recubrimientos de herramientas de corte para evitar el desgaste y la corrosión, pero luego se encontraron otras aplicaciones con la llegada de la microelectrónica basada en silicio. Desde entonces, la preparación y caracterización de películas delgadas conductoras, semiconductoras y aislantes es un tema que se ha ido desarrollando y consolidando rápidamente, lo que permitió que se implementaran numerosas tecnologías para la obtención de estos materiales y para la medición de sus propiedades físicas. Actualmente, se sigue investigando mucho en esta área debido principalmente a que se siguen desarrollando numerosas aplicaciones industriales para una gran cantidad de materiales simples y compuestos.

El sulfuro de zinc (ZnS) es un material semiconductor del grupo II-VI con una amplia banda prohibida de energía de 3.7 eV, el cual ha mostrado tener muchas aplicaciones tecnológicas en dispositivos electrónicos de estado sólido, electroluminiscentes y optoelectrónicos y en sensores con aplicaciones físicas, químicas y bioquímicas, entre otras. También ha demostrado ser un buen sustituto del sulfuro de cadmio (CdS) en aplicaciones en celdas solares. Se ha logrado obtener el ZnS por medio de diversas técnicas como: la deposición física de vapor (PVD, physical vapor deposition), la epitaxia por haz molecular (MBE, molecular beam epitaxy) y la pulverización catódica (sputtering), entre otras. Sin embargo, su obtención por estas técnicas es complicada y costosa, lo que limita la producción industrial, sobre todo en la fabricación de celdas solares. Gracias al desarrollo de nuevas técnicas de obtención mucho más económicas, tal como el depósito por baño químico (CBD, chemical bath deposition), su obtención se ha vuelto mucho más accesible hoy en día.

Es bien sabido, por la literatura, que para la obtención del ZnS, y de otros compuestos calcógenos por medio de CBD es necesaria la utilización de por lo menos tres reactivos, los cuales son: el reactivo fuente de iones metálicos, el reactivo fuente de iones de azufre (S^{2-}) y un tercer reactivo, denominado agente

complejante, el cual funge como un intermediario entre los iones de azufre y los iones metálicos, capturando estos iones metálicos y liberándolos de forma lenta y paulatina para evitar precipitaciones bruscas y localizadas en un solo punto. En algunos casos se ha logrado obtener ZnS por CBD hasta con dos agentes complejantes. Se hizo una revisión sobre los distintos tipos de agentes complejantes utilizados por muchos investigadores y se ha reportado que en todos los casos la calidad de las películas depositadas era mejor en presencia del agente complejante que comparándolas con las películas con ausencia del agente complejante. Sin embargo, otros investigadores encontraron algunas mejores propiedades en la preparación del CdS sin el agente complejante. Se ha descrito la deposición de películas de CdS sobre sustratos de vidrio por medio de CBD, utilizando cloruro de cadmio (CdCl_2) y tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) para una solución con pH de 11.8 y temperatura de 90°C . Se reporta obtener una estructura en fase amorfa, con un tamaño de grano homogéneo y uniforme y buena adhesión al sustrato; además, las películas presentan una energía de banda prohibida de 2.61 eV comparado con el valor registrado para el CdS (2.42 eV).

En el presente trabajo se propone obtener películas delgadas del semiconductor ZnS por medio de la técnica de CBD en un medio básico con y sin la utilización de un agente complejante, basados principalmente en el diagrama de distribución de especies (DDE). En la caracterización de este material, se contempló la medición de sus propiedades morfológicas, topográficas, estequiométricas, composicionales, estructurales y ópticas.

En el Capítulo I se presentan algunas de las propiedades físicas del ZnS, como lo son sus propiedades cristalinas, eléctricas, electro-lumínicas, foto-conductivas, entre otras. También se mencionarán algunas de sus aplicaciones industriales más comunes de este material en forma película. Finalmente, se explican las técnicas de obtención comúnmente utilizadas en las cuales se ha logrado depositar de forma satisfactoria películas delgadas de ZnS.

En el Capítulo II se detalla acerca de las técnicas más comunes para la medición de las propiedades fisicoquímicas de materiales semiconductores en película delgada y que son utilizadas en este trabajo para la caracterización del ZnS.

Primeramente, se explica de manera general sobre el funcionamiento o principio físico en el que se basa las técnicas para la medición de las propiedades o características de la muestra, para después enfocarnos en los resultados o información que se puede obtener por medio de ésta.

La metodología para la preparación y realización del depósito se explica en el Capítulo III. Se discute primeramente la preparación del baño, la limpieza de los sustratos y la selección de las condiciones iniciales para el depósito (esto engloba los materiales o reactivos requeridos, así como la utilización del DDE para determinar las concentraciones de éstos). Posteriormente, se definen los parámetros que se modificarán en los depósitos para estudiar su efecto en el comportamiento del baño y en las propiedades finales obtenidas en las películas. Finalmente, se describen los pasos en la realización del depósito.

En este último apartado de Resultados mostrados en el Capítulo IV se discuten las propiedades obtenidas en las películas, haciendo una comparación entre los depósitos con y sin el agente complejante. El análisis se enfoca primeramente en el comportamiento observado durante el baño, para después exponer los resultados obtenidos en las mediciones sobre las películas de mayor tiempo de depósito de cada baño.

OBJETIVOS

Objetivo general

Obtener películas delgadas del semiconductor sulfuro de zinc (ZnS) por la técnica de baño químico (CBD) sin el uso del complejante nitrato de amonio (NH_4NO_3) y ningún otro agente complejante para caracterizar sus propiedades estructurales, estequiométricas, morfológicas, topográficas y ópticas, y poder hacer una comparación entre los depósitos donde se utilizó dicho complejante en la solución.

Objetivos específicos

- a) Depositar películas delgadas de sulfuro de zinc mediante la técnica de baño químico con y sin el uso del reactivo químico complejante.
- b) Realizar la caracterización de las películas delgadas depositadas por medio de las técnicas de medición apropiadas.
- c) Comparar los resultados obtenidos.

CAPÍTULO I. CONCEPTOS BÁSICOS

I.1. Propiedades fundamentales del sulfuro de zinc

El sulfuro de zinc (ZnS) es un material que presenta propiedades físicas atractivas para numerosas aplicaciones industriales, sobre todo en escalas de orden nanométricas, dado que en estas dimensiones las propiedades del material difieren en comparación con el material en volumen (bulk). Actualmente se sigue en la búsqueda de poder controlar estas propiedades para encontrar nuevas aplicaciones tecnológicas e impulsar el desarrollo de la nanotecnología [1, 2]. Las propiedades del ZnS no solo dependen de las dimensiones del material, sino también de muchos otros factores entre los cuales destacan: El método o la técnica de obtención, la temperatura, presión, pH, concentraciones, condiciones del sustrato, entre muchas otras.

I.1.1 Propiedades cristalinas

El ZnS es un compuesto iónico y un sólido en condiciones ambientales cuya estructura cristalina, como se ha demostrado experimentalmente, es polimórfica [3-5]. En volumen, la fase estable a baja temperatura es conocida con el nombre de esfalerita o blenda de zinc (ZB). El otro polimorfo es llamado wurtzita (WZ), en honor al químico francés Charles Adolphe Wurtz, la cual se obtiene de manera estable a una temperatura crítica de $1020 \pm 5^\circ\text{C}$ [3-5], o temperatura de transición.

Las estructuras idealizadas se pueden observar en la Figura 1.1. La estructura ZB-ZnS presenta una disposición cúbica centrada en las caras; mientras que la estructura WZ-ZnS tiene una disposición hexagonal compacta, Fig. 1.1 (a y b), respectivamente. Cabe señalar que los aniones de azufre (en color amarillo) se encuentran en los puntos reticulares. Los parámetros de red registrados son: $a = b = c = 5.406 \text{ \AA}$, para la celda cúbica y $a = b = 3.821 \text{ \AA}$, $c = 6.257 \text{ \AA}$, para la celda hexagonal [4-6]. Ambas estructuras son de apilamiento compacto cuyas diferencias estructurales tienen una conexión distinta entre los tetraedros de coordinación de anión-catión, Fig. 1.1 (c y d). Al observar la estructura cúbica desde la dirección [111], Fig. 1.1 (e y f), se nota que sus planos

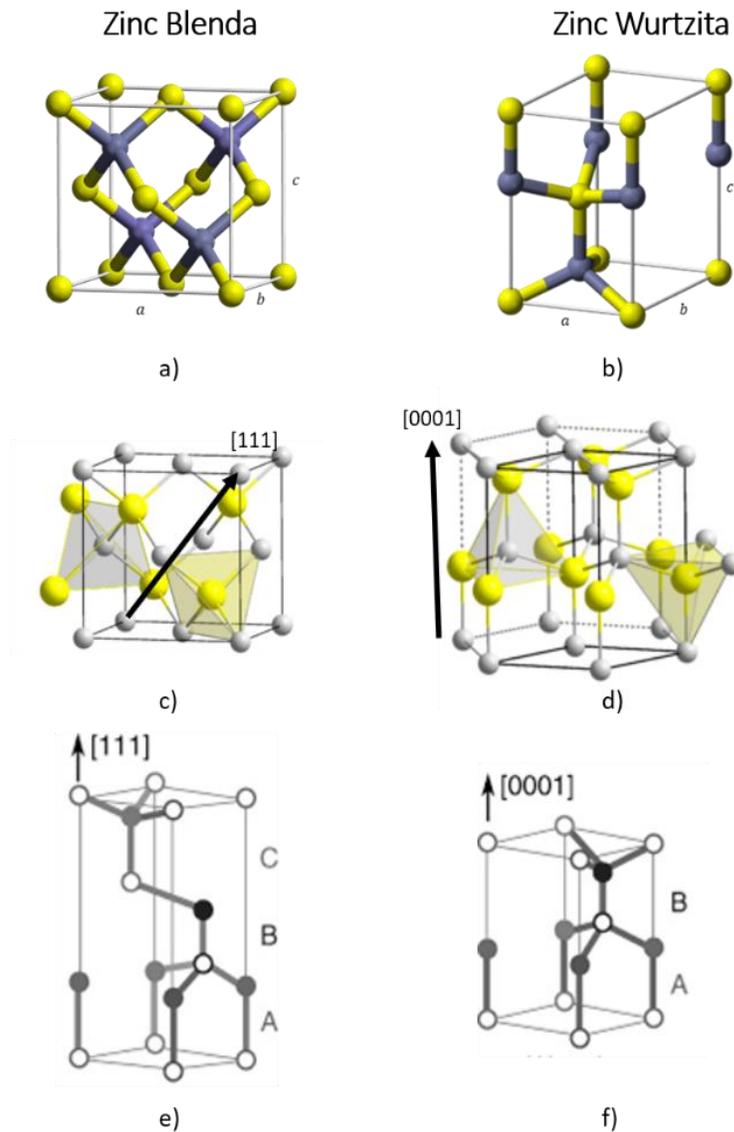


Figura 1.1 Estructuras a) ZB-Zn, b) WZ-ZnS, c) y d) distintas conexiones tetraédricas, e) secuencia de apilamiento ABCABC, f) secuencia de apilamiento ABABAB. Nota: los iones no están representados en proporción al tamaño de la celda.

de empaquetamiento compacto (familia $\{111\}$) presentan una secuencia de apilamiento ABCABC...; mientras que la estructura hexagonal presenta una secuencia ABABAB... entre los planos (0001) y (0002) (dirección [0001]).

Se ha reportado la existencia de un trimorfo llamado matraíta (ZnS-3R) [7], con una disposición cúbica centrada en las caras (fcc, face centered cubic) pero con

una distribución atómica similar a la estructura del cloruro de sodio (rocksalt); sin embargo, posteriormente, se descubrió que la matraíta era solo una variación de la esfalerita debido a la presencia de impurezas en la estructura de elementos como Fe, Mn, Cu, In, Cd, entre otros [8]. Estudios más recientes han obtenido esta fase de rocksalt a temperatura ambiente y 13.4 GPa de presión [9]. La diferencia entre estas tres estructuras (ZB-ZnS, WZ-ZnS y ZnS-3R) radica principalmente en el apilamiento de capas idénticas de átomos. Debido a este apilamiento, se pueden obtener subestructuras hexagonales, como el ZnS-4H, -6H, -8H, entre otras variantes. A este fenómeno se le conoce como politipismo. A pesar de tener una gran variedad de estructuras en el ZnS, las más conocidas son ZnS-3C (esfalerita o fase beta) y ZnS-2H (wurtzita o fase alfa) [4,8]. La obtención de una estructura u otra depende en la mayoría de las veces de la temperatura y de la presión; sin embargo, también existen otros factores como impurezas, vacancias, defectos, pH, entre otros [10]. Controlar estos cambios de fase se ha vuelto una tarea de suma importancia para el desarrollo de la nanotecnología [11].

I.1.2 Propiedades eléctricas

La energía de banda prohibida (E_g) se define como la diferencia entre las energías de la banda de conducción (E_{BC}) y de la banda de valencia (E_{BV}). Para el ZnS, un semiconductor del tipo II-VI, este valor es de 3.65 eV en volumen, pudiendo variar entre 3.54 y 3.66 eV dependiendo si la estructura es ZB-ZnS o WZ-ZnS a temperatura ambiente [12]. En películas delgadas el valor a temperatura ambiente de E_g varía entre 3.68 y 3.91 eV [13]. Debido, principalmente a este amplio rango de energía de banda prohibida, resulta difícil caracterizar las propiedades eléctricas de este material, sobre todo en cristales individuales puros, donde la resistividad eléctrica ρ es mayor a $10^{10} \Omega - \text{cm}$ [14,15]. No obstante, en películas delgadas se ha logrado medir un valor de resistividad de $1.822 \times 10^5 \Omega - \text{cm}$ con un espesor de 79 nm, la cual decrece a $0.363 \times 10^5 \Omega - \text{cm}$ cuando el espesor aumenta a 323 nm [16]. Esto confirma que la resistividad eléctrica depende del espesor. En la Tabla I.1 se muestran algunas propiedades eléctricas medida en el semiconductor ZnS puro (intrínseco).

Tabla I. 1 Propiedades eléctricas del semiconductor ZnS

Parámetro	ZB	WZ	Referencia
Energía de banda prohibida (eV)	3.54	3.66	[12, 2]
Masa efectiva de electrones ($\frac{m_n^*}{m_e}$)	0.34	0.28	[13, 19]
Movilidad de electrones Hall ($\frac{\text{cm}^2}{\text{V.s}}$)	185	165	[2, 13]
Movilidad de huecos Hall ($\frac{\text{cm}^2}{\text{V.s}}$)	5	5	[2, 13]
Energía media de fonón (meV)	16.1	17.1	[13]
Constante dieléctrica ($\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}$)	8.6	5.2	[13, 19]

Una forma efectiva de disminuir la resistividad eléctrica es dopando al material; es decir, agregar una pequeña cantidad de impurezas intencionalmente para sustituir algunos átomos del enlace, y así aumentar la concentración de electrones o de huecos en la estructura del material. Por ejemplo, si se reemplazan algunos átomos de zinc por átomos de aluminio, se aumentará la concentración de electrones libres, debido a que el tercer electrón, que no participa en el enlace, tiene una energía menor que la banda de conducción, la cual está entre 0.074 y 0.1 eV [12]. Aumentar la conductividad eléctrica se traduce en disminuir la resistividad eléctrica. Investigadores han logrado obtener una resistividad cerca de 40-10 $\Omega - \text{cm}$ después de 4-10 horas de tratamiento térmico a una temperatura constante de 1000°C en cristales dopados con aluminio típicamente en 15% [17], mientras que otros grupos de investigación han logrado obtener resistividades de 1 $\Omega - \text{cm}$ y 0.2 $\Omega - \text{cm}$ en películas dopadas con Al y Cl, respectivamente, a temperaturas y presiones menores [18]. De manera similar se puede dopar el material para aumentar la concentración de huecos, aquí se han visto dificultades, debido a mecanismos de auto compensación [12], por lo que el ZnS es normalmente depositado como un semiconductor tipo n [19].

I.1.3 Luminiscencia

Desde hace mucho tiempo se han estudiado los efectos luminiscentes del ZnS, para explicar los mecanismos que intervienen en el proceso, dependiendo de la energía incidente. Se ha demostrado que el ZnS presenta electroluminiscencia [20], fotoluminiscencia [21], catodoluminiscencia [22], termoluminiscencia [23], piezoluminiscencia [24], y últimamente triboluminiscencia [25]. Estos fenómenos tienen en común el proceso para la obtención de luz, el cual empieza con la excitación de los electrones del material usando algún tipo de energía ($E_f = h\nu$), ya sea eléctrica, electromagnética, térmica o mecánica que pueda presentar una frecuencia lo suficientemente alta para igualar o superar la energía de banda prohibida ($h\nu \geq \Delta E_g$). Esto promueve electrones a la banda de conducción (ver Figura 1.2) y forma pares electrón-hueco (conocidos como excitones) que después de un tiempo se desintegran y llevan a que los electrones se recombinen para que al momento de regresar a su estado de energía estable, liberen la energía absorbida en forma de luz (fotones). Cabe mencionar que el ZnS es un semiconductor de energía de banda prohibida directa, lo que significa que la luz emitida será de igual o superior a la energía de E_g , esto es, luz a una longitud de onda alrededor de 340 nm (luz ultravioleta en el espectro electromagnético) la cual es imperceptible al ojo humano. Para fines aplicativos en dispositivos luminiscentes, se prefiere dopar el material para obtener longitudes de onda que se encuentren dentro del rango de la luz visible (380 – 780 nm).



Figura 1. 2 Proceso de absorción, relajación y recombinación de los electrones en un semiconductor de energía de banda prohibida directo.

I.1.4 Catálisis

El ZnS puede ser utilizado en fotocatalisis heterogénea [26,27]. Esta actividad consiste en formar pares de electrón-hueco en un semiconductor por medio de la absorción de fotones con igual o mayor energía a la de la banda prohibida, para que los electrones y huecos fotogenerados puedan desplazarse libremente por toda la superficie del material y así contribuir a reacciones del tipo redox, en donde los huecos promueven la oxidación y los electrones la reducción. Por otro lado, los pares que no contribuyen a estas reacciones se recombinan disipando la energía en forma de calor o emisión de luz (ver Figura 1.3).

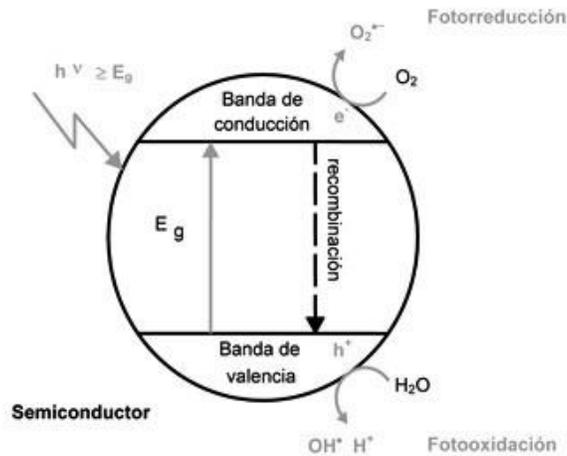


Figura 1. 3 Proceso de fotocatalisis en semiconductores.

Con este proceso se puede acelerar la degradación de compuestos orgánicos, al formar radicales libres hidroxilos, los cuales se encargan de romper los enlaces de este tipo de moléculas. Entre las aplicaciones de este procedimiento se encuentran la descontaminación de agua [28] y la foto reducción de dióxido de carbono en agua [29] ideal para combatir la contaminación por el uso de combustibles. De igual forma, estudios de electrocatalisis en nanopartículas de ZnS y carbono son utilizados para la fabricación de pilas de combustible que consumen etanol sin generar contaminantes [30]. La mayoría de

las aplicaciones para esta actividad son con finalidad de protección del medio ambiente y el desarrollo de energías renovables.

I.2. Aplicaciones del sulfuro de zinc

Las aplicaciones potenciales que se han encontrado en el ZnS dependen, en su gran mayoría, de las propiedades mencionadas anteriormente, así como de otras propiedades que aquí no se mencionan como, por ejemplo, la bioconjugación, las propiedades ópticas, entre otras. Estas aplicaciones se pueden agrupar en tres distintos campos:

- Dispositivos eléctricos: los cuales pueden ser electrónicos, optoelectrónicos y electroluminiscentes.
- Sensores: físicos, químicos, biológicos, entre otros
- Celdas solares.

I.2.1 Aplicaciones en dispositivos electrónicos.

Como el ZnS es semiconductor tipo p es muy difícil de conseguir, debido a mecanismos de auto compensación, éste es considerado un semiconductor tipo n. Esto provoca que no se puedan construir fácilmente diodos y transistores con estructura de unión bipolar. Para utilizar el ZnS en estos componentes electrónicos se recurre a las estructuras metal-semiconductor (MS), metal-aislante-semiconductor (MIS) y metal-óxido-semiconductor (MOS), los cuales son conocidos como diodos de barrera (Schottky) y transistores de efecto campo (FETs, por sus siglas en inglés) o transistores unipolares. En diodos Schottky con cristales de individuales de ZnS se ha logrado obtener luminosidades de color azul y verde, pero con dificultades debido a la alta resistencia del ZnS [31,32]. Otra alternativa para poder utilizar el semiconductor ZnS en los diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés) es como se muestra en la Figura 1.4 donde se muestra un dispositivo QD-LED (quantum dots – light emission diode) que utiliza al ZnS en forma de puntos cuánticos (QD), formados de nanocristales de ZnS de espesor menor a 10 nm. Esta delgada capa se sitúa entre dos capas transportadoras, una de electrones (ETL) y una de huecos (HTL). Al aplicar una

diferencia de potencial entre los contactos del dispositivo (generalmente de aluminio y algún óxido conductor transparente) los electrones y los huecos son atraídos a esta capa de puntos cuánticos donde son recombinados para emitir luz. Esta luz es emitida por efectos de confinamiento cuántico que se generan en estas estructuras. La luz emitida proporciona una mayor eficiencia de recombinación que los LEDs convencionales [33,34]. La Figura 1.5 muestra el esquema del transistor MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) de alto rendimiento que hace uso de una estructura de ZnS en película delgada en forma de nanocable (nanowire) con diámetro del orden de 1 nm. Para este dispositivo el ZnS es dopado con aluminio, es decir es un semiconductor tipo n [35].

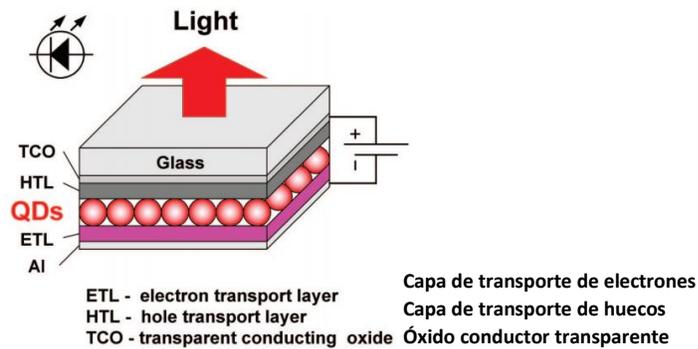


Figura 1.4 Estructura típica de LED en película delgada de nano cristales formada con quantum dots (QDs).

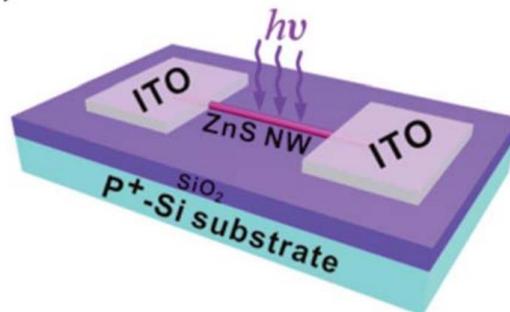


Figura 1.5 Estructura de metal-óxido-semiconductor para transistor de efecto de campo (MOSFET) basado en nano cables de ZnS tipo n dopado con aluminio [35].

Se trata de un transistor de compuerta trasera (back-gate) donde el nanocable de ZnS funge como el canal. Este canal permitirá el paso de los electrones entre la fuente y el drenado (de un material de óxido de indio y estaño, ITO) debajo de los cuales se encuentran las capas aislante y semiconductor tipo p (compuerta), donde generalmente estos elementos son de dióxido de silicio (SiO_2) y silicio dopado tipo p, respectivamente. Otra aplicación importante para este material es en la fabricación de laser sintonizables en la región infrarroja. Para ello, se usa el ZnS dopado con iones de cromo, cobalto y níquel [36]. Las películas delgadas de ZnS también han demostrado ser útiles en la fabricación de TFTs (thin film transistors) [37,38] y dispositivos electroluminiscentes para aplicaciones en monitores o pantallas [39].

1.2.2 Aplicaciones en sensores

Entre los sensores basados en ZnS, se pueden resaltar los sensores de gas. El ZnS con estructura de nanocinta (nanobelts) se utiliza en sensores que pueden detectar oxígeno a temperatura ambiente [40]. Las películas delgadas de ZnS han mostrado tener buenas propiedades para ser utilizadas como sensores de amoníaco, dióxido de carbono, etanol, sulfuro de hidrógeno, gas licuado de petróleo, hidrógeno y cloro, pudiendo detectar este último con una sensibilidad de 500 ppm a temperatura ambiente [41]. En forma de nanocable, el ZnS puede detectar acetona y etanol por debajo de 500 ppb [42]. Adicionalmente, estos sensores también son útiles como termistores y fotodetectores. Otra aplicación potencial del ZnS en película delgada es como sensor de luz ultravioleta. La Figura 1.6 muestra el esquema de un sensor basado en nanocintas de ZnS depositados sobre una capa de óxido de silicio y sobre un sustrato de silicio, el cual es utilizado como sensor de luz ultravioleta [43]. Cabe señalar que el dispositivo MOSFET presentado anteriormente en la Figura 1.5, mostró tener un alto rendimiento como sensor de luz ultravioleta y sensor de humedad [35]. La razón por la cual se usan las estructuras de transistores de efecto campo en estos sensores, es debido a que poseen una alta conductividad, o sea, una gran movilidad de electrones.

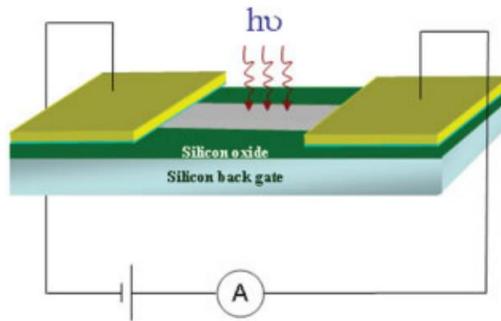


Figura 1. 6. Estructura de un dispositivo detector de luz ultravioleta basado en nanocintas de ZnS [43].

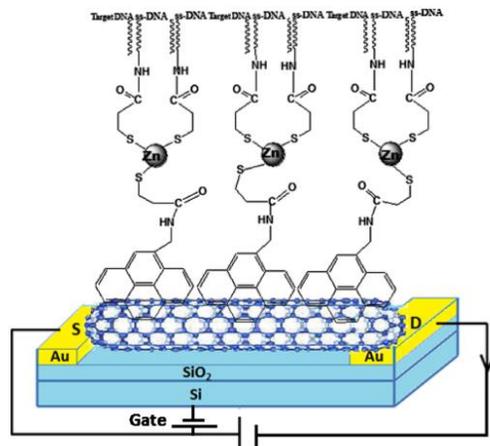


Figura 1. 7 Estructura del transistor de efecto campo basado en ZnS y nanotubos de carbono de pared simple para detectar ADN [46].

Por otro lado, se han desarrollado biosensores detectores de ácido úrico basados en nanocristales de ZnS sin el uso de un medidor de electrones con una buena respuesta amperométrica [44]. De manera similar, se han utilizado nanocristales de ZnS dopados con manganeso, como detectores fosforescentes de proteínas como la albúmina de suero bovino [45]. La Figura 1.7 muestra el esquema de un transistor de efecto campo construido con ZnS tipo n y con nanotubos de carbono de pared simple (tipo p), el cual es utilizado para detectar ácido desoxirribonucleico (ADN) [46].

I.2.3 Aplicaciones en celdas solares

Debido al desarrollo de la tecnología de celdas solares en película delgada y la demanda de nuevos materiales que mejoren la eficiencia de éstas, con el objetivo de cuidar el medio ambiente y proponer nuevas alternativas de energías limpias y renovables, se han estudiado y desarrollado diversos materiales para ser utilizados en estas celdas. Entre los materiales que se han estudiado y que han mostrado alta eficiencia, se puede mencionar el silicio amorfo (a-Si) con eficiencias entre 5 y 12% [47], telururo de cadmio (CdTe), entre 16% y 25% [48, 49], arseniuro de galio (GaAs) con 15.3% [50], fosfuro de indio (InP) con 15.7% [51] y seleniuro de indio (InSe) del 6 al 10% [52]. Compuestos ternarios y cuaternarios también se han utilizado para celdas solares, tales como el compuesto $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS, calcopirita) con una eficiencia de 20% [53, 54] y el $\text{Cu}_2(\text{Zn})\text{SnS}_4$ (CZTS, quaterita) con 7.3% [55]. Por lo general, en estas estructuras se utiliza una capa protectora o amortiguadora de sulfuro de cadmio (CdS), por debajo de algún óxido conductor transparente (TCO), que actúa como capa antirreflejante, el cual puede ser óxido de zinc (ZnO) y contactos de óxido de indio y estaño (ITO) para extraer la energía generada. El uso del cadmio conlleva a un problema de toxicidad [56]. Ante este problema se llevaron a cabo investigaciones en la producción de películas amortiguadoras libres de cadmio [57]. Esto promovió la investigación de nuevos materiales que pudiesen sustituir al sulfuro de cadmio, entre los cuales, destaca el ZnS ya que posee una energía de banda prohibida mayor que la del CdS, lo cual le permite aprovechar un rango mayor del espectro solar. Otra ventaja del ZnS sobre el CdS es el de ser un material más inocuo. Se han reportado buenos resultados como capa amortiguadora en celdas solares de CIGS como un buen sustituto del CdS pudiendo brindar una eficiencia de 17.4% [58,59]. La estructura de estas celdas en película delgada se muestra en la Figura 1.8.

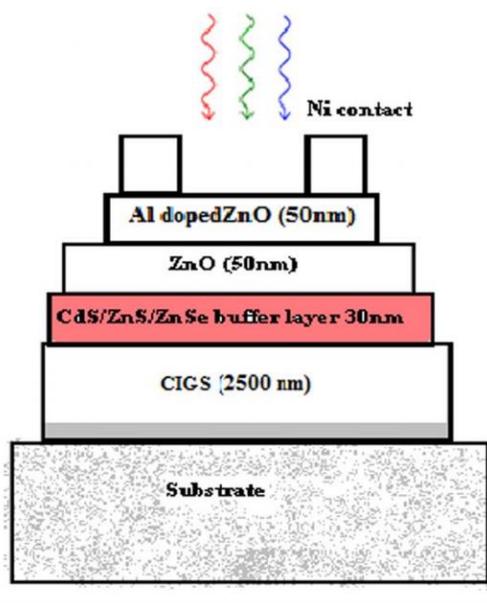


Figura 1. 8 Estructura de una celda solar en película delgada de CIGS [59].

I.3. Técnicas de obtención del ZnS

Existe una gran variedad de técnicas y procesos desarrollados para sintetizar el ZnS. Dependiendo de la técnica de síntesis, el ZnS se puede obtener en distintas formas tales como nanocristales, nanocapas, nanoclústers, nanocintas, nanocables, entre otros [1, 11]. En esta sección se describen las técnicas más utilizadas para la obtención de películas delgadas de ZnS. Estas técnicas tienen en común que parten de uno o varios materiales fuente (de los cuales se obtendrá el ZnS) los cuales son descompuestos o disueltos por medio de algún tipo de energía para transformarlos en pequeñas partículas que con la ayuda de una atmósfera (en fase vapor, gas, líquida, reactiva o plasma) serán transportados hasta un sustrato donde se depositará el material.

I.3.1 Tecnología de evaporación en vacío

La Figura 1.9 muestra el esquema de depósito del ZnS por medio de evaporación en vacío. El proceso requiere de una cámara de vacío dentro de la cual se coloca el sustrato y el material fuente. Para iniciar el proceso se necesita generar un alto o ultra-alto vacío ($10^{-4} - 10^{-8}$ Torr) dentro del sistema mientras se calienta el material fuente. Con la temperatura, el material se sublima o se evapora, para finalmente condensarse en el sustrato. Dependiendo de la forma en

la que el material fuente es evaporado, esta técnica puede presentar las siguientes variantes:

- Evaporación térmica: cuando el material fuente se calienta por medio de una resistencia.
- Evaporación por haz de electrones: si la energía es por un bombardeo de electrones.
- Evaporación por pulsación láser: Cuando el material fuente es fundido con un pulso láser.

Grupos de investigación han reportado películas de ZnS obtenidas por evaporación en vacío con espesores de entre 100 a 600 nm a partir de dos condiciones de temperatura, entre 25°C y 2000°C [60]. Otros trabajos reportados han obtenido altas propiedades estructurales en películas delgadas de ZnS en fase cristalina cúbica con una de orientación preferencial en el plano (111) por el uso de esta técnica [61].

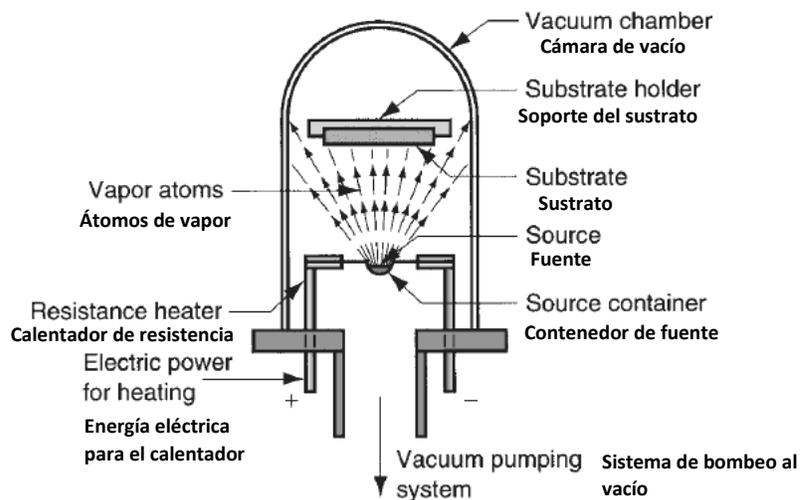


Figura 1. 9 Sistema para depositar películas delgadas de ZnS por evaporación térmica en vacío.

I.3.2 Tecnología de haz molecular

Otra técnica semejante a la evaporación en vacío es la epitaxia por haces moleculares (MBE, molecular beam epitaxy). El esquema de esta técnica se puede observar en la Figura 1.10. Al igual que las técnicas por evaporación, el MBE requiere de una cámara de ultra-alto vacío ($10^{-8} - 10^{-13}$ Torr) donde se introduce el sustrato. Este es bombardeado por haces atómicos, moleculares o iónicos muy delgados provenientes de las celdas de efusión con los elementos afines (para el ZnS, iones de Zn^{2+} y S^{2-}) para formar el compuesto. Cuenta con un cañón de electrones y una pantalla fluorescente para observar en tiempo real el patrón de difracción de los electrones en la superficie de la película. En esta técnica se puede controlar *in situ* propiedades de la película de ZnS como la estequiometría, cristalinidad, y espesor, dependiendo de la instrumentación con la que se cuente en la cámara [62].

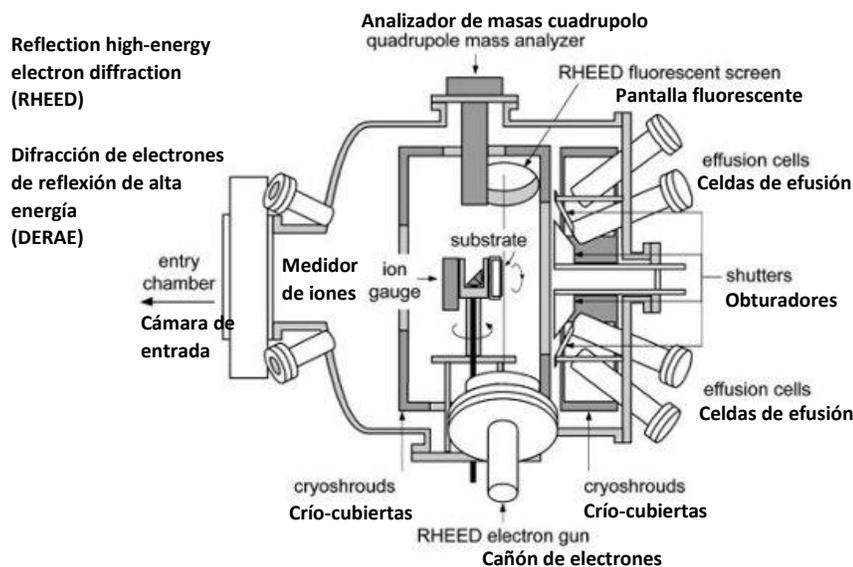


Figura 1. 10 Sistema para depositar películas de ZnS por epitaxia de haces moleculares.

Se ha reportado el crecimiento de películas delgadas de ZnS sobre sustratos de silicio con orientación (111) donde las condiciones óptimas se mostraron calentando el sustrato por encima de 300°C y con una relación de flujo molecular de 1 entre zinc y azufre [63]. A pesar de las ventajas en la obtención del

material, esta técnica presenta desventajas desde el punto de vista productivo, como, por ejemplo, un rendimiento extremadamente limitado del producto, operación compleja y costosos equipos [64].

I.3.3 Tecnología de pulverización catódica

La técnica de pulverización catódica o sputtering, se basa en la transferencia de momento entre un haz de iones y los átomos superficiales del material fuente. El proceso de depósito inicia cuando un haz de iones acelerados en forma de plasma (generalmente de argón) es impactado en la superficie de un blanco (placa de material fuente). Esto provoca que se desprendan partículas del blanco y dado que se establece un diferencial de potencial, pueden ser transportadas desde el blanco, que actúa como cátodo, hasta el sustrato, que actúa como ánodo. El esquema de esta técnica de crecimiento se puede observar en la Figura 1.11. Cabe mencionar que en esta técnica se requiere de un alto vacío y utiliza campos magnéticos transversales a los campos eléctricos en la superficie del blanco. Cuando se pretende depositar compuestos, como es el caso del ZnS, se requiere usar gases no reactivos.

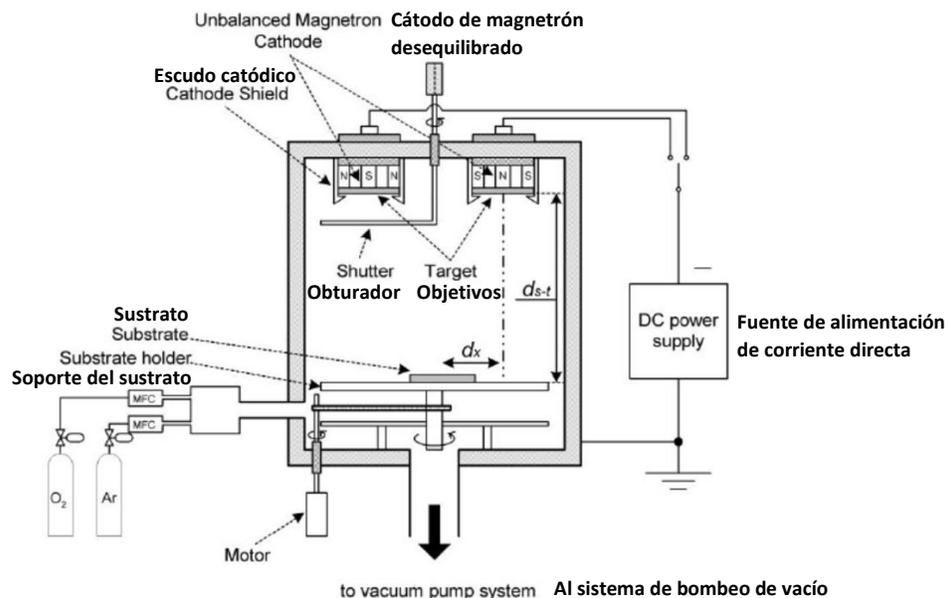


Figura 1. 11 Sistema para depositar películas delgadas de ZnS por pulverización catódica.

Se ha logrado depositar películas delgadas de ZnS con el uso de esta técnica, logrando películas de 32 nm de espesor con fase cristalina de blenda de zinc a temperaturas menores de 335°C y fases mixtas de wurtzita y blenda de zinc a temperaturas mayores de 335°C [65].

I.3.4 Tecnología de gas o vapor químico

En esta técnica la fuente del material se encuentra en estado gaseoso. A diferencia de las anteriores donde la fuente del material es sólida, los gases son generados mediante distintas reacciones químicas provocadas dentro de una cámara de reacción (Figura 1.12). Esto da como resultado que el producto químico deseado y transportado hasta el sustrato logre volverse un sólido estable. También se producen subproductos no deseados, pero éstos son removidos fuera de la cámara de reacción por un flujo continuo de gas inerte, generalmente argón. Las principales variantes en esta técnica se deben a las distintas formas de activación de los gases precursores (para acelerar el proceso de reacción), las cuales pueden ser activación por calor, radiación electromagnética, plasma, entre otras variaciones de control del proceso.

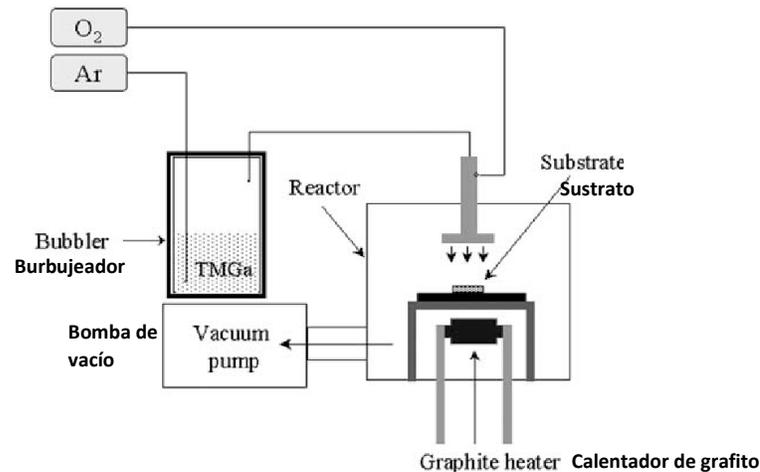


Figura 1. 12 Sistema para depositar películas delgadas por vapor químico.

Se han logrado sintetizar películas delgadas de ZnS mediante esta técnica sobre distintos sustratos como vidrio, cuarzo, y silicio, entre otros, Se ha reportado una

buena adherencia de las películas con estructura cúbica con orientación (111), además de lograr una buena estequiometría y menos impurezas [66].

I.3.5 Tecnología de fase líquida

La diferencia entre esta técnica y las anteriores, radica en que se utilizan precursores en solución acuosa y en que en los mecanismos de crecimiento que intervienen, se requieren diferentes reacciones químicas (oxidación, hidrólisis, pirólisis, entre otras). Una ventaja de las técnicas en fase líquida es que la instrumentación y equipamiento son menos complejos, debido a que no se requiere de bombas ni cámaras de vacío, por lo que son mucho más económicas y eficientes desde el punto de vista de producción industrial. Entre las técnicas más conocidas se pueden resaltar el rocío pirolítico, la epitaxia en fase líquida, el electrodeposición y el depósito por baño químico. Existen otros métodos que combinan parcialmente la fase líquida combinada con una fase sólida, en un sistema difásico líquido-sólido (llamado sol-gel), que se utilizan para producir materiales específicos, como óxidos metálicos. Como se puede observar en el esquema de la Figura 1.13, el sistema para depositar películas delgadas por rocío pirolítico consiste de una cámara sencilla y de un ventilador extractor de aire que retire algunos gases contaminantes o tóxicos que se pudiesen generar durante el proceso de crecimiento. Una boquilla atomizadora toma el precursor en fase líquida desde un contenedor el cual es atomizado con la ayuda de aire a presión proveniente de un compresor de aire. El compresor debe contar con un sistema de control para que el rocío de la solución sobre el sustrato sea de forma intermitente asegurando que el material se deposite sobre el sustrato. El sustrato debe calentarse de forma controlada. Se han logrado obtener películas delgadas de ZnS con buenas propiedades usando distintos reactivos por medio de esta técnica. Por ejemplo, usando una solución precursora de cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y tiourea ($SC(NH_2)_2$) y calentando el sustrato hasta $500^\circ C$ [67,68].

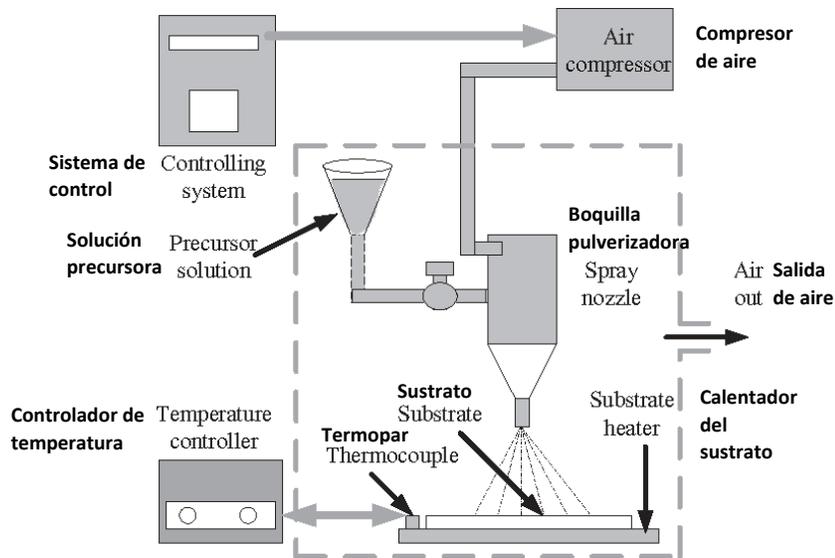


Figura 1. 13 Sistema para depositar películas delgadas de ZnS por rocío pirolítico

I.4. La técnica de depósito por baño químico

La técnica de depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) ha resultado ser un método simple y económico para el depósito de películas delgadas con buena calidad y en grandes áreas [69,70]. Sin embargo, a pesar de la sencillez de este método, la técnica es muy sensible a distintos parámetros como la temperatura, pH de la solución y las concentraciones de los reactivos, entre otros [71]. Estos parámetros pueden afectar de manera directa en el crecimiento del material y modificar las propiedades físicas y químicas como el espesor, estequiometría, cristalinidad, entre otras. Hoy en día se siguen estudiando la relación que hay entre las variaciones de los parámetros de depósito con las propiedades que se obtendrán en el material. De forma paralela se siguen investigando los mecanismos de depósito y crecimiento del ZnS y de otros materiales calcógenos (óxidos, sulfuros y seleniuros metálicos).

I.4.1 Instrumentos y materiales requeridos

Los instrumentos requeridos para el depósito de películas delgadas por la técnica de CBD son básicos y accesibles dado que la mayoría de éstos se pueden

encontrar fácilmente en cualquier laboratorio de química. Se requiere de un contenedor de vidrio, una placa calefactora con control de temperatura y de algunos instrumentos auxiliares como un medidor de pH o un termómetro, como se muestra en la Figura 1.14. Se hace uso de una campana extractora para la eliminación de vapores y gases. Se requiere de un grupo de reactivos de los cuales uno actúa como reactivo fuente de iones metálicos (catión) y generalmente es una sal. Y otro como fuente de iones aniónicos, donde se suele utilizar la tiourea ($SC(NH_2)_2$). En seleniuros se suele usar selenourea ($SeC(NH_2)_2$); y para la formación de óxidos metálicos algún hidróxido o simplemente el agua que pueda proveer de oxígeno a la solución. Adicionalmente, se podría requerir de algún agente complejante cuya función es controlar la hidrólisis del ión metálico creando iones complejos mucho más solubles. Los compuestos más utilizados como complejantes son el amoníaco (NH_3), etilendiamina ($C_2H_8N_3$), e hidracina (N_2H_4), entre otros.

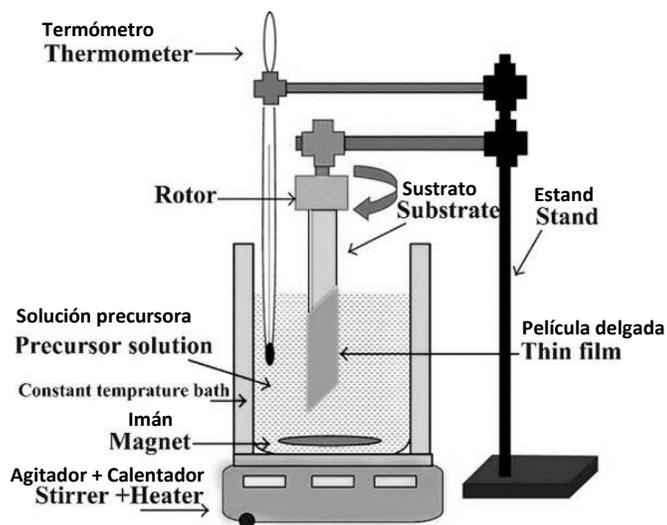


Figura 1. 14 Sistema para depositar películas delgadas de ZnS por la técnica de baño químico (CBD)

1.4.2 El principio de la técnica

El principio básico de la técnica de depósito por CBD consiste en la precipitación controlada del compuesto deseado a partir de una solución acuosa

que contiene los iones fuente del material para así depositarlo sobre un sustrato inmerso en la solución. Para que la precipitación ocurra es necesario que el producto iónico exceda el producto de solubilidad, es decir, que la concentración del soluto supere la concentración del solvente. La concentración de los iones metálicos está controlada por el agente complejante mediante la formación de iones complejos como se describe en la siguiente reacción:



donde, M^{n+} representa el ión metálico, A representa el agente complejante y $M(A)^{n+}$ es el ión complejo. Se puede decir que la función del agente complejante es “atrapar” los iones metálicos para posteriormente, por medio de una reacción química, liberarlos lentamente en la superficie del sustrato. Por consiguiente, la concentración de los iones metálicos libres, a una temperatura dada, estará determinada por la constante de equilibrio (K_i) de acuerdo con la ley de acción de masas, representada por la relación siguiente.

$$K_i = \frac{[M^{n+}][A]}{[M(A)^{n+}]} \quad (1.2)$$

Esta constante de equilibrio K_i se conoce como constante de estabilidad del ión complejo y puede variar dependiendo de la temperatura y del agente complejante que se utilice. Por lo general el aumento de la temperatura produce que K_i sea menos estable, mientras que el aumento del pH de la solución provocará que ésta sea más estable. A medida que el valor de K_i aumenta, se tendrán más iones metálicos liberados y por tanto una mayor concentración de éstos. Por otra parte, la concentración de los aniones (conocidos como calcogenuros) se genera mediante la disociación de los reactivos que los contienen en agua. Hay que tomar en consideración que, si la concentración de iones calcogenuros excede el producto de solubilidad de forma muy rápida, se puede producir una precipitación espontánea localizada en una sola parte de la solución. Para evitar este efecto se requiere que la liberación de los aniones calcogenuros sea mucho más lenta y uniforme, por lo cual se opta a que la

solución sea alcalina, es decir, con una mayor cantidad de iones hidroxilos (OH^-). Por ejemplo, la tiourea se disocia en un medio alcalino de la siguiente manera:



El crecimiento se puede dar en forma homogénea si los iones metálicos y iones calcogenuros reaccionarán en todo el volumen de la solución formando el precipitado y de forma heterogénea si la reacción toma lugar cerca del sustrato formando la película mediante distintos mecanismos químicos.

I.4.3 Mecanismos de depósito y crecimiento del material

Los mecanismos de depósito de las películas de ZnS por medio de CBD se pueden dar de tres formas: la primera se conoce como *el mecanismo ión por ión*, en donde los iones reaccionan en la superficie del sustrato para formar la película. La segunda es conocida como *el mecanismo cúmulo por cúmulo*, en donde los iones reaccionan en la solución acuosa formando pequeños cúmulos que posteriormente serán adsorbidos en el sustrato para formación de la película. El tercer mecanismo, es una *combinación de los dos mecanismos anteriores* y por lo general, es el mecanismo que ocurre con mayor frecuencia. La parcialidad entre un mecanismo u otro dependerá del grado de nucleación homogénea o heterogénea que se tenga en la solución. En el proceso heterogéneo, las especies de metal-hidróxido (que actúan como núcleos) son adsorbidos por el sustrato y se combinan con otros núcleos en la superficie de este último (proceso de nucleación). El calcogenuro reaccionará con los núcleos para tomar el lugar de los hidróxidos e iniciará el proceso de formación del compuesto. En el proceso homogéneo, los núcleos se encuentran en la solución y la nucleación se lleva a cabo fuera del sustrato. Los aglomerados se comenzarán a formar en la solución, y posteriormente serán adsorbidos en el sustrato. Estos mecanismos se han observado de forma experimental en el depósito de películas delgadas de ZnS, donde se encontró que el crecimiento de la película se producía por pequeños cúmulos (clústers) de 4 nm formados en la solución [72].

I.4.4 Factores que influyen en el depósito

Por medio de la técnica CBD se han logrado controlar de forma experimental propiedades de las películas de ZnS como el espesor y su composición química, variando parámetros de depósito como la temperatura, la concentración de los reactivos y el pH de la solución. Se han realizado estudios de estos efectos en el crecimiento de las películas de ZnS causados por la variación de parámetros como el tipo de agente complejante [73], la temperatura del depósito [74], el tiempo de depósito [75], la humedad [76], el tratamiento térmico [77], el pH de la solución [78] y las concentraciones de los reactivos e iones utilizados en el baño [79].

CAPÍTULO II. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Existe una amplia gama de técnicas de caracterización de materiales basadas en distintas tecnologías tales como haz de electrones, sondas mecánicas, energía electromagnética y energía eléctrica. Estas técnicas se pueden clasificar dependiendo el tipo de propiedad que se pretende medir. Estas pueden ser físicas, químicas, eléctricas, ópticas, entre otras. De ello depende el tipo de información, precisión y resolución que estos métodos pueden proporcionar. Las limitaciones entre usar una técnica u otra pueden depender del material y de sus características y dimensiones. En este Capítulo se describirán las técnicas de caracterización comúnmente utilizadas para estudiar películas delgadas semiconductoras y que utilizaremos en este trabajo.

II.1. Caracterización morfológica y topográfica

Cuando se desean estudiar las características microscópicas de la superficie de una película delgada, por lo general se recurre a las técnicas de microscopía, entre las cuales destacan: la microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy) y la microscopía de fuerza atómica (AFM, atomic force microscopy). Estas técnicas microscópicas proveen información superficial sobre la morfología, topografía, o sobre las formas de perfiles lineales. De los resultados se pueden obtener características del material como la forma del grano, el tamaño y el número de granos, las fronteras de grano, rugosidad, defectos y posibles contaminantes sobre la película a medir.

II.1.1 Microscopía electrónica de barrido

En esta técnica se utiliza el microscopio electrónico de barrido, el cual consiste en incidir y barrer un haz de electrones sobre una muestra. El haz de electrones proveniente de un cañón de electrones es concentrado hasta ser casi puntual con la ayuda de una serie de lentes electromagnéticas dispuestas como se observa en la Figura 2.1. El barrido de este haz se genera por medio de un sistema de bobinas magnéticas controladas por un generador de barrido. En la interacción del haz de electrones con la muestra se pueden producir ondas

electromagnéticas (como rayos x y luminiscencia), electrones reflejados (o retro dispersados), electrones secundarios, transmitidos y absorbidos por la muestra, y en el caso de materiales semiconductores puede generarse señales de fuerza electromotriz.

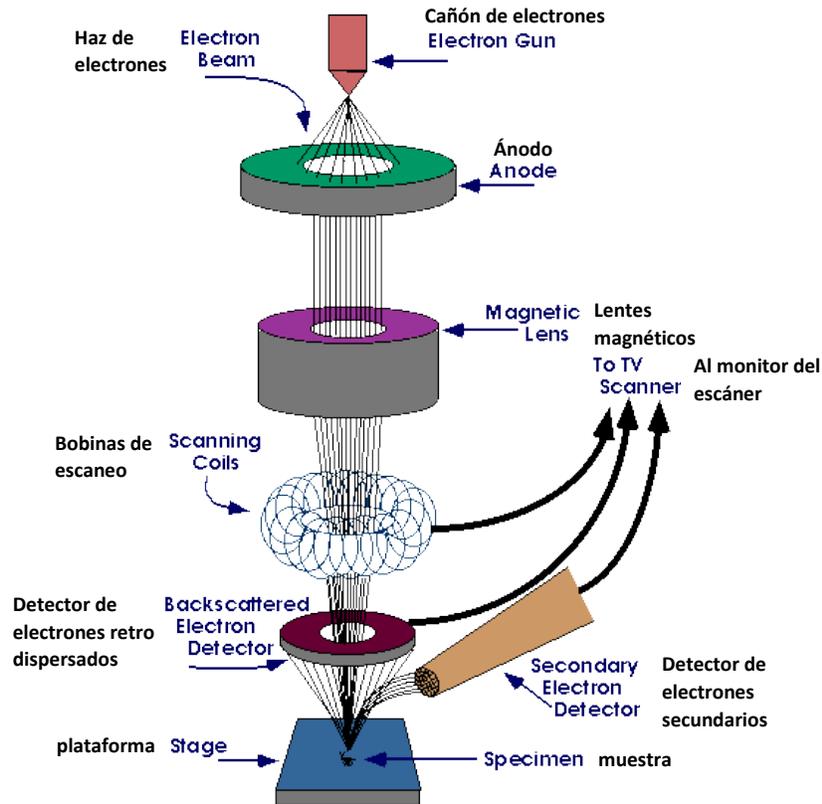


Figura 2. 15 Esquema del principio de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

Para los fines de caracterización morfológica las señales que interesan son las señales compuestas por electrones secundarios y retro dispersados los cuales son captados por sus respectivos detectores y posteriormente representados en tonos de grises en un monitor para su visualización. Utilizar un haz de electrones acelerados por medio de una diferencia de potencial, produce una mayor energía y por tanto una mejor resolución en el dispositivo. La diferencia con un microscopio óptico convencional que utiliza luz visible es que ahora son utilizados electrones que se comportan como partículas de gran velocidad sobre la muestra, que se le pueden asociar frecuencias muy altas. Algunos microscopios electrónicos de barrido cuentan con un detector de rayos x, lo que les permite

hacer un análisis por espectrometría de dispersión de los rayos x (EDS, energy-dispersive spectroscopy) el cual permite identificar la composición elemental que conforma la muestra. Para este trabajo, se hará uso de un microscopio electrónico de barrido modelo JEOL-7600F en el cual, debido al tipo de material, se usará el detector LAGE a un voltaje de 10 KV.

II.1.2 Microscopía de fuerza atómica

Esta técnica se basa en el uso de un micro cantilíver, o viga en voladizo, con una punta afilada en su extremo, para detectar las fuerzas interatómicas entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie de la película. Las fuerzas que se producen entre los átomos de la punta aguda y los de la muestra, pueden llegar a ser del orden de nanoNewtons y ocasionan la flexión sobre la viga en cantiliver provocando su deflexión, la cual es interpretada por un sensor fotodetector de posición proveniente de la parte posterior de la viga en voladizo, como se muestra en la Figura 2.2. El barrido puede realizarse gracias a que la muestra se sostiene sobre una base de piezoeléctricos que conforman el sistema de barrido que permite la movilidad al flexionarse en los tres ejes cartesianos con alta precisión.

Esta técnica puede realizarse en varios modos. Entre los más comunes están: el modo contacto, el modo sin contacto y el modo tapping (contacto intermitente), dependiendo de las características que se deseen estudiar, así como de la instrumentación con la que se cuente, pudiendo no sólo medirse la morfología y topografía, sino también efectos mecánicos, viscoelásticos, fuerzas eléctricas y magnéticas, entre otras características. Una característica importante que puede proporcionar el software de este equipo es la medición de la rugosidad media cuadrática de la superficie, que representa un valor promedio de la altura entre los picos y valles en la muestra. El equipo que se usará en este trabajo es el microscopio de fuerza atómica marca Ambios y el modo de operación será sin contacto.

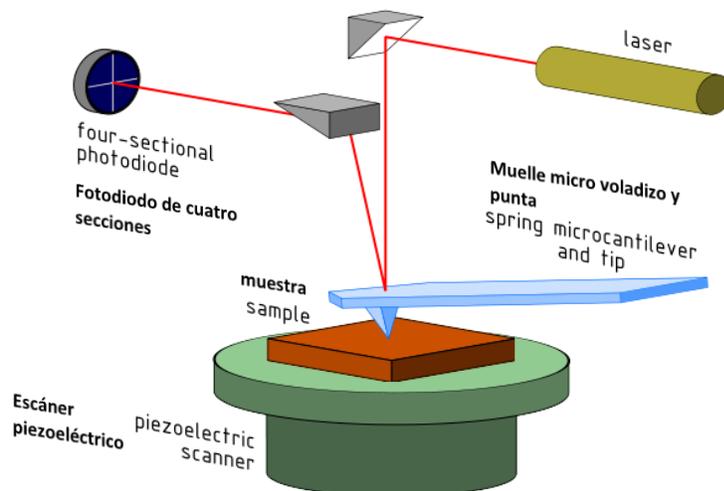


Figura 2. 16 Principio de funcionamiento del microscopio de fuerza atómica.

II.2. Caracterización composicional y estructural

Si se desea conocer o estudiar otras características en las películas delgadas, tales como la composición química y la estructura y fase cristalina, se puede recurrir a las técnicas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS, x-ray photoelectron spectroscopy) y la difracción de rayos X (XRD, x-ray diffraction). Estas técnicas pueden ofrecer información sobre el estado de oxidación, estructura electrónica y estequiometría, así como del tamaño del cristalito y las dimensiones de la celda cristalina.

II.2.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x

Esta técnica era conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis) y consiste en irradiar la muestra con rayos x lo suficientemente energéticos para poder superar la fuerza de enlace que mantiene a los electrones en los orbitales de un átomo, para después, por medio de un detector, analizar estos electrones fotoemitidos. Este proceso se logra gracias a un fenómeno conocido como el efecto fotoeléctrico. Cuando un haz de rayos x, con la energía adecuada, interactúa con los átomos de la muestra puede ocurrir lo siguiente: el fotón proveniente del rayo x incide sobre el átomo provocando la expulsión de un fotoelectrón (Figura 2.3a), un electrón de

un nivel superior de energía cae en el hueco dejado por el fotoelectrón para llenar el orbital (Figura 2.3b) y el exceso de energía de éste puede liberarse en forma de un fotón de rayo x o puede ocurrir la emisión de un electrón Auger (Figura 2.3 c).

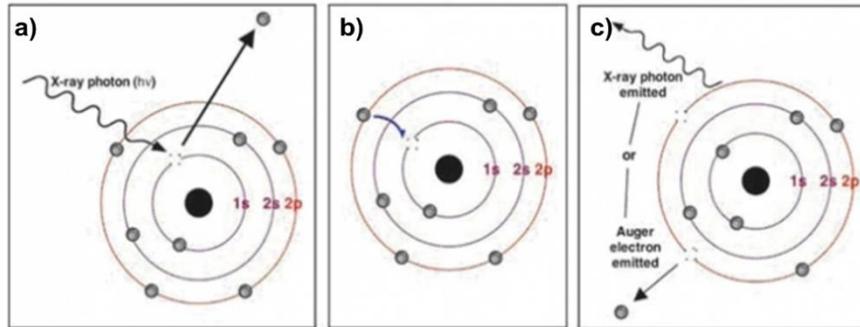


Figura 2.17 Esquema del principio físico de la técnica de XPS: a) rayo x incidente que saca un electrón de su nivel de energía, b) ocupación de dicho nivel por un electrón de menor energía, c) emisión de rayos x o un electrón Auger.

La energía cinética (EC) del electrón foto emitido será igual a la energía del fotón de rayo x ($h\nu$) menos la energía de enlace (EE) y la función de trabajo (Φ_s), que es la energía necesaria para hacer pasar al electrón al vacío. Esto se describe mediante la siguiente ecuación.

$$EC = h\nu - EE - \Phi_s \quad (2.1)$$

Por lo general, los rayos x provienen de un ánodo de aluminio (Al) o manganeso (Mn) con energías provenientes de la capa $K\alpha$ que pueden alcanzar energías de 1486.6 eV y 1253.6 eV, respectivamente. La energía cinética del electrón emitido puede medirse con la ayuda de un espectrómetro y como la función de trabajo se puede considerar con un valor de 4.2 eV, lo único que restaría es conocer la energía de enlace del orbital atómico de donde provino el fotoelectrón. Esta energía es diferente para cada nivel, orbital y suborbital (entre más cerca se encuentre el electrón del núcleo, más fuerte será su energía de enlace), de esta manera se forma un espectro variando la energía del rayo x. Como la energía que mantiene enlazados a los electrones es diferente para cada elemento, porque los elementos poseen distinta carga positiva en su núcleo, cada

elemento tendrá un espectro distinto y puede variar dependiendo de cómo se encuentre enlazado a otro elemento. Esto se debe al desplazamiento químico de los picos del espectro, que hace posible identificar los elementos involucrados (exceptuando al hidrógeno y al helio, ya que estos solo cuentan con 1 y 2 electrones) y cómo se encuentran enlazados entre sí. Además, es posible conocer la cantidad de cada elemento, es decir, su concentración atómica, por medio del cálculo del área limitada debajo de cada pico, lo que permite saber si el elemento que deseamos se encuentra en la cantidad deseada. En pocas palabras, la técnica de XPS permite hacer un análisis químico cualitativo y cuantitativo. El equipo de XPS utilizado en este trabajo es un K-alpha de Thermo Scientific.

II.2.2 Difracción de rayos x

La técnica de difracción de rayos x (XRD, x-ray difracción) tiene como objetivo incidir un haz de rayos x sobre un sólido cristalino, para después analizar los rayos x difractados por dispersión elástica. Esto es posible porque los rayos x tienen longitudes de onda del orden de Angstroms del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de los materiales cristalinos. Cuando la radiación electromagnética, en este caso los rayos x, interactúa con la muestra pueden ocurrir intercambios de energía y cambios de fase con respecto a las características del haz incidente, de la siguiente manera:

- Radiación absorbida. Aquí los rayos x incidentes pierden energía debido a choques inelásticos con los electrones de los átomos, o su energía es absorbida por los electrones del átomo y éstos son foto emitidos, dando lugar a la fluorescencia, por consiguiente, hay un cambio en la longitud de onda.
- Radiación dispersada. En este caso los fotones son desviados sin pérdida de energía o de forma elástica, conservando la misma longitud de onda, pero no necesariamente están en fase con respecto al haz incidente (esto es lo que da lugar a la difracción).
- Radiación transmitida. Una fracción de los rayos x incidentes atraviesan la muestra.

Para que la difracción de los rayos x se produzca, es necesario que la interferencia sea constructiva, es decir, que las ondas dispersadas se encuentren en fase con respecto a la onda incidente. Esto solo ocurre cuando los planos paralelos de la estructura cristalina se encuentran alineados como lo establece la Ley de Bragg (ecuación 2.2).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.2)$$

Ésta puede interpretarse de la siguiente manera: si los rayos x difractados por dos o más planos paralelos separados por una distancia (d_{hkl}), con una diferencia de camino óptico ($2d \sin \theta$), es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda ($n\lambda$), se tendrá un pico constructivo en el patrón de difracción (ver la Figura 2.4). En donde, cuanto más planos paralelos se encuentren alineados a esa distancia, más se contribuye a la intensidad o amplitud del pico de difracción, es decir, se puede observar que el fenómeno de difracción es un caso particular de la radiación dispersada en un medio de interferencias, en este caso los átomos de un sólido cristalino.

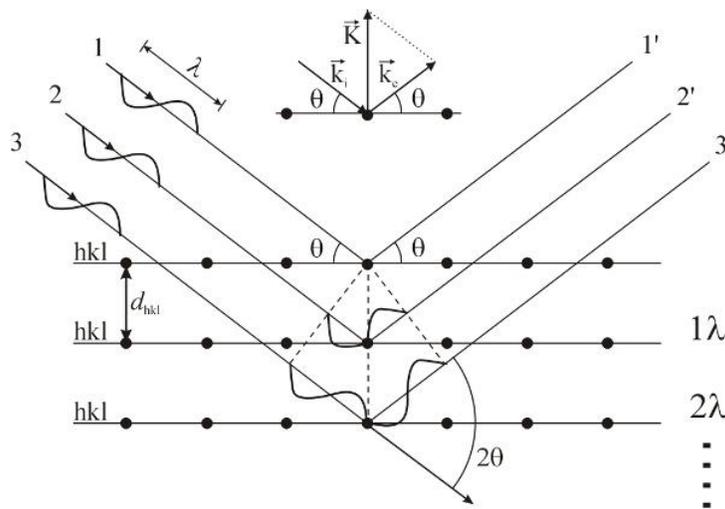


Figura 2. 18 Esquema que muestra la interferencia constructiva explicada por la ley de Bragg.

Con la ayuda de un detector de rayos x se pueden conocer los ángulos a los cuales ocurre esta difracción (en películas delgadas esta ocurre en ángulos muy pequeños, debido al espesor muy delgado, por lo cual se recurre a la técnica

llamada haz rasante). La longitud de onda de los rayos x es conocida y muy precisa, pues generalmente se utilizan rayos provenientes de la radiación CuK α con una longitud de onda de $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$. Con estos datos se puede despejar de la ecuación de la ley de Bragg la distancia interplanar (d_{hkl}), la cual es diferente para cada sistema cristalino, además, dicha distancia está en función de los parámetros de red, por tanto, no solo se puede conocer el sistema cristalino, sino que también se pueden conocer las dimensiones de la celda unitaria. Para la medición de esta propiedad se usará un difractómetro marca Siemens modelo D-5000 en forma de haz rasante, con una variación del ángulo de incidencia entre $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

II.3. Caracterización de propiedades ópticas y eléctricas

Otras características importantes que con frecuencia se desean conocer en las películas delgadas semiconductoras, son sus propiedades opto-eléctricas, puesto que muchas de las aplicaciones se basan principalmente en estas propiedades. La energía de banda prohibida (E_g) y la resistividad eléctrica (ρ), por ejemplo, son algunas de las propiedades más importantes, y en semiconductores puros o intrínsecos, es decir, no dopados, se encuentran fuertemente relacionadas. Para determinar E_g se hace uso de la técnica de espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis); mientras que para determinar la resistencia eléctrica se optará por la técnica de medición por cuatro puntas o conocida también como el método de van der Pauw.

II.3.1 Espectroscopía ultravioleta-visible

En esta técnica, al igual que en la mayoría de las técnicas de espectroscopía, se basa en el estudio de la interacción de la energía electromagnética con la muestra. En este caso, la longitud de onda de los fotones incidentes varía en el intervalo de la luz visible y ultravioleta del espectro electromagnético, es a saber, en el rango de 190 a 800 (350-800 nm de luz visible y 190-350 nm de luz ultravioleta) variando, la energía incidente ($E = h\nu$) desde 0.7 hasta 5 eV. La función principal de esta técnica es medir la absorbancia y/o transmitancia óptica de una muestra sólida o líquida, es decir, la cantidad de luz absorbida y/o transmitida por la muestra. Algunos equipos también permiten medir

la reflexión y la refracción de la luz. Por lo que principalmente se utiliza para medir propiedades ópticas, aunque en esta tesis solo se considerará la absorción de la muestra para determinar E_g . El coeficiente de absorción óptico (α), determina la longitud de onda necesaria, para que un fotón puede ser transmitido o absorbido en un material semiconductor. El valor del coeficiente de absorción α se encuentra relacionado con la energía de banda prohibida E_g mediante la siguiente relación:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.3)$$

En la ecuación (2.3) es importante notar que α no es constante; sino que varía con la energía incidente ($h\nu$), siendo h la constante de Planck (4.135×10^{-15} eV-s), ν la frecuencia del fotón incidente y A una constante de proporcionalidad. El exponente n puede tomar valores de 0.5 y 2, dependiendo si el material es de transición directa o indirecta, respectivamente. En el caso del sulfuro de zinc (ZnS) siendo un material cristalino y con una energía de banda prohibida tipo directa, la ecuación (2.3) quedaría expresada de la siguiente manera:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.4)$$

De la ecuación (2.4), se puede notar que cuando $\alpha = 0$, será justo cuando $h\nu = E_g$. Por esta razón, basta con hacer una gráfica de α^2 vs $h\nu$ (que se obtienen del espectrofotómetro), en donde se observará un rango con un régimen lineal, en el cual si se traza una recta sobre este tramo lineal hasta intersectar con el eje de las abscisas ($h\nu$) se obtiene el valor de E_g . A este método se le conoce como modelo o gráfica de Tauc. El equipo que se utilizará en este trabajo es un Espectrofotómetro UV-Vis, modelo AE-UV1608PC.

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA PARA LA PREPARACIÓN Y REALIZACIÓN DEL DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO

La metodología utilizada en la preparación para el depósito por baño químico se puede dividir en dos procesos principales: La limpieza de los sustratos y la preparación propia del baño químico. El primer proceso consiste en el corte y limpieza de los sustratos de vidrio que servirán para darle soporte a las películas delgadas que crecerán en su superficie. El segundo proceso contempla la preparación de la solución acuosa para el crecimiento del material donde se seleccionan los parámetros del depósito como los reactivos químicos, tiempos de depósito y temperatura del baño, entre otros.

III.1. Preparación de los sustratos

Los sustratos utilizados para el depósito de las películas de ZnS son vidrio (marca Corning) cuyas medidas comerciales son de 25 x 75 mm² de área y espesor de 1.1 mm. Éstos se cortan en dimensiones de 25 x 15 mm² para obtener un área de crecimiento de las muestras suficiente para ser sometidas a manipulación y las pruebas de caracterización. Para que la película depositada tenga una buena adherencia es necesario que los sustratos estén lo más limpio posibles, es decir, libres de cualquier partícula de polvo o de grasa. Esto se logra sumergiendo los sustratos en algunos solventes que cumplen la función de detergentes y desinfectantes como se describe a continuación:

1. Se lavan los sustratos cortados con agua y detergente líquido. Con la ayuda de un hisopo, se talla la superficie, se enjuaga con abundante agua destilada y se seca con aire seco a presión.
2. Se sumergen los sustratos en un recipiente de vidrio con tricloroetileno y se colocan dentro de un limpiador ultrasónico durante 5 minutos. Se enjuagan los sustratos con abundante agua destilada y se secan con aire seco a presión.
3. Luego se sumergen los sustratos en un recipiente con acetona dentro de un limpiador ultrasónico durante 5 minutos, para luego enjuagarlos con abundante agua destilada y secarlos con aire seco a presión.

4. La operación se repite ahora en un recipiente con alcohol isopropílico dentro de un limpiador ultrasónico durante 5 minutos. Se enjuagan con abundante agua destilada y se secan con aire seco a presión.

Después de concluir el proceso de limpieza, los sustratos son colocados en unos portasustratos fabricados de teflón, material inerte que evita alguna reacción química entre éstos y la solución del depósito. Posteriormente, los portasustratos son colocados en un recipiente cristizador de vidrio, como se observa en la Figura 3.1.



Figura 3.1 Montaje de los sustratos en los portasustratos de teflón en el recipiente cristizador de vidrio.

III.2. Selección de las condiciones del depósito

Como se mencionó en el Capítulo I, la técnica del baño químico es muy atractiva por su sencillez, bajo costo y también por la facilidad de poder modificar las condiciones del depósito. Este hecho permite estudiar las posibles variaciones en las propiedades de las películas delgadas, como el espesor, la composición química y la estructura cristalina, en función de parámetros como la temperatura, las concentraciones de los reactivos, el tiempo de depósito y el pH de la solución. Por esta razón se suelen usar métodos analíticos y gráficos que permitan identificar las mejores condiciones del depósito para poder garantizar una buena calidad de las películas.

III.2.1 Reactivos químicos

Los reactivos químicos utilizados en la solución acuosa son: cloruro de zinc (ZnCl_2) como fuente de iones metálicos; nitrato de amonio (NH_4NO_3), como agente complejante; tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), como fuente de iones de azufre e hidróxido de potasio (KOH), como fuente de iones hidroxilos (OH^-) para modular el pH (potencial hidrógeno) de la solución. Como se mencionó anteriormente, se plantea encontrar cambios significativos en algunas de las propiedades del ZnS cuando se emplea o se evita el uso del agente complejante, en este caso el nitrato de amonio, en el depósito. Para obtener las concentraciones de los reactivos químicos que servirán en la formación de la solución acuosa de depósito se utilizaron los diagramas de distribución de especies.

III.2.2 Diagramas de distribución de especies

El diagrama de distribución de especies (DDE) es un método gráfico que parte del estudio de la formación y disociación de los iones complejos en una solución donde el principal solvente es el agua. El papel del DDE en la técnica del baño químico es presentar la variación de las concentraciones o de las fracciones molares de las distintas especies solubles o iones complejos que se pudiesen formar y estar presentes durante el depósito del material, en función del pH de la solución. En general, ayuda a predecir las condiciones óptimas del pH para obtener una mejor calidad en las películas delgadas [80].

En el proceso de elaboración de este diagrama se contemplan las ecuaciones de equilibrio de todas las posibles disociaciones en agua de los distintos reactivos utilizados para posteriormente establecer todas las constantes de equilibrio (K) de estas reacciones [81]. Lo primero es establecer la temperatura del baño (la cual determinará los valores de las constantes de equilibrio) y las concentraciones de los reactivos, ya que estos valores son considerados como datos de entrada. Un programa de computadora desarrollado por P.E. Vargas [82] realiza un balance de materia y un balance de cargas para establecer las fracciones molares del ion de interés en función del pH de la solución. Finalmente, los datos obtenidos se grafican para observar la variación de las concentraciones de las especies.

Con la finalidad de clarificar el proceso mencionado anteriormente, considérese el siguiente sistema: para la formación de un ion complejo simple (ML), en el cual el grupo central (M) solo puede aceptar un ligando (L) de estequiometría 1:1, la reacción de equilibrio se describe de la siguiente manera:



Por lo tanto, la constante de disociación K se establece como:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (3.2)$$

El balance de materia (M_T) para este grupo central (M) es:

$$[M]_T = [M] + [ML] \quad (3.3)$$

De la ecuación (3.2) se despeja [ML] y se sustituye en la ecuación (3.3) para obtener:

$$[M]_T = [M](1 + K[L]) \quad (3.4)$$

En donde las fracciones molares f_0 y f_1 se pueden establecer como:

$$f_0 = \frac{[M]}{[M]_T} \quad (3.5a)$$

$$y \quad f_1 = \frac{[ML]}{[M]_T} \quad (3.5b)$$

Combinando la ecuación (3.4) con la ec. (3.5a) y las ecuaciones (3.2) y (3.4) con la ec. (3.5b) se obtienen las fracciones molares (f_0 y f_1) siguientes:

$$f_0 = \frac{1}{(1+K[L])} \quad [3.6a]$$

$$y \quad f_1 = \frac{K[L]}{(1+K[L])} \quad [3.6b]$$

Obsérvese que:

$$f_0 + f_1 = 1 \quad [3.7]$$

Graficando estas dos fracciones molares en función de la variable pL (pL = -log L) se obtiene el siguiente diagrama (Figura 3.2):

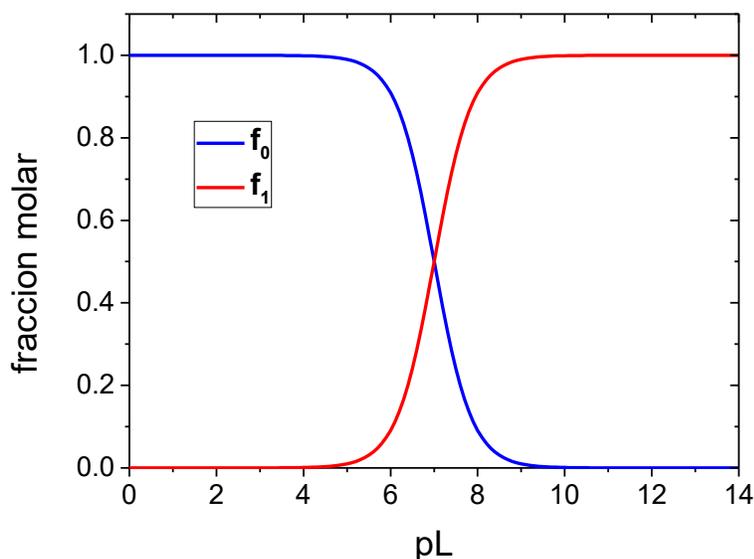
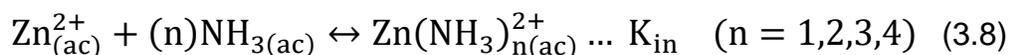


Figura 3.2 Diagrama de distribución de especies del sistema M/L/ML.

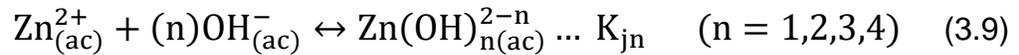
Se puede deducir, de acuerdo con la Fig. 3.2, que al aumentar el valor de pL, disminuye la concentración del producto libre (M) en la solución, cuando (L) disminuye en un orden de 10^{-n} ($0 \leq n \leq 14$), por lo que se verá favorecida la concentración del ion complejo (ML).

Para el caso del ion de zinc (Zn^{2+}), al estar en contacto con el amoníaco (NH_3) y los iones hidroxilos (OH^-) provenientes de la descomposición de los reactivos nitrato de amonio (NH_4NO_3) e hidróxido de potasio (KOH), respectivamente, produce una serie de especies o iones complejos denominados amino-complejos e hidrox-complejos (con estequiometrías de 1:4) a través de las siguientes reacciones:

i) Amino-complejos



ii) Hidrox-complejos



Para estas reacciones se requiere conocer 8 constantes de equilibrio $K_{i1} \dots K_{i4}$ y $K_{j1} \dots K_{j4}$, sin contemplar otras constantes de disociación provenientes en la descomposición de la tiourea, ácido sulfhídrico, ión amonio y la disociación del agua, que hacen un total de 17 constantes de equilibrio. En el trabajo realizado por Oliva y colaboradores [80], se puede conocer con más detalle la estimación de estas constantes y la metodología para la obtención del diagrama de distribución de especies cuando se usan los reactivos mencionados para la obtención de películas delgadas de ZnS , ZnO y $\text{Zn}(\text{OH})_2$. En este trabajo se utilizó dicho programa de cómputo para graficar los diagramas de especies. En la Figura 3.3 se puede observar una pantalla de este programa llamado Chemical Bath.

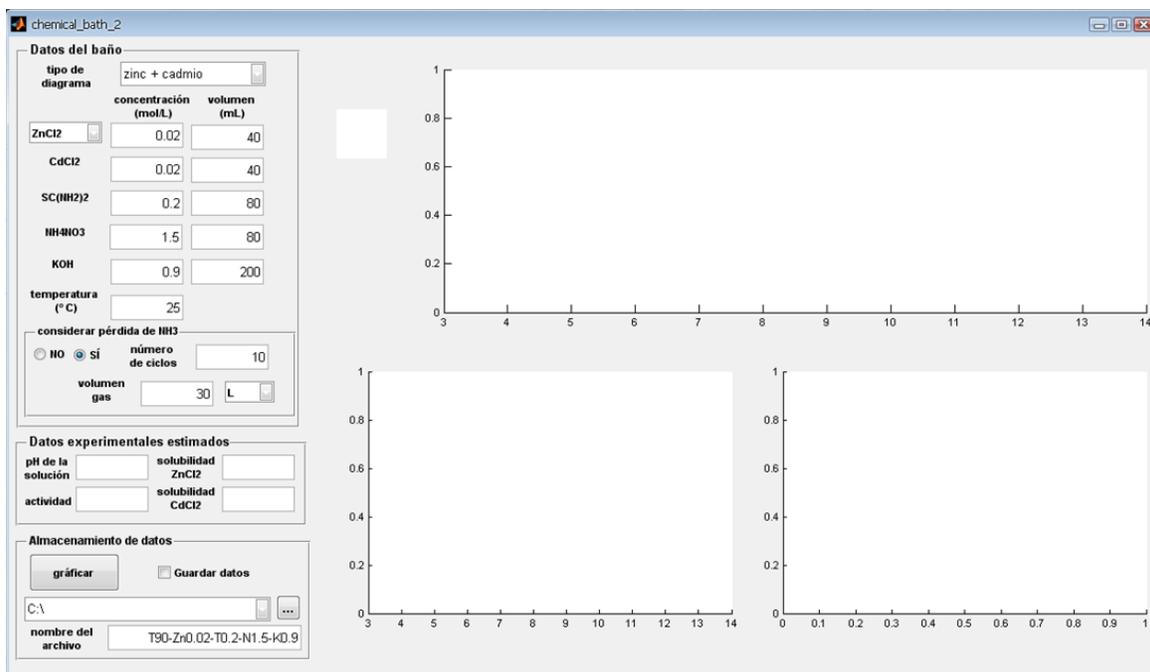


Figura 3.3 Interfaz gráfica de usuario del programa Chemical Bath.

Dicho programa fue elaborado con el software Matlab, en el cual se requiere introducir los siguientes datos de entrada: la molaridad de los reactivos, los volúmenes de dilución y la temperatura del depósito. El programa entrega dos gráficas, una es el diagrama de distribución de especies y la otra es la curva de solubilidad ambas como función del valor del pH que tendrá la solución acuosa.

Este programa es muy útil ya que permite modificar el baño de acuerdo con el pH de interés.

Utilizando este programa se planteó, primeramente, obtener el diagrama de especies con el uso del agente complejante a una temperatura de 60°C (Figura 3.4).

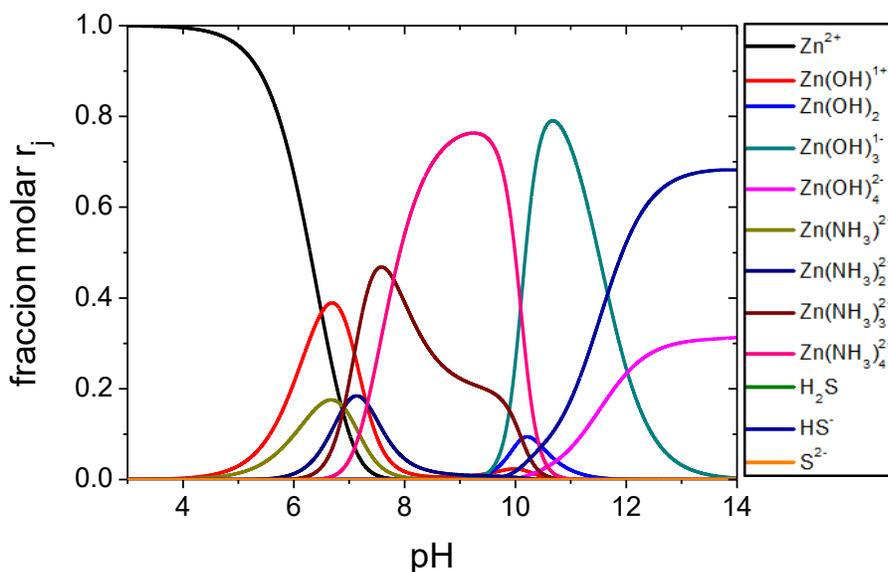


Figura 3.4 Diagrama de distribución de especies para el depósito de ZnS con agente complejante, correspondiente a las concentraciones de: $ZnCl_2$ (0.02 M), $SC(NH_2)_2$ (0.6 M), NH_4NO_3 (0.85 M), KOH (0.5, 0.75, 1.5 M) y una temperatura de 60°C.

Como se puede observar en el diagrama de distribución de especies de la Figura 3.4, la concentración de zinc libre (Zn^{2+}) se puede obtener en una zona de pH menor a 8, mientras que la única especie con sulfuro que puede apreciar en el diagrama es el anión hidrógeno sulfuro (HS^-), el cual se puede obtener con un pH mayor a 10. Este hecho obliga a que la solución de depósito debe de tener un pH mayor a 10 por lo que las concentraciones de los reactivos deben ser las siguientes: cloruro de zinc 0.02 M en 80 mL de agua (0.0016 mol), nitrato de amonio 0.85 M en 80 mL (0.068 mol), tiourea 0.6 M en 80 mL (0.048 mol). El KOH es el regulador de pH en la solución, ya que no modifica las concentraciones y únicamente desfasa el valor de pH de la solución. Mientras más alta sea la

concentración de KOH, más alto será el valor de pH de la solución [80]. Por lo que para observar una variación en las propiedades de las películas de ZnS se utilizaron tres concentraciones: 0.5 M, 0.75 M y 1.5 M en 200 mL (0.1, 0.15 y 0.3 mol) para obtener un pH mayor de 11 y de esta manera también obtener tres valores de pH: 11.5, 12 y 12.5 (representados con tres líneas discontinuas en color rojo en el diagrama de la Figura 3.5).

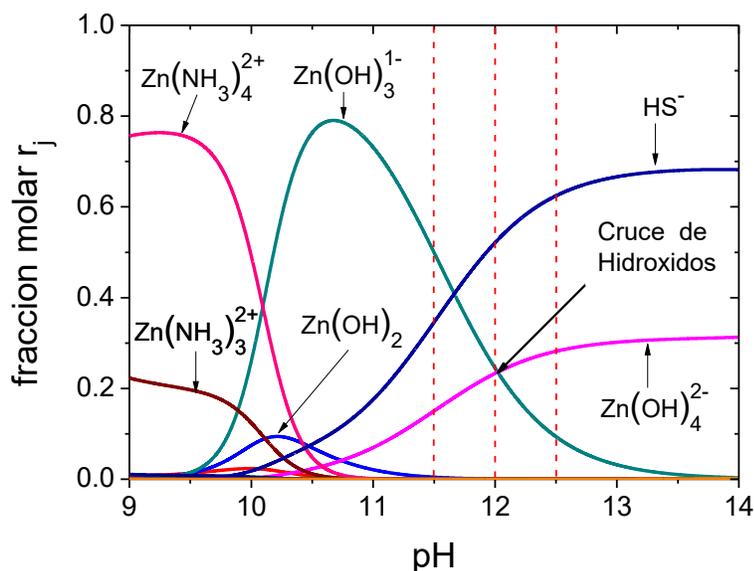
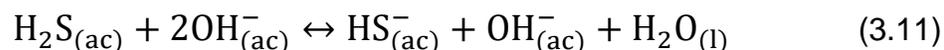
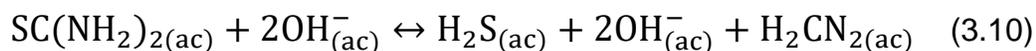


Figura 3.5 Diagrama de distribución de especies que ilustra los tres valores de pH (11.5, 12, 12.5) y el cruce de hidróxidos (pH=12) de acuerdo con las concentraciones descritas en la Figura 3.4.

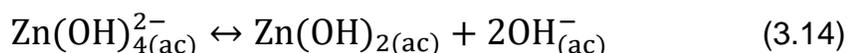
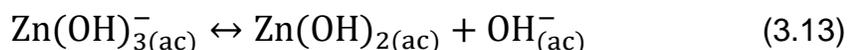
La importancia de estos valores de pH (11.5, 12 y 12.5) radica en que se encuentran justo antes, en, y después de una zona importante conocida como “el cruce de hidróxidos”, ya antes estudiada en trabajos anteriores [82]. En el cual se ha logrado conseguir películas delgadas con una mejor calidad óptica, estequiométrica y morfológica.

Al poner atención en este cruce, se puede notar que hay una alta probabilidad de encontrar tres especies en este punto del pH (pH=12): dos de ellas son hidrox-complejos de zinc ($Zn(OH)_3^-$ y $Zn(OH)_4^{2-}$) y la tercera es el ión hidrógeno sulfuro (HS^-). La posible presencia del ion HS^- se atribuye a la suficiente

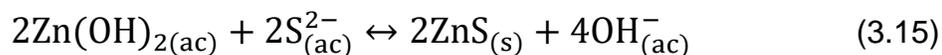
cantidad de iones hidroxilos (OH^-) aportados por el hidróxido de potasio cuya presencia favorece la descomposición de la tiourea, como lo establecen las siguientes reacciones.



También se puede observar que, aunque se incremente la concentración de iones hidroxilos hasta un valor de pH mayor a 12.5, la concentración de aniones HS^- no incrementará, sino que se mantendrá constante, pues se tiene una saturación del reactivo fuente. Por otro lado, se espera que exista la probabilidad de obtener también algunos iones hidroxilos por medio del desacomplejamiento de las especies tri y tetra hidroxiladas de zinc con el fin de evitar un decaimiento acelerado en el pH de la solución por el consumo de éstos en la disociación de la tiourea. También se espera obtener como resultado hidróxido de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), especie que es necesaria para que el mecanismo de crecimiento por cúmulos de hidróxidos [83] se lleve a cabo, tal como se plantea en las siguientes reacciones:



Dadas estas condiciones, se tiene que la relación entre la concentración del ion sulfuro hidrógeno (HS^-) con respecto a cualquiera de estos dos iones hidroxilados de zinc, en este punto, es $R=2$. Esta relación es crucial para garantizar una buena calidad en las propiedades de las películas, como, por ejemplo: un mayor espesor, una buena cristalinidad y un alto valor de la energía de banda prohibida, tal como lo describe el trabajo realizado por González-Chan y Oliva [84]. Posiblemente esto se deba a que el ion de azufre (S^{2-}) se encuentre en relación estequiométrica con ambas especies de hidróxido de zinc para producir el sulfuro de zinc (ZnS), como se explica en la siguiente ecuación:



De acuerdo con la ecuación (3.15) se puede observar que este mecanismo sólo puede llevarse a cabo en un medio alcalino, donde las concentraciones de los amino-complejos de zinc son demasiado bajas, como consecuencia, el mecanismo de depósito ión por ión puede ser descartado ya que para que se lleve a cabo se requiere la presencia de la especie $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ [83]. Este hecho marca la pauta para investigar si es necesario el uso del nitrato de amonio dado que pudiese estar contribuyendo o, en su defecto limitando, el mecanismo de depósito planteado para estas condiciones de pH alcalino ($\text{pH} > 11$).

Por esta razón, se planteó seguidamente, obtener el diagrama de especies sin el uso de este reactivo como agente complejante, con las mismas concentraciones y temperatura. El diagrama obtenido es el que se ilustra en la Figura 3.6.

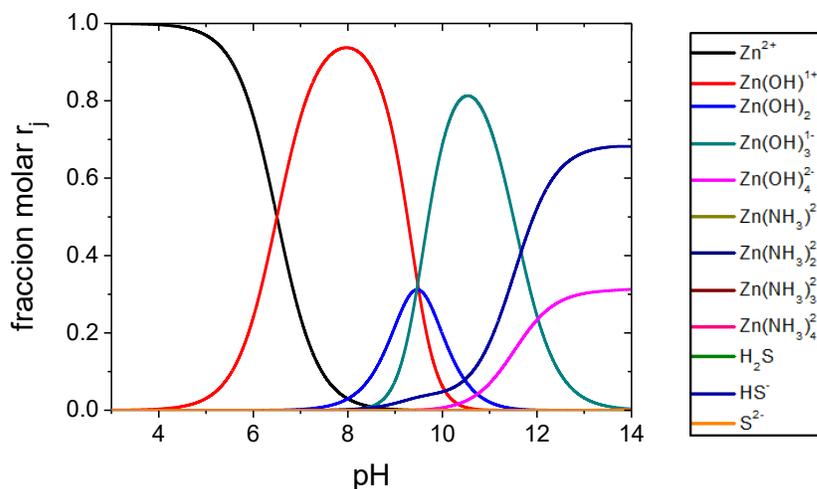


Figura 3.6 Diagrama de distribución de especies para el depósito de ZnS sin el agente complejante, correspondiente a las concentraciones de ZnCl_2 (0.02 M), $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (0.6 M), KOH (0.07, 0.25, 0.85 M) y una temperatura de 60°C .

De la Figura 3.6, se puede notar que nuevamente la especie de zinc libre se encuentra en un pH menor de 8; mientras que el ión HS^- se encuentra en un pH superior a 10. No obstante que la concentración de la especie de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})^+$)

incrementó de manera considerable, puede obtenerse ahora en un pH entre 5 y 10. Pero en la zona de pH mayor de 11, no se aprecia algún cambio considerable al remover el reactivo nitrato de amonio. Nuevamente el cruce de hidróxidos se encuentra en un valor de pH = 12, y la relación entre las fracciones molares es la misma ($R = 2$), puesto que tampoco se ha modificado la concentración de la tiourea. Por tal motivo, se propuso trabajar en las tres zonas de pH anteriormente descritas, eligiendo valores de pH antes (pH=11.5), durante (pH=12), y después (pH=12.5) del cruce de dichos iones, manteniendo las mismas concentraciones de $ZnCl_2$ y tiourea y variando la concentración del KOH en 0.07 M, 0.25 M y 0.85 M para un mismo volumen de 200 mL. Puesto que al eliminar el NH_4NO_3 el volumen total de la solución se vería afectado, se introdujeron 80 mL de agua destilada para conservarlo.

III.2.3 Condiciones de depósito y concentración de los reactivos

Se realizaron 6 depósitos, tres con el uso del agente complejante (C), y tres sin el uso de éste (SC). Los tres valores de pH (11.5, 12 y 12.5) antes descritos fueron utilizados para obtener las muestras de ZnS. Para fines prácticos, de ahora en adelante en este trabajo se utilizará la nomenclatura que se presenta en la Tabla III.1 para fácil identificación de las muestras, donde también se presentan las concentraciones propuestas de los reactivos.

Tabla III. 2 Nomenclatura utilizada para identificar los depósitos y sus concentraciones

Condición	Reactivos	pH = 11.5		pH = 12		pH = 12.5	
Con nitrato de amonio	$ZnCl_2$	0.02	11.5 C	0.02	12 C	0.02	12.5 C
	$SC(NH_2)_2$	0.6		0.6		0.6	
	NH_4NO_3	0.85		0.85		0.85	
	KOH	0.5		0.75		1.5	
Sin nitrato de amonio	$ZnCl_2$	0.02	11.5 S	0.02	12 S	0.02	12.5 S
	$SC(NH_2)_2$	0.6		0.6		0.6	
	KOH	0.07		0.25		0.85	

III.2.4 Tiempo de depósito

Se sabe que el crecimiento de la película a depositar está en función del tiempo de depósito, el cual como se ha estudiado de forma experimental, se puede dividir en tres partes. La primera parte del tiempo de depósito es conocida como zona de inducción, en el cual aún no se tiene crecimiento del material. Posteriormente, comienza un crecimiento casi lineal (zona de crecimiento) hasta llegar a una tercera zona, conocida como zona de saturación, donde ya no se aprecia un incremento en el espesor de la película. Basado en trabajos anteriores [86], se puede estimar el tiempo de depósito, dadas las condiciones descritas en la Tabla III.1 de aproximadamente 6 horas y un tiempo de inducción de 100 minutos. Con la finalidad de estudiar el crecimiento del material de forma progresiva, se planteó obtener varias muestras, para ir retirando cada una de éstas después de cierto tiempo, tratando de abarcar todo el tiempo de depósito. Como el recipiente cristizador puede llevar un máximo de 5 porta-muestras, se convino en que la primera muestra sería retirada a los 100 minutos, posteriormente, las muestras restantes se irían retirando cada 60 minutos, cubriendo un tiempo total de depósito de 340 minutos.

III.3. Pasos en la realización del depósito

Una vez obtenidas las condiciones de depósito: los reactivos, sus concentraciones, la temperatura y el tiempo de depósito, se procede a la preparación de la solución precursora en donde serán sumergidos los sustratos. Esta solución consiste en hacer una mezcla con los reactivos, anteriormente mencionados, en el orden siguiente: $ZnCl_2$, KOH , y NH_4NO_3 .

Para el caso de los depósitos sin el agente complejante (NH_4NO_3) sólo se verterán 80 mL de agua destilada en la solución, con el fin de conservar el volumen total (440 mL). Mientras los reactivos son agregados, la solución comienza a calentarse sobre una placa calefactora, como se observa en la Figura 3.7. Esta placa cuenta con un agitador magnético, es decir, una serie de electroimanes en su interior, dispuestos de forma circular, para crear un campo magnético rotatorio, el cual, provoca el giro de una barra magnética cubierta de Teflón, que se encuentra

dentro del recipiente cristalizador. Esta agitación asegura que las partículas no precipiten en el fondo del recipiente, sino que, se encuentren siempre en suspensión y cerca de los sustratos. Además, también ayuda a que la temperatura y la concentración se uniformicen en toda la mezcla.

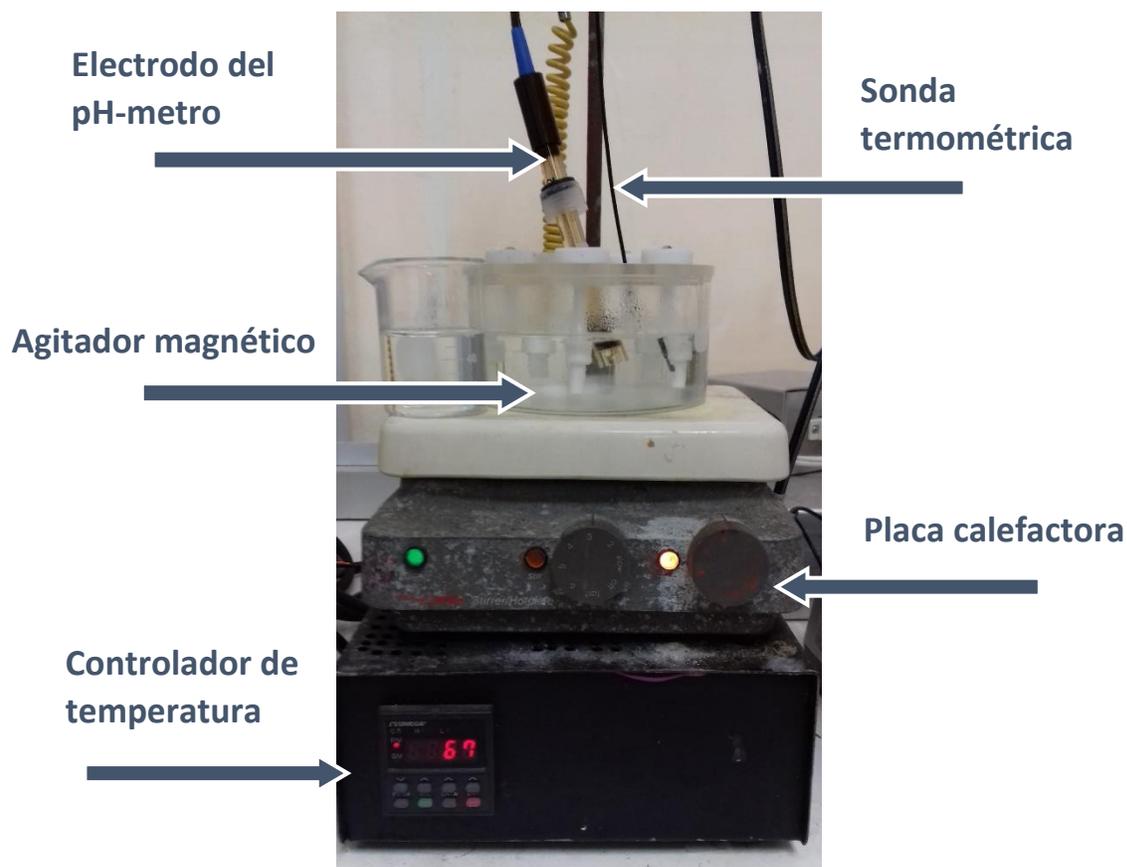


Figura 3.7 Sistema para el depósito por baño químico.

Con la ayuda de un controlador, se puede regular la temperatura por medio de un termopar sumergido en la solución (Ver Figura 3.7). La temperatura incrementará de forma progresiva hasta alcanzar el valor límite (60°C, temperatura del baño), previamente fijada en el controlador y se mantendrá constante durante todo el depósito. Una vez alcanzada la temperatura se agrega la tiourea. Este hecho marca el inicio del depósito, a partir del cual, pasados 10 min, se debe tomar la primera lectura del pH. Posteriormente, la lectura del pH se tomará cada vez que sea retirada una muestra. La medición del pH se realiza con la ayuda de un pH-metro Oakton pH700, por medio de un electrodo sumergido en la solución (Ver

Figura 3.7). Cabe señalar que el pH-metro siempre es calibrado antes de realizar cada depósito.

Como se ha mencionado, la primera muestra se retira en los primeros 100 minutos (tiempo de inducción). En este tiempo toman lugar distintas reacciones químicas de los reactivos. La segunda muestra se retira a los 160 min, la tercera a los 220 min, la cuarta a los 280 min y la quinta a los 340 min. Al retirar cada muestra es necesario aplicarle un proceso de limpieza, con el fin de remover el material que no se encuentra adherido en el sustrato y cualquier partícula superficial. Adicionalmente se retira el material depositado en la cara posterior para tener solo una cara depositada del material. Este proceso se realiza siguiendo los siguientes pasos:

- a) Colocar la muestra en un recipiente con agua destilada y poner este mismo dentro de un baño ultrasónico durante 30 segundos.
- b) Con ácido clorhídrico al 10%, y con la ayuda de un hisopo, remover la película depositada de la cara posterior del sustrato, con el fin de preparar la muestra para la medición óptica para una sola cara depositada.

Se deja secar la película a temperatura ambiente en un recipiente cerrado, para evitar posibles contaminantes.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

IV.1. Diagramas de distribución de especies y el comportamiento del pH

En la Figura 4.1 se muestran los diagramas de distribución de especies (DDEs) de los 6 depósitos realizados de acuerdo con la nomenclatura y las concentraciones descritas en la Tabla III.1. En la Figura 4.1 se incluye también el rango de pH (zona sombreada) medido en la solución durante la realización de cada depósito.

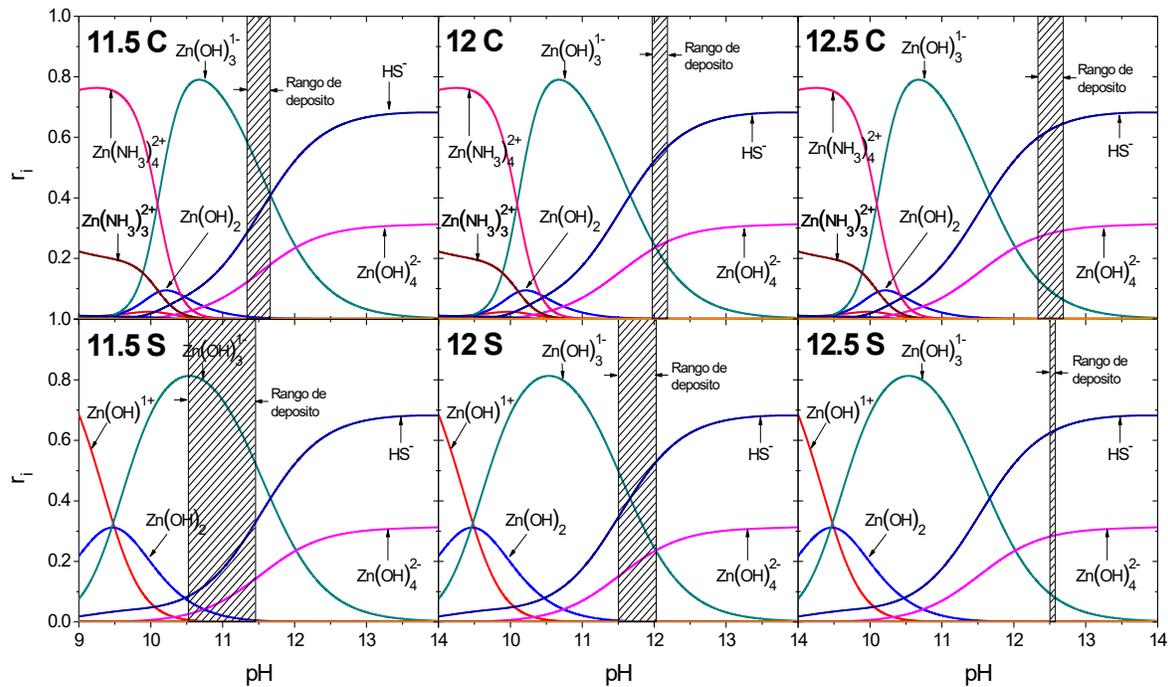


Figura 4.1 Diagramas de distribución de especies (DDEs) con el rango de pH obtenido de forma experimental correspondientes a las condiciones de depósito descritas en la Tabla III.1.

De acuerdo con los DDEs de la Figura 4.1, se puede observar que el valor de pH medido fue similar al valor deseado según la Tabla III.1 cuando no se utiliza el agente complejante (muestras tipo S) en la solución; sin embargo, el rango de pH en los depósitos usando el agente complejante (depósitos tipo C) mostró poca variación. La menor variación se dio en la zona del cruce de los iones hidróxidos

(pH=12); mientras que el cambio de pH en los depósitos sin agente complejante (depósitos tipo S) se redujeron con el incremento. Se puede observar que la variación de pH es cada vez menor, de modo que el depósito 12.5 S fue el que obtuvo una variación de pH menor. Una condición favorable para el crecimiento por cúmulos de hidróxidos es la poca o nula variación del pH de la solución durante el tiempo de crecimiento, lo cual es observable en algunos de los depósitos realizados. Con la finalidad de observar específicamente el comportamiento del pH durante el depósito, se graficó el valor del pH medido al extraer cada muestra como función del tiempo de depósito (ver Figura 4.2).

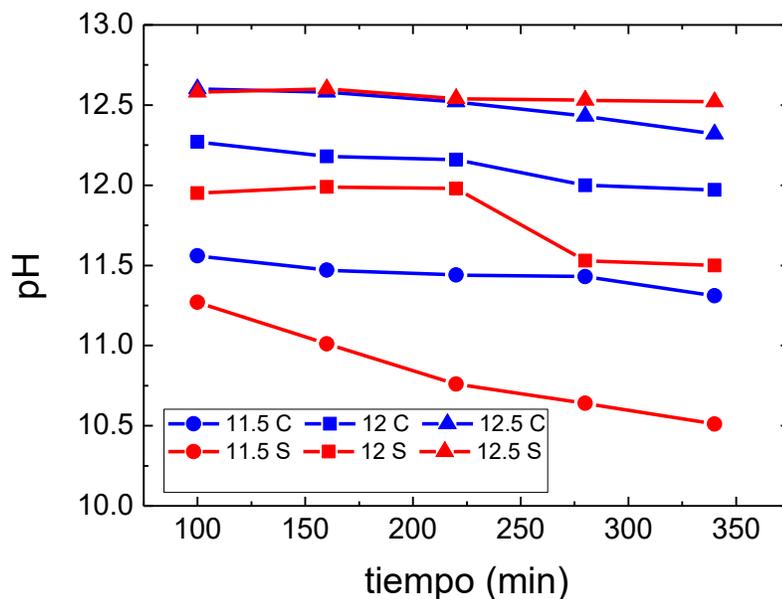


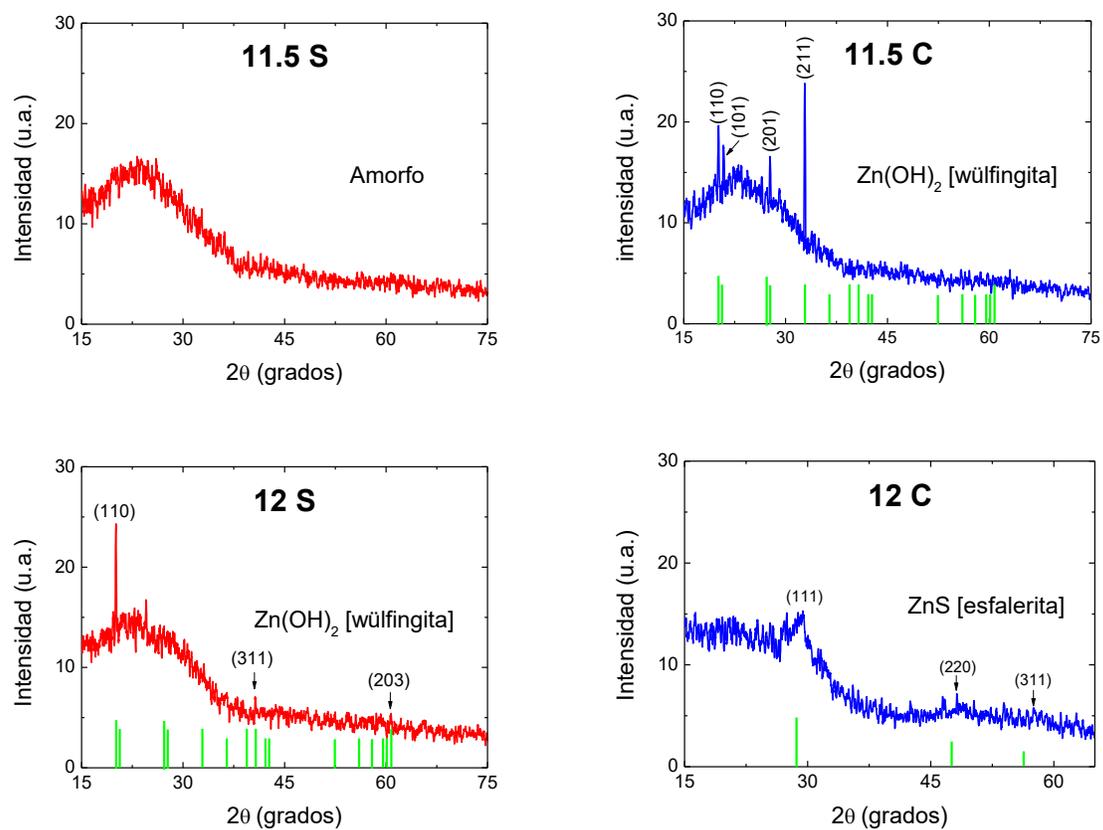
Figura 4.2 Valores medidos de pH como función del tiempo para los distintos depósitos realizados.

Analizando los datos de la Figura 4.2 se puede afirmar que los depósitos con agente complejante tuvieron un comportamiento más estable del pH en comparación con los depósitos sin agente complejante. Sin embargo, el comportamiento del pH de los depósitos sin agente complejante fue mejorando en estabilidad conforme aumenta la alcalinidad de la solución, de modo que el depósito 12.5 S fue el que mostró el comportamiento de pH más estable durante el tiempo de depósito. Este comportamiento puede ser debido a la falta de una

solución reguladora del pH como el complejante nitrato de amonio, lo que incrementa el consumo de iones OH^- , produciendo una disminución del pH en la solución.

IV.2. Propiedades estructurales

En la Figura 4.3 se presentan los difractogramas obtenidos por medio de difracción de rayos x (XRD) para las muestras de mayor tiempo de depósito (340 min) de cada baño realizado.



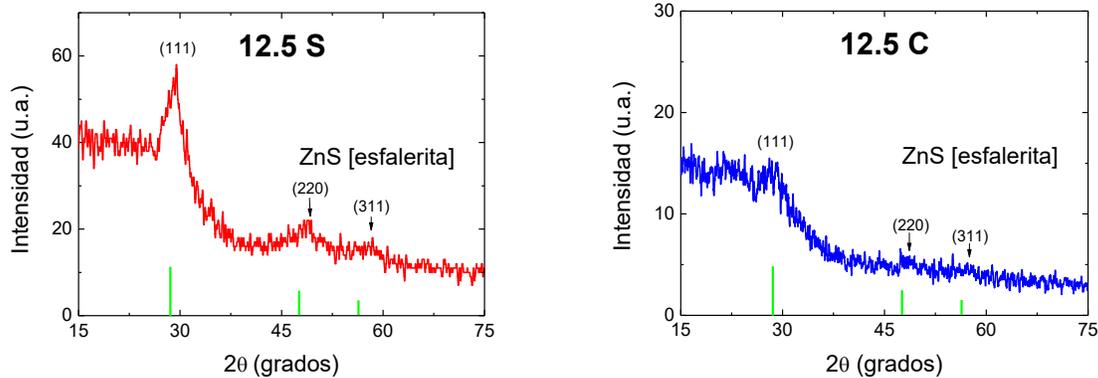


Figura 4.3 Difractogramas obtenidos por XRD para las muestras de mayor tiempo de depósito (340 min) de cada depósito.

Comparando los difractogramas de la Figura 4.3 se observa que el depósito 11.5 S no mostró tener alguna fase cristalina, tan sólo se observa una fase amorfa perteneciente al material del sustrato de vidrio (dióxido de silicio, SiO_2). No obstante, el depósito 12 S presentó algunos picos que coinciden con el patrón de difracción del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ en estructura de wülfingita [87]. Esta estructura también se obtuvo en el depósito 11.5 C, pero con un poco más de coincidencia con los picos de referencia.

Por otra parte, los depósitos 12.5 S, 12 C y 12.5 C presentaron una estructura de ZnS en forma de esfalerita [88]. Comparando los tres resultados, se puede apreciar una mayor intensidad en los picos de difracción del depósito 12.5 S; diferente a los otros dos depósitos, quienes muestran tres orientaciones preferenciales (111), (220), (311), lo que significa que las celdas de los granos de estos depósitos (12 C y 12.5 C) tienen distintas orientaciones. De manera similar, se observa un ligero desfaseamiento en los picos de difracción de estas tres estructuras con respecto al pico de referencia ($2\theta=28.58^\circ$), siendo que el pico principal (111) del depósito 12.5 S se encontró en $2\theta=29.4^\circ$, del depósito 12 C en $2\theta=29.31^\circ$ y del depósito 12.5 C en $2\theta=29.06^\circ$, lo cual indica que se tiene un desalineamiento en estos planos debido a defectos en la estructura durante el crecimiento. Estos defectos pueden deberse a dislocaciones de la red, vacancias

o átomos intersticiales. En el trabajo realizado por Gümüs et al., [89] se midieron las características cristalinas basadas en este pico principal (111) y se comprobó que un valor de 2θ más alto corresponde a una menor distancia interplanar, eventualmente, con constante de red menor, tamaño de cristalito menor y, por ende, menor densidad de dislocaciones y menor estrés en la red. Dichos autores afirman que puede deberse al aumento de pH, lo que provoca un proceso de recristalización pasiva en las películas delgadas policristalinas, puesto que se beneficia al movimiento de los átomos metálicos intersticiales, siendo que éstos se mueven desde el interior de los cristalitos hasta los límites del grano, en donde son disipados, y por ello se reduce la imperfección de la red.

IV.3. Propiedades estequiométricas

En la Figura 4.4 se presentan los espectros de energía de los fotoelectrones emitidos (XPS) correspondientes al Zn, S y O elemental obtenidos para la muestra con mayor tiempo de depósito de cada depósito realizado de acuerdo con la Tabla III.1.

De acuerdo con los espectros de la Figura 4.4, para el depósito 11.5 S se observa una baja intensidad del elemento Zn. En cuanto al S, no se encontró ningún pico, y puesto que, la intensidad de estos picos está relacionada con la concentración de los elementos presentes, se puede afirmar que en esta muestra se tiene muy poca cantidad de Zn y nada de S. Sin embargo, se obtuvo una gran cantidad de oxígeno, el cual se encuentra enlazado principalmente con el ion OH^- (532.1 - 532.4 eV), con el Zn-O (530.8 - 531.4 eV) y con otros óxidos metálicos (~530 eV).

Por otro lado, los depósitos restantes presentaron enlaces de Zn-S, ya que los picos de Zn (orbital $2p_{3/2}$) se encuentran entre los valores de 1021.7 a 1022.2 eV y para la energía de enlace del S (orbital $2p_{3/2}$) entre 161.7 y 162.2 eV de acuerdo con los valores reportados [90-92].

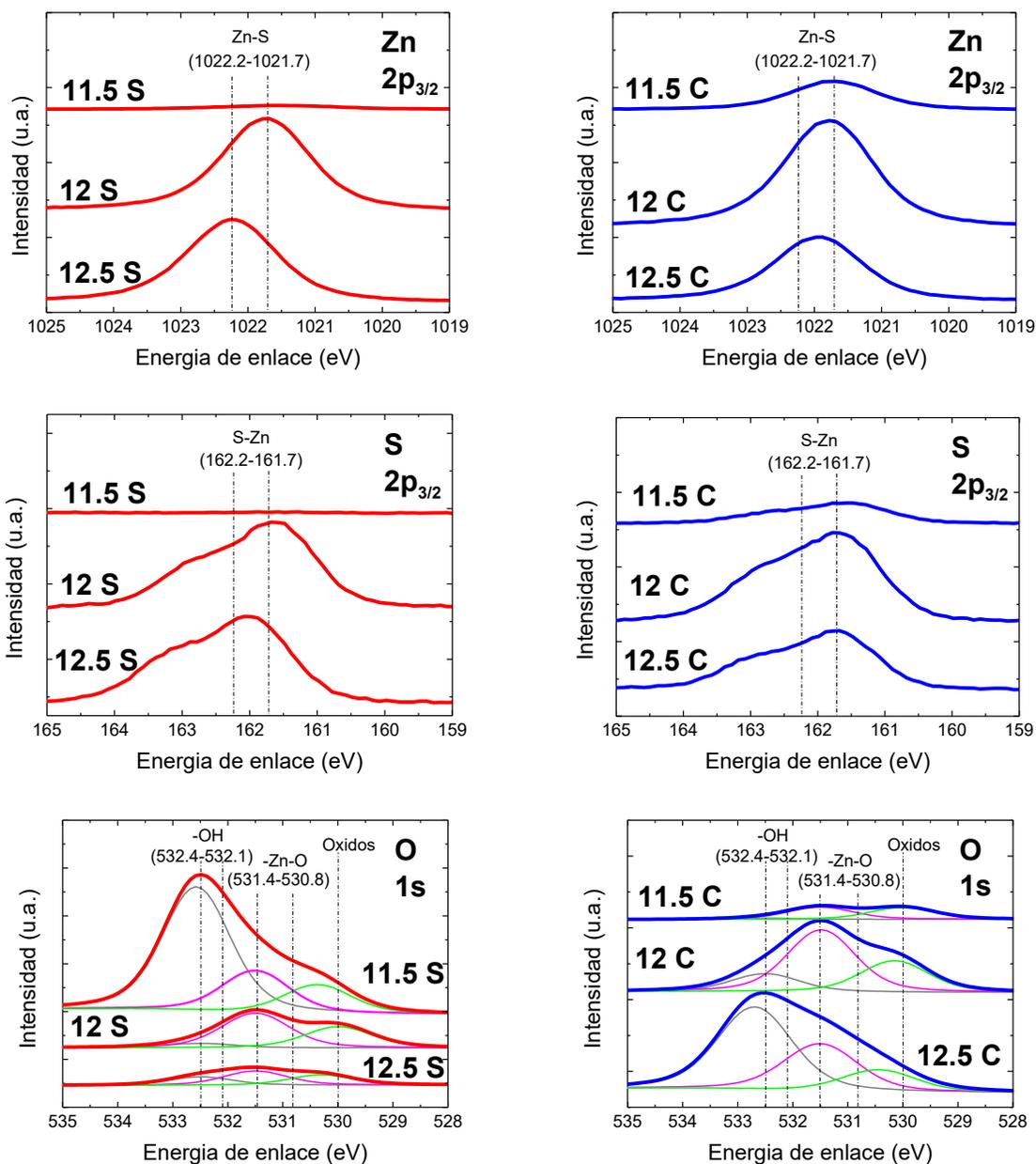


Figura 4.4 Espectros XPS obtenidos para la muestra de mayor tiempo de depósito (340 min) de cada depósito realizado.

Cabe señalar que en el depósito 12.5 S la energía de enlace del Zn fue de 1022.2 eV; mientras que en los otros depósitos éste se encontró muy cercano al límite inferior (de 1021.7 a 1021.8 eV). De manera similar, la energía de enlace del S en este depósito fue de 162.1 eV, diferente a los otros depósitos, el cual se encontraron entre 161.7 y 161.8 eV. Esto indica que el Zn y el S se encuentran

fuertemente enlazados en el depósito 12.5 S. También se encontró en estos depósitos la presencia del oxígeno enlazado en forma de OH^- , Zn-O y óxidos metálicos. Liudmila V. Makhova et al., [90], afirman que las especies contaminantes de OH^- en la superficie y los componentes de Zn-O resultan difíciles de evitar, dadas las condiciones de esta técnica (CBD) en solución acuosa y que éstas se presentan en mayor medida en soluciones con pH neutros y básicos en comparación con las soluciones ácidas.

La medición por XPS permitió medir de forma cuantitativa la concentración de los elementos presentes en la película formada, así como sus enlaces. Los resultados de los valores de concentración elemental (atómica) para cada muestra de mayor tiempo de depósito en cada baño realizado, se presentan en la Figura 4.5.

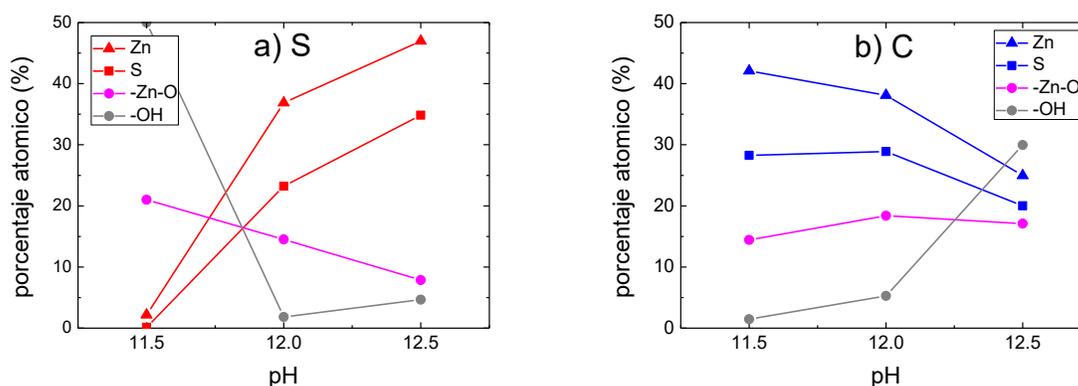


Figura 4.5 Gráficas de concentración atómica vs pH para los depósitos a) sin complejante (S) y b) con complejante (C).

De la Figura 4.5 se pueden notar algunas características importantes: i) en ambos casos se tiene que la concentración de Zn fue mayor que la concentración de S, el cual es atribuible a que parte del Zn se encuentra enlazado con el oxígeno de alguna forma (óxido o hidróxido); ii) en los depósitos sin agente complejante los porcentajes de Zn y S se incrementan cuando se aumenta el pH de la solución y de forma inversa en los depósitos con el agente complejante, y iii) en los depósitos sin agente complejante las concentraciones de los contaminantes de OH^- y Zn-O disminuyen con el aumento del pH. Contrario a esto, en los depósitos con

complejante, Gonzalez-Panzo et al. [82] observaron en sus depósitos que el Zn y el S disminuyen. Ellos lo atribuyeron a un exceso de amonio en la solución y predijeron que una disminución de este reactivo o un aumento de la concentración del KOH para aumentar el pH de la solución, podría disminuir la presencia de $Zn(OH)_2$ y ZnO de tal manera que aumente la cantidad de Zn y de S depositados.

En el capítulo 3 se explicó que, de acuerdo con las condiciones establecidas para el baño, el depósito tiene lugar en una zona donde el amoníaco (NH_3) no acompleja a los iones de zinc (Zn^{2+}); por ello, no desempeña un rol como agente complejante. No obstante, se puede observar que éste actúa como una sustancia reguladora del pH (búfer). Sin embargo, a pesar de contribuir con el pH, éste limita el depósito de ZnS conforme aumenta el pH de la solución. Así, podría decirse que existen dos limitantes principales que pueden afectar el depósito del ZnS. La primera es: la falta de iones de azufre, lo cual puede deberse por tener un pH muy bajo, pues ello limita la descomposición de la tiourea en bisulfuro, o al tener una especie que también consume los iones OH^- . La segunda puede ser por un déficit de iones de zinc, lo cual se debe a una baja producción de especies complejas de zinc o a la alta precipitación de éstas, impidiendo la posibilidad de que haya un intercambio con el bisulfuro. Se intuye que posiblemente esté ocurriendo alguno de estos dos casos, o una combinación de ambos, es decir, se sabe que el ión amonio (NH_4^+) requiere de iones OH^- para la formación del amoníaco, un proceso similar a la hidrólisis de la tiourea (esto explica también por qué fue necesario agregar más hidróxido de potasio en los baños con nitrato de amonio). En cuanto a limitar la liberación del zinc, posiblemente se deba a que el amoníaco (un gas altamente volátil), se esté fugando y como consecuencia se libere una gran cantidad de iones H^+ que precipiten a las especies complejas de zinc en $Zn(OH)_2$ y ZnO. Al no encontrar alguna investigación que confirmara este hecho, sólo quedaría notar que en la mayoría de los trabajos en donde se utiliza el amoníaco, generalmente en medios básicos, se tiene siempre una considerable cantidad de estos compuestos. De ser así, se podría explicar porque en los baños que incluyen el nitrato de amonio se obtiene un mejor equilibrio de pH en un punto intermedio.

En cuanto a los depósitos en donde no se incluye el nitrato de amonio, se observó un comportamiento muy inestable en el sistema, el cual se va estabilizando conforme aumenta la concentración del KOH, hasta alcanzar un punto de equilibrio. A pesar de no contener el amoniaco, con el cual fue realizado el análisis fisicoquímico anterior, los resultados obtenidos parecen obedecer más al diagrama de especies, es decir, al aumentar el porcentaje iónico del bisulfuro y la especie tetra-hidroxilada de zinc, también se ve favorecida la concentración atómica del azufre y del zinc en la película depositada, sumando a esto una reducción de las especies de oxígeno. En algunos casos se prefiere que la concentración de estas especies esté más controlada, sobre todo para su aplicación en celdas solares, en donde se utilizan como materiales de capa ventana (filtros) ya que el $Zn(OH)_2$ disminuye la energía de banda prohibida y aumenta la absorbancia de las películas lo que provoca una disminución de la transmitancia del material.

IV.4. Propiedades morfológicas

En la Figura 4.6 se muestran las imágenes obtenidas por medio de microscopia de alta resolución (FE-SEM) con una magnificación de 10 000x para las muestras de cada baño con mayor tiempo de depósito.

Considerando la Figura 4.6 se puede confirmar que en el depósito 11.5 S se tiene muy poco material en la superficie, con algunas partículas que contienen OH^- y ZnO en forma de nanoflores, tal y como se determinó en los análisis estequiométricos de XPS. Por otro lado, en las muestras de los depósitos 12 S y 12.5 C se obtuvieron cúmulos de material depositado, aunque muy disgregado, que son principalmente ZnS. Las muestras de los depósitos 12.5 S, 12 C y 12.5 C mostraron mayor cantidad de material depositado con mayor aglomeración y con una forma y tamaño de grano definido.

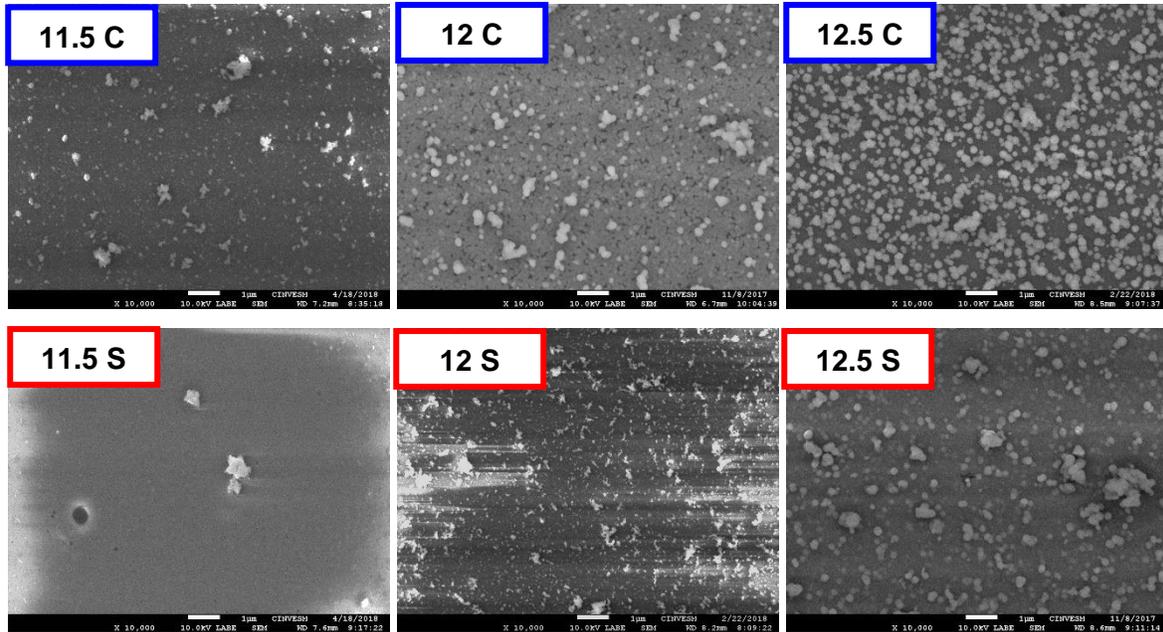


Figura 4. 6 Imágenes FE-SEM para las muestras con mayor tiempo de depósito (340 min) de cada depósito realizado.

Al realizar una comparación entre ellos, se observa que los depósitos 12.5 S y 12 C presentan una superficie más densa, con mayor cobertura y buena adhesión al sustrato; mientras que el depósito 12.5 C tiene mayor cantidad de agregados con granos dispersos, lo que evita que se produzca una coalescencia como en los otros dos depósitos. En general la película de 12.5 S fue la que presentó mejor homogeneidad en la superficie.

Los estudios de SEM confirmaron también la presencia de las morfologías mencionadas en las muestras de 11.5 C, así como nanoestructuras en el depósito 11.5 S como se observa en la Figura 4.7.

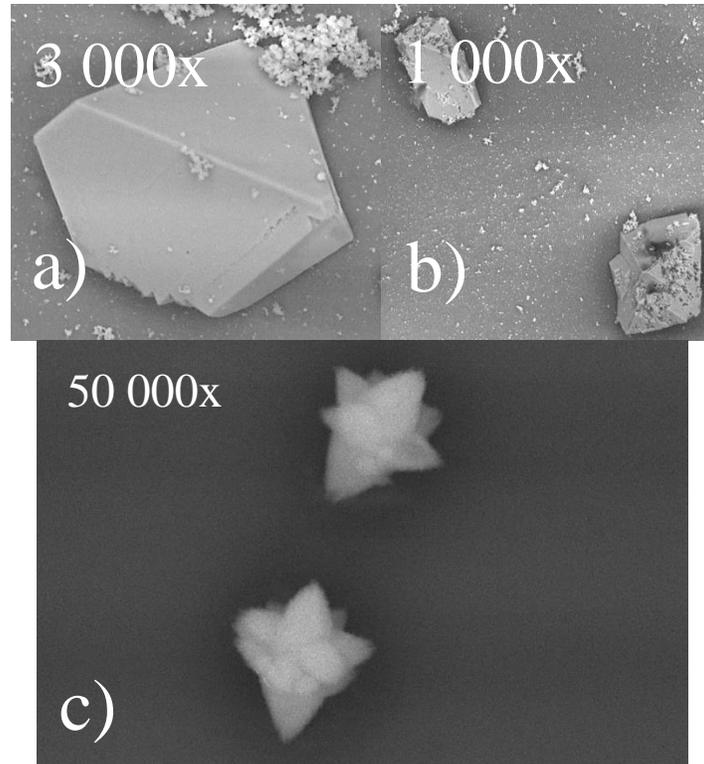


Figura 4.7 Morfologías observadas en las muestras: a) M3 11.5 C, b) M5 11.5 C y c) M5 11.5 S.

IV.5. Propiedades topográficas

En la Figura 4.8 se presentan las imágenes bidimensionales obtenidas por AFM en un área de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ sobre las muestras de mayor tiempo de depósito de cada baño realizado.

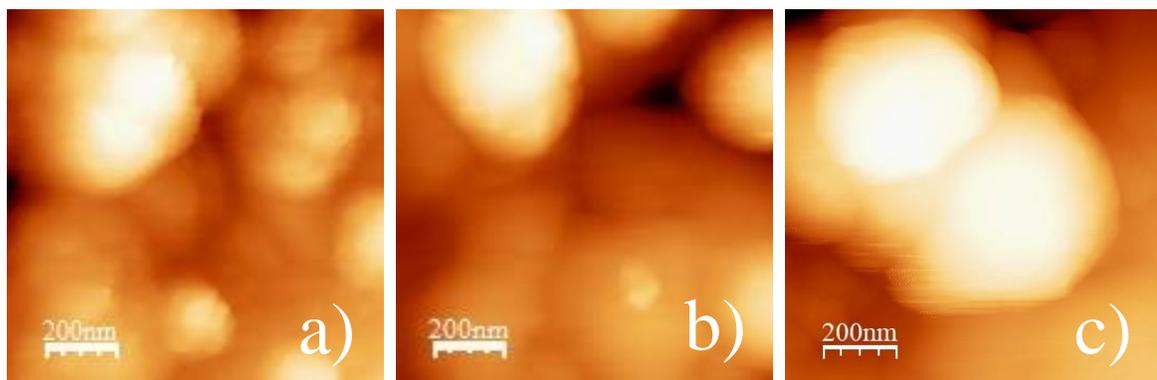


Figura 4.8 Imágenes de AFM para las muestras con mayor tiempo de depósito: a) 12.5 S, b) 12 C y c) 12.5 C.

En las mediciones por AFM se encontró que el tamaño de grano entre los depósitos 12.5 S y 12 C (Figura 4.8 a y b) son similares, entre 200 a 400 nm, por lo que los valores de la rugosidad medidos fueron también cercanos, 45 y 54 nm, respectivamente. Por otro lado, la muestra de mayor tiempo del depósito 12.5 C (Figura 4.8 c) presentó un tamaño de grano mucho mayor (450 a 600 nm), con una rugosidad de 114 nm. En general se observó mayor uniformidad en la muestra del depósito 12.5 S.

IV.6. Propiedades ópticas

Se midieron las propiedades ópticas por espectrofotometría UV-Vis para las muestras con mayor tiempo de depósito de cada baño. Los resultados se pueden observar en la Figura 4.9 para las muestras depositadas sin complejante (tipo S) y con complejante (tipo C), donde se muestra el cuadrado de la absorbancia vs. la energía, requerida para el cálculo del ancho de banda prohibida de cada muestra.

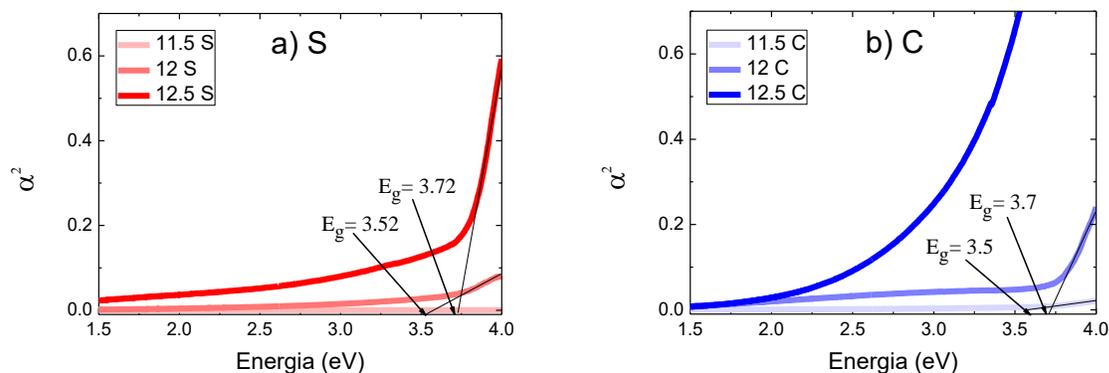


Figura 4.9 Gráficas de α^2 vs energía ($h\nu$) para la estimación de la energía de banda prohibida de las muestras de ZnS depositadas: a) sin complejante (S), b) con complejante (C).

Las gráficas de α^2 vs energía de la Figura 4.9 muestran que para el depósito 11.5 S no se obtuvo borde de absorción, por lo que es posible estimar la energía de banda prohibida (E_g). Se observó una similitud entre las propiedades del depósito 12 S y 11.5 C, en los cuales se obtuvieron valores de E_g muy cercanos, 3.52 eV y 3.5 eV, respectivamente. Estos valores se encuentran por debajo del valor de E_g

reportado para el ZnS, el cual es de 3.7 eV [93] y por encima del valor reportado para el ZnO, que es de 3.3 eV [94]. Si se comparan con el valor de $E_g=3.02$ eV correspondiente al $Zn(OH)_2$ [95], éstos se encuentran muy por arriba. De manera similar, los depósitos 12.5 S y 12 C presentaron valores de E_g muy cercanos entre sí, de 3.72 eV y 3.7 eV, respectivamente, los cuales concuerdan muy bien con el valor para el ZnS reportado en la literatura. Sobre el depósito 12.5 C, se obtuvo una energía de $E_g = 3.4$ eV, el cual se aproxima al valor del valor de la energía de banda prohibida reportado para el ZnO. Cabe señalar que dicha curva presentó un alto valor de absorbancia. En la Figura 4.9 no se muestra el intervalo donde ésta presenta el régimen lineal.

En la Figura 4.10 se muestran las curvas de transmitancia óptica correspondiente a las muestras con mayor tiempo de depósito de cada baño realizado.

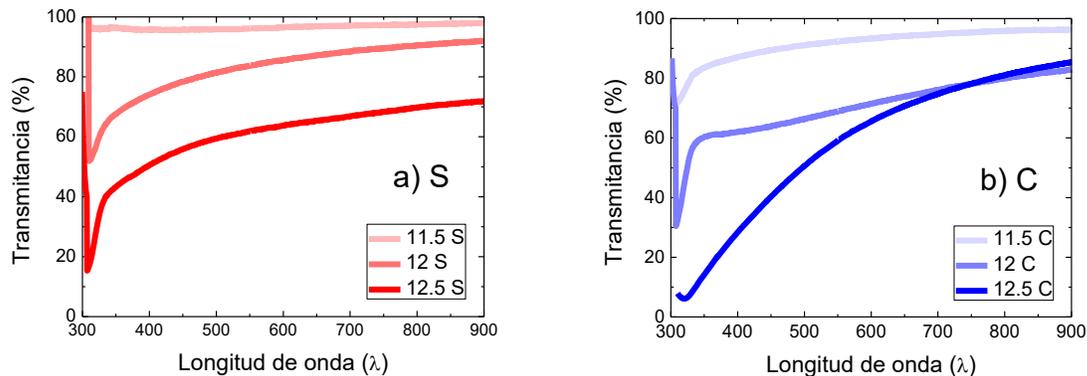


Figura 4.10 Curvas de transmitancia óptica vs longitud de onda para las muestras con mayor tiempo de depósito preparadas: a) sin complejante (S) y b) con complejante (C).

Analizando las curvas de transmitancia de la Figura 4.10, se puede confirmar que el depósito 11.5 S no presenta material depositado y es prácticamente el vidrio ya que presenta 95% de transmitancia, correspondiente al vidrio. Por otro lado, las muestras de los depósitos 12 S y 11.5 C presentan una transmitancia muy cercana, de entre 80 a 90% para una longitud de onda mayor a 340 nm. En cuanto a los depósitos 12.5 S y 12 C, éstos presentaron una transmitancia similar, entre

60 y 70% para longitudes de onda mayores a 340 nm. Se confirma que al presentar una alta absorbancia implica una menor transmitancia. También, se observa que la muestra del depósito 12.5 C presenta una transmitancia variable, ya que ésta va incrementando con el incremento de la longitud de onda.

CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible la obtención de películas delgadas de ZnS usando la técnica de baño químico sin la necesidad de adicionar un reactivo complejante en la solución. A las muestras obtenidas se les caracterizó para poder encontrar sus propiedades ópticas, morfológicas, estructurales y estequiométricas. Se realizó una comparación de los resultados obtenidos en muestras donde se utilizó el agente complejante, en este caso el nitrato de amonio (NH_4NO_3) y en muestras donde no se utilizó.

Al analizar los diagramas de distribución de especies se observó que, debido a los parámetros de crecimiento, el amoníaco (NH_3) proveniente del nitrato de amonio, no desempeñaba la función de un agente complejante. Sin embargo, éste actuó como una sustancia amortiguadora o búfer manteniendo constante el valor del pH.

En el baño 11.5 C la variación del pH durante el tiempo de depósito fue de 0.35. Situándose en el DDE se observó que las especies $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ y HS^- se encuentran en una proporción de 6:1:3, respectivamente. Al no tenerse la suficiente cantidad de bisulfuro en la solución, las especies complejas de zinc se adsorbieron en la superficie y precipitaron en forma de ZnO y $\text{Zn}(\text{OH})_2$ de acuerdo a los resultados de XPS. Por medio de las imágenes de SEM se encontraron morfologías superficiales asociadas al hidróxido de zinc. También se observó que la superficie tiene poco material depositado con algunos cúmulos muy disgregados. En los resultados de XRD apareció una fase de wülfingita, asociada con el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y que es consistente con los otros resultados obtenidos. El análisis cuantitativo de XPS mostró que la película está compuesta generalmente de un 42% de zinc, 28% de azufre y un 30% de oxígeno. Finalmente, las propiedades ópticas mostraron una energía de banda prohibida de 3.5 eV, el cual se encuentra situado justo en medio de las energías características del ZnS y el ZnO.

En el baño 12 C se obtuvo una variación de pH de 0.2 (el más estable de los depósitos con agente complejante). Al posicionarse en el cruce de hidróxidos, el porcentaje molar las especies $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ y HS^- se encontró en una

proporción de 1:1:2, respectivamente. Los resultados de XRD mostraron una fase cristalina en forma de esfalerita la cual se asocia al ZnS, mientras que en las imágenes de SEM se pudo notar una superficie con mejor aglomerado, buena homogeneidad y tamaño de grano definido. Las imágenes obtenidas por AFM mostraron que el tamaño de grano fue de 200 – 400 nm con una rugosidad de 54 nm. Sin embargo, de acuerdo con los resultados cuantitativos de XPS, la composición de la película fue de un 38% de zinc, 29% de azufre y un 33% de oxígeno, mostrando un ligero aumento en la concentración de oxígeno. A pesar de esto, se obtuvo una energía de banda prohibida de $E_g = 3.7$ eV, la cual coincide con el valor para el ZnS.

En el baño 12.5 C, la variación en el pH fue de 0.36. Esto sitúa al depósito en una zona en donde las fracciones molares de $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$ y HS^- se encuentran en una proporción 1:3:6, respectivamente. Con un aumento de las especies HS^- y $Zn(OH)_4^{2-}$ y conservando una relación de $HS^-/Zn(OH)_4^{2-} = 2$. La cristalinidad de la película mostró una estructura en forma de esfalerita, pero con algunos defectos en la red. La película se encontró constituida por un 25% de zinc, un 20% de azufre y un 55% de oxígeno. El tamaño de grano fue de 450 – 600 nm, pero muy disperso, afectando la homogeneidad. La película fue muy poco compacta con una rugosidad de 114 nm. En las propiedades ópticas se observó una energía de banda prohibida de $E_g = 3.4$ eV, este se encuentra mucho mas cercano al valor del ZnO.

En cuanto a los baños sin agente complejante, el baño 11.5 S obtuvo una variación en el pH de 0.95. (La mayor variación de pH). Esto provocó que el depósito se situase en una zona donde las concentraciones molares de las especies de $Zn(OH)_3^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$ y HS^- se encontraran en una proporción 8:1:1, teniéndose una muy baja concentración de HS^- . De acuerdo con el análisis cuantitativo, se obtuvo un 2% de zinc, 0.1% de azufre y un 97.9% de oxígeno. En las imágenes obtenidas por medio de SEM se observó que no se tenía un material depositado en forma de película delgada, sin embargo, se observaron algunas nanoestructuras en forma de nano flores. El material amorfo obtenido en los

resultados de XRD se atribuyó al vidrio del sustrato. Tampoco fue posible estimar la energía de banda prohibida, puesto que no se encontró la formación de un borde de absorción.

El baño 12 S obtuvo una variación de pH de 0.59, logrando que la proporción de las fracciones molares de $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ y HS^- fuese de 6:1:3 (en igual proporción que el baño 11.5 C). De acuerdo con el análisis por XPS se pudo depositar un 37% de zinc, 23% de azufre y un 40% de oxígeno. Se obtuvo una calidad estructural muy baja, con muy poca coincidencia con los picos de difracción para una fase de wülfingita, asociada con el $\text{Zn}(\text{OH})_2$. La morfología en la superficie de la película fue un material disgregado compuesto por pequeños cúmulos. Sus propiedades ópticas mostraron una energía de banda prohibida ($E_g = 3.52 \text{ eV}$) intermedia a los valores correspondientes al ZnS y ZnO.

Finalmente, el baño 12.5 S fue el depósito que presentó la menor variación en el pH, la cual fue de 0.02. Con esto, el depósito mantuvo una proporción de 1:3:6 entre las especies de $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ y HS^- , respectivamente. La cuantificación atómica de los elementos depositados fue de un 47% de zinc, un 35% de azufre y un 18% de oxígeno. La película demostró tener una alta calidad cristalina con una estructura de esfalerita para el ZnS. En las micrografías de SEM se observó un material muy aglomerado, una superficie densa y homogénea, con granos de forma y tamaño definido (200 – 400 nm) empaquetados de forma compacta, logrando una rugosidad de 45 nm (esto de acuerdo con la medición por AFM). Entre sus propiedades ópticas se estimó una energía de banda de $E_g = 3.72 \text{ eV}$, la cual concuerda con el valor para el ZnS.

Se cumplieron los objetivos establecidos al inicio de este trabajo, puesto que, se logró la obtención de películas delgadas de ZnS por la técnica del baño químico, en un medio básico y sin la necesidad de adición del amoníaco, o cualquier otro agente complejante. La muestra del depósito 12.5 S tuvo mejores propiedades físicas que el resto de las películas depositadas. Su estructura cristalina fue mejor incluso comprada con la estructura obtenida en los depósitos con amoníaco. La

película mostró tener una buena calidad morfológica y química. Sus propiedades la hacen apta para aplicaciones como ventana óptica en celdas solares de CIGS.

Personalmente hablando, puedo decir que la realización de este trabajo me ha llenado de mucha satisfacción, así como de muchos conocimientos y conceptos nuevos, por ejemplo, he aprendido sobre las distintas técnicas de preparación de materiales en película delgada y también sobre las técnicas de caracterización. Me vi en la necesidad de utilizar conocimientos de química y física aprendidos durante mi preparación, así como de estudiar nuevos conceptos que desconocía. Pienso que todo lo que he aprendido durante la realización de esta tesis me puede ser de mucha ayuda en el desarrollo de mi carrera laboral.

REFERENCIAS

- [1] Xiaosheng Fang, Tianyou Zhai, Ujjal K. Gautam, Liang Li, Limin Wu, Yoshio Bando, Dimitri Golberg, *ZnS nanostructures: From synthesis to applications*, Progress in Materials Science, 56 (2011) 175-287.
- [2] Kaur N, Kaur S, Singh J, Rawat M., *A Review on Zinc Sulphide Nanoparticles: From Synthesis, Properties to Applications*. J. Bioelectron. Nanotechnol. 1(1): 5. (2016) 1-5.
- [3] E.T. Allin, J.L. Crenshaw, Am. J. Sci., 34 (1912) 341.
- [4] F.G. Smith, *Structure of zinc sulphide minerals*, University of Toronto, Toronto, Canada, 40 (1955) 658 - 675.
- [5] Chin-Yu Yeh, Z. W. Lu, S. Froyen, Alex Zunger, *Zinc-blende-wurtzita polytypism in semiconductors*, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado 80401, 46 (16) (1992) 86 - 97.
- [6] JCPDS International Center for Diffraction Data. PCPDFWIN v. 23.
- [7] Bruck D.C., Strock, L.W., *Trimorphism in zinc sulfide*, Am. Mineral., 39 (1954) 192-200.
- [8] Eriko Nitta, Mitsuyoshi Kimata, Mihoko Hoshino, Takuya Echigo, Satoshi Hamasaki, Norimasa Nishida, Masahiro Shimizu Akasaka, *Crystal chemistry of ZnS minerals formed as high-temperature volcanic sublimates: matraite*

- identical with sphalerite*, Journal of Mineralogical and Petrological Science, 103 (2008) 145-151.
- [9] Shigeaki Ono, Takumi Kikegawa, *Phase transition of ZnS at high pressures and temperatures*, Phase Transitions, 91 (1) (2018) 9-14.
- [10] S.D. Scott, H.L. Barnes, *Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry*, Geochimics et Cosmochimics, 36 (1972) 1275-1295.
- [11] F.A. La Porta, J. Andrés, M.S. Li, J.R. Sambrano, J.A. Valera, E. Longo, *Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide*, Phys. Chem. 16 (2014) 127-137.
- [12] Osamu Oda, *Compound semiconductor bulk materials and characterizations*, World Scientific, New Jersey, 2007, pp. 441.
- [13] Jifeng Wang, Minoru Isshiki, *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer, USA, 2006, pp. 325–342.
- [14] Richard C. Neville, *Some optical properties of high-resistivity zinc sulfide*, Journal of Applied Physics, 48, (5) (1977) 1941-1945.
- [15] V.M.Korsun, E. K. Maltsev, V. A. Romanchenko, L.G. Perekrestova, *Electrical conductivity of zinc sulfide crystal*, Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika, 2 (1969) 131-133.
- [16] Cliff Orori Mosiori, Walker K. Njoroge, Okum John, *Electrical properties of zinc sulphide (ZnS) thin films grown by chemical bath deposition*, Physical Sciences Research International, 1 (3) (2014) 795-803.
- [17] Shunri Oda, Hiroshi Kukimoto, *Preparation and characterization of low-resistivity ZnS for blue LED's*, IEEE Transactions on Electron Devices, 24 (7) (1977) 956-958.
- [18] S. Yamaga, A. Yoshikawa, H. Kasai, *Electrical and optical properties of donor doped ZnS films grown by low-pressure MOCVD*, Journal of Crystal Growth, 86 (1988) 252-256.
- [19] Manuel Aven, C. A. Mead, *Electrical transport and contact properties of low resistivity n-type zinc sulfide crystals*, Applied Physics Letters, 7 (1) (1965) 8-10.

- [20] D.R. Frankl, *Electroluminescence of zinc sulfide single crystals*, Physical Review, 100, (4) (1955) 1105-1111.
- [21] Rein Taagepera, Ferd Williams, *Photoelectroluminescence of single crystals of manganese-activated zinc sulfide*, Journal of Applied Physics, 37 (8) (1966) 3085-3091.
- [22] N. K. Morozova, M. M. Malov, M. M. Veselkova, *Cathodoluminescence of ZnS single crystals subjected to thermal annealing in vapors of the constituents*, Soviet Physics Journal, 18 (5) (1974) 667-671.
- [23] V. V. Nuvareva, P. E. Ramazanov, *Thermoluminescence of zinc sulfide single crystals at different excitation levels*, Physico-technical, 9 (1978) 97-98.
- [24] G. Alzetta, N. Minnaja, S. Santucci, *Piezoluminescence in zinc-sulphide phosphoros*, IL Nuovo Cimento, 23 (5) (1962) 910-912.
- [25] Kuifang Wang, Xuefeng Xub, Liran Ma, Anyang Wang, Rui Wang, Jianbin Luo, Shizhu Wen, *Studies on triboluminescence emission characteristics of various kinds of bulk ZnS crystals*, Journal of luminescence, 186 (2017) 307-311.
- [26] Kisch Horst, Bücheler, Joachim, *Heterogeneous photocatalysis. VIII. Zinc sulfide catalyzed hydrogen formation from water in the presence of sodium formide*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 63 (1990) 2378-2386.
- [27] Kisch Horst, Twardzik G., *ChemInform Abstract: Heterogeneous photocatalysis. Part 9. Zinc sulfide catalyzed photoreduction of carbon dioxide*, Chemische Berichte, 124 (5) (1991) 1161-1162.
- [28] S. Yanagida, H. Kawakami, Y. Midori, H. Kizumoto, C. J. Pac, Y. Wada, *Semiconductor fotocatalysis. ZnS-nanocrystalite-catalyzed photooxidation of organic compounds*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 68 (1995) 1811-1823.
- [29] M. Kanemoto, T. Shiragami, C. J. Pac, S. Yanagida, *Effective photoreduction of carbon dioxide catalyzed by zinc sulfide quantum crystallites with low density of Surface defects*, J. Phys. Chem. 96 (1992) 3521-3526.
- [30] Michael Bredol, Michal Kaczmarek, Hans-Dieter Wiemhöfer, *Electrocatalytic activity of ZnS nanoparticles in direct ethanol fuel cells*, Journal of Power Sources, 255 (2014) 260-265.

- [31] Hirohiko Katayama, Shunri Oda, Hiroshi Kukimoto, *ZnS blue-light-emitting diodes with an external quantum efficiency of 5×10^{-4}* , Appl. Phys. Lett. 27 (12) (1975) 697-699.
- [32] J. Woods, *ZnSe and ZnS light emitting diodes*, Displays 2 (5) (1981) 251-258.
- [33] Minji Ko, Hee Chang Yoon, Heeyeon Yoo, Hye Ji Oh, Heesun Yang, Young Rag Do, *Quantum Dots: highly efficient Green Zn Ag In S/Zn In S/ZnS QDs by a strong exothermic reaction for down-converted Green and tripackage white LEDs*, Advanced Functional Materials 27 (4) (2017) 1-10.
- [34] Wan Ki Bae, Jeonghun Kwak, Ji Won Park, Kookhenon Char, Changhee Lee, Seonghoon Lee, *Highly efficient green-light-emitting diodes based on CdSe@ZnS quantum dots with a chemical-composition gradient*, Advanced Materials, 21 (2009) 1690-1694.
- [35] Peng Jiang, Jiansheng Jie, Yongqiang Yu, Zhi Wang, Chao Xie, Xiwei Zhang, Chunyan Wu, Li Wang, Zhifeng, Linbao Luo, *Aluminum-doped n-type ZnS nanowires as high-performance UV and humidity sensors*, J. Mater. Chem., 22 (2013) 6856-6861.
- [36] Irina T. Sorokina, Evgeni Sorokin, Sergey Mirov, Vladimir Federov, Valery Badikov, Vladimir Panyutin, Kathleen I. Schaffers, *Broadly tunable compact continuous-wave Cr^{2+} :ZnS laser*, Optics Letters, 27 (2) (2002) 1040-1042.
- [37] Seoungwoo Kuk, Seokhwan Bang, Inhoe Kim, Sunyeol Jeon, Hyeongtag Jeon, Hyung-Ho Park, Ho Jung Chang, *Chemical and electrical properties of ZnS deposited with DEZ and H_2S by atomic layer deposition method*, Materials Science Forum, 544-545 (2007) 689-692.
- [38] Teresa Oh, *Electrical properties of nanoscale ZnS thin film transistors*, Journal of Nanomaterials, 1 (2015) 1-10.
- [39] Y. Yamauchi, M. Takeda, Y. Kakihara, M. Yoshida, J. Kawaguchi, H. Kishishita, Y. Nakata, T. Inoguchi and S. Mito, *Inherent memory effects in ZnS:Mn thin film EL devices*, IEDM, 9 to 11 of December 1974, Washington, DC, USA.

- [40] Y. G. Liu, P. Feng, X. Y. Xue, S. L. Shi, X. Q. Fu, C. Wang, Y. G. Wang, T. H. Wang, *Room-temperature oxygen sensitivity of ZnS nanobelts*, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 042109-1,3.
- [41] M. S. Shinde, Smt. Swapna Samanta, M. S. Sonawane, P. B. Ahirrao, R. S. Patil, *Gas sensing properties of nanostructured ZnS thin films*, J. Nano. Adv. Mat. 3 (2) (2015) 99-106.
- [42] Xianfu Wang, Zhong Xie, Hongtao Huang, Zhe Liu, Di Chen, Guozhen Shen, *Gas sensors, thermistor and photodetector based on ZnS nanowires*, J. Mater. Chem. 22 (2012) 6845-6850.
- [43] X. Fang, Y. Bando, M. Liao, U. K. Gautam, C. Zhi, B. Dierre, B. Liu, T. Zhai, T. Sekiguchi, Y. Koide, D. Golberg, *Single-crystalline ZnS nanobelts as ultraviolet-light sensors*, Adv. Mater. 21 (2009) 2034-2039.
- [44] Fenfen Zhang, Chenxin Li, Xiaohua Li, Xiaoli Wang, Qiao Wan, Yuezhong Xian, Litong Jin, Katsunobu Yamamoto, *ZnS quantum dots derived a reagentless uric acid biosensor*, Talanta 68 (2006) 1353-1358.
- [45] Peng Wu, Ting Zhao, Yunfei Tian, Lan Wu, Xiandeng Hou, *Protein-directed synthesis of Mn-Doped ZnS quantum dots: a dual-channel biosensor for two proteins*, Chem. Eur. J. 1 (2013) 1-8.
- [46] Rajesh, Basanta K. Das, Sira Srinives, Ashok Mulchandani, *ZnS nanocrystals decorated single-walled carbon nanotube based chemiresistive label-free DNA sensor*, App. Phys. Lett. 98 (2011) 013701-1,3.
- [47] Richard S. Crandall, Richard Williams, B. E. Tompkins, *Collection efficiency measurements on a-Si:H solar cells*, J. Appl. Phys. 50 (8) (1979) 5506-5509.
- [48] C. S. Ferekides, D. Marinsky, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, D.L. Morel, *High efficiency CSS CdTe solar cells*, Thin Solid Films, 361 (2000) 520-526.
- [49] Alvin D. Compaan, Akhlesh Gupta, Sunghyun Lee, Shanli Wang, Jennifer Drayton, *High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells*, Solar Energy, 77 (2004) 815-822.
- [50] Carl O. Bozler, Jhon C. C. Fan, *High -efficiency GaAs shallow-homojunction solar cells*, App. Phys. Lett. Vol. 31 No. 9 (1977) pp. 629-631.

- [51] M. W. Wanlass, T. J. Countts, J. S. Ward, K. A. Emery, G. S. Horner, *High-efficiency, thin-film InP concentrator solar cells*, Journal of Electronic Materials 20 (12) (1991) 1019-1024.
- [52] A. Segura, A. Chevy, J. P. Guesdon, J. M. Besson, *Photovoltaic efficiency of InSe solar cells*, Solar Energy Materials, 2 (1980) 159-165.
- [53] M.A. Contreras, Brian. Edgaas, K. Ramanathan, *Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin film solar cells. Progress in Photovoltaics : Research and Application*, 7 (1999) 311-316.
- [54] K. Ramanathan, M.A. Contreras, C. Craig, *Properties of 19.2% efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe₂ thin-film solar cells. Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 11 (2003) 225-230.
- [55] Shafaat Ahmed, Kathleen B. Reuter, Oki Gunawan, Lian Guo, Lubomyr T. Romankiw, Hariklia Deligianni, *A high efficiency electrodeposited Cu₂(Zn)SnS₄ solar cell*, Advanced Energy Materials 20 (2011) 1-7.
- [56] V.M. Fthenakis, S. C. Morris, P. D. Moskowitz, D. L. Morgan, *Toxicity of cadmium telluride, copper indium diselenide, and copper gallium diselenide, Prog. Photovolt: Res. Appl. 7 (1999) 489-497.*
- [57] R.O. Borges, D. Lincot, J. Videt, Proceedings of the Eleven European Photovoltaic Solar Energy Conference, Montreux, Switzerland, October 12-16 1992, pp. 862.
- [58] R. N. Bhattacharya, K. Ramanathan, *Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells with buffer layer alternative to CdS*, Solar Energy, 77 (2004) 679-683.
- [59] Sarita Kumari, and Ajay Singh Verma, *Buffer layer selection for CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ based thin film solar cells*, Materials Research Express, 1 (2014) 1-19.
- [60] M. R. Khanlary, N. Ahmadi, *Investigation of ZnS thin layers by thermal evaporation method (PVD)*, Iranian Journal of Physics Research, 10 (4) (2011) 281-285
- [61] K. Benyahia, A. Benhaya, M.S. Aida, *ZnS thin films deposition by thermal evaporation for photovoltaic applications*, Journal of Semiconductors, 36 (10) (2015) 1-4.

- [62] Meiso Yokoyama, Ko-ichi Kashiro, Shin-ichi Ohta, *High quality zinc sulfide epitaxial layers grown on (100) silicon by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett., 49 (7) (1986) 411-412.
- [63] Meiso Yokoyama, Shin-ichi Ohta, *Growth of crystalline zinc sulfide films on a (111)-oriented silicon by molecular-beam epitaxy*, J. Appl. Phys. 59 (11) (1986) 3919-3921.
- [64] Werner Kern, Klaus K. Schuegraf, *Deposition technologies and applications: introduction and overview*, Handbook of thin-film deposition processes and techniques, Segunda edición, New York, U.S.A., 2002 pp. 43.
- [65] G. V. Bunton, S. C. M. Day, *Epitaxial thin films of ZnS and GaAs prepared by R.F. sputtering on NaCl substrates*, Thin Solid Films, 10 (1972) 11-20.
- [66] H. Kashani, *Production and evaluation of ZnS thin films by the MOCVD technique as alpha-particle detectors*, Thin Solid Films, 288 (1996) 50-56.
- [67] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachouane, J. C. Bernède, *Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis*, Materials Chemistry and Physics, 68 (2001) 175-179.
- [68] T. Dedova, M. Krunks, O. Volobujeva, I. Oja, *ZnS thin films deposited by spray pyrolysis technique*, Phys. Stat. Sol. 2 (3) (2005) 1161-1166.
- [69] B. A. Ezekoye, P. O. Offor, V. A. Ezekoye, F. I. Ezema, *Chemical bath deposition technique of thin films: A Review*, International Journal of Scientific Research, 2 (8) (2013) 452-456.
- [70] S. M. Pawar, B. S. Pawar, J. H. Kim. Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande, *Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films*, Current Applied Physics, 11 (2011) 117-161.
- [71] S.M. Ho, *Chalcogenide thin films prepared using chemical bath deposition method: Review*, Research Journal of Applied Sciences, 11 (2015) 1058-1065.
- [72] Koichi Yamaguchi, Tsukasa Yoshida, Daniel Lincot, Hideki Minoura, *Mechanistic study of chemical deposition of ZnS thin films from aqueous solutions containing zinc acetate and thioacetamide by comparison with homogeneous precipitation*, J. Phys. Chem., 27 (1) (2003) 387-397.

- [73] Ho S.M., *Role of complexing agent in chemical bath deposition of thin films: A Review*, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 9 (2015) 625-629.
- [74] Huan Ke, Shuwang Duo, Tingzhi Liu, Qi Sun, Chengxiang Ruan, Xiaoyan Fei, Jilin Tan, Sheng Zhan, *Effect of temperature on structural and optical properties of ZnS thin films by chemical bath deposition without stirring the reaction bath*, Materials Science in Semiconductor Processing, 18 (2014) 28-35.
- [75] Huda Abdullah, Norhabibi Saadah, Sahbuddi Shaari, *Effect of deposition time on ZnS thin films properties by chemical bath deposition (CBD) technique*, World Applied Science Journal, 19 (2012) 1087-1091.
- [76] Yi-Cheng Lin, Yen-Tai Chao, Pin-Chuan Yao, *Influence of humidity on the growth characteristics and properties of chemical bath-deposited ZnS thin films*, Applied Surface Science, 307 (2014) 724-730.
- [77] Tingzhi Liu, Huan Ke, Hao Zhang, Shuwang Duo, Qi Sun, Xiaoyan Fei, Guyue Zhou, Hui Liu, Lijuan Fan, *Effect of four different zinc salts and annealing treatment on growth, structural, mechanical and optical properties of nanocrystalline ZnS thin films by chemical bath deposition*, Material Science in Semiconductor Processing, 26 (2014) 301-311.
- [78] T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Kanzari, R. Bennaceur, *Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition*, Thin Solid Films, 500 (2006) 4-8.
- [79] Adel H. Omram Al-Khayatt, Mustafa D. Jaafer, *Characteristics of nanocrystalline ZnS thin films grown on glass with different Zn ion concentrations by CBD technique*, IOSR Journal of Applied Physics, 6 (2014) 27-35.
- [80] A.I. Oliva, P.E. Martín Vázquez, I.J. González Panzo, I.J. González Chan. Role of the species distribution diagram in the thin semiconductor layers deposition by chemical bath. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15 No.1 (2016) 209-220.

- [81] J.R. Duffield, F. Marsicano, D.R. Williams, Chemical speciation modelling and thermodynamic database compilation, *Polyhedron*, 10 No.10 (1991) 1105-1111.
- [82] I. J. Gonzalez-Panzo, P. E. Martín-Vázquez, A. I. Oliva, Physicochemical conditions for ZnS films deposited by chemical bath, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 No.4 (2014) 181-189.
- [83] G. Hodes, Chemical solution deposition of semiconductor films, Ed. Marcel Dekker, New York, (2002) 88-90.
- [84] I.J. González Chan, A.I. Oliva, Physicochemical analysis and characterization of chemical bath deposited ZnS films at near ambient temperature, *Journal of the Electrochemical Society*, 163 No.8 (2016) 421-427.
- [85] A.I. Oliva, I.J. González Chan, V. Rejón, J. Rojas, R. Patiño, D. Aguilar, Chemical bath method for ZnS thin films preparation, *IEEE International*, 10 (2010) 500-503.
- [86] I.J. González Panzo, P. E. Martín-Vázquez, A. I. Oliva, Role of thiourea in the kinetic of growth of the chemical bath deposited ZnS films, *Journal of the Electrochemical Society*, 161 No.14 (2014) 761-767.
- [87] Card [38 - 0385] JCPDS – International Center for Diffraction Data. PCPDFWIN v.2.3 2002.
- [88] Card [05 - 0566] JCPDS – International Center for Diffraction Data. PCPDFWIN v.2.3 2002.
- [89] A. Kariper, E. Güneri, F. Göde, C. Gümüs. Effect of pH on the physical properties of CdS thin films deposited by CBD, *Chalcogenide Letters*, 9 No.1 (2012) 27 – 40.
- [90] L. V. Makhova, I. Konovalov, R. Szargan, N. Aschkenov, M. Schubert, T. Chassé. Composition and properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition from acidic and basic solutions, *Phys. Stat. Sol.* 2 No. 3 (2005) 1206 – 1211.

- [91] So Ra Kang, Seung Wook Shin, Doo Sun Choi, A.V. Moholkar, Jong-Ha Moon, Jin Hyeok Kim, Effect of pH on the characteristics of nanocrystalline ZnS thin films prepared by CBD method in acidic medium, *Current Applied Physics*, 10 (2010) 473 – 477.
- [92] Wei-Long Liu, Wen-Jauh Chen, Shu-Huei Hsieh, Jen-Hua Yu, Growth behavior of nanocrystalline ZnS thin films for solar cell using CBD technique, *Procedia Engineering*, 36 (2012) 46 – 53.
- [93] G. Arandhara, P. K. Saikia, and J. Bora, Optical and structural properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition technique using two different zinc salts, *Journal of Basic and Applied Engineering Research*, 2 No. 20 (2015) 1761 – 1764.
- [94] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Prog. Phys.* 72 (2009) 1 – 29.
- [95] Islam, S.M. y Alfano, Energy band gap of zinc-hydroxide using absorption, fluorescence and photoconductivity, *Frontiers in Optics Conference*, October 14-18. Rochester, New York, USA, (2012).