



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“CRECIMIENTO DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE  
ZnS POR LA TÉCNICA DE BAÑO QUÍMICO”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

**JEAN-CLAUDE OCTAVIUS JUNIOR FRANÇOIS**

DIRIGIDA POR

**Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ**

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2012.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“CRECIMIENTO DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS DE  
ZnS POR LA TÉCNICA DE BAÑO QUÍMICO”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

**JEAN-CLAUDE OCTAVIUS JUNIOR FRANÇOIS**

DIRIGIDA POR

**Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ**

SINODALES

Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ  
DIRECTOR

\_\_\_\_\_

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ  
SINODAL

\_\_\_\_\_

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ  
SINODAL

\_\_\_\_\_

Dra. ROSARIO MEJÍA RODRÍGUEZ  
SINODAL

\_\_\_\_\_

## AGRADECIMIENTO

Le agradezco a Dios por estar siempre a mi lado, guiándome, enseñándome, por ser mi mayor consuelo en los momentos de dificultades y tristezas, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidades y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias, felicidades y sobre todo de bendiciones.

Le doy gracias a mis padres Jean-Claude y Euponine por los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida y sobre todo por ser unos excelentes modelos a seguir. Especialmente a mi madre por apoyarme en todo momento y sin ella eso no sería posible, este logro va por ella.

A Shenise por ser mi esposa y una esposa maravillosa, por apoyarme en las buenas y las malas, sobre todo por su paciencia y amor incondicional, lo que le permitió entenderme. Te amo nena.

A mis hermanos por ser parte importante de mi vida. A Johanne, Patricia y Polinsky por llenar mi vida de alegrías y amor cuando más lo he necesitado, a Fritz y Tony por ser ejemplos de desarrollo profesional a seguir. Son los mejores hermanos del mundo.

A Ms. Nerline por el papel que juega en mi vida, sus sabios consejos que no se pueden dejar al aire libre.

Le agradezco la confianza, apoyo y dedicación de tiempo a mis profesores: Dr. Coronel y Dr. Santos que a demás de compartir sus conocimientos conmigo, han sido de gran apoyo moral y profesional a lo largo de esos cinco años; A la Dra. Sandra, la Dra. Rosario, la maestra Eugenia, la Dra. Maricela y la maestra Magalie que me han brindado su amistad y siempre tener el espacio necesario y abierto para mí en su agenda.

A la familia Caballero, Patricia, Eduardo, Sofía, Fernanda y Ernesto por hacerme parte de su familia y haberme apoyado durante mi estancia en México y los miles de “te queremos Junior” que me dicen diario, yo también los quiero mucho.

A Alinne por su apoyo de hermana que nunca olvidare, somos hermanos al fin, y a los hermanos, no se los olvidan y no importa lo que hagan siempre los apoyamos. A Jenny, Marce, James, Eva, Gloria y Poncho, su amistad me es un enorme tesoro. Gina, Herrejon, Javier, Ramón, Jaime, Shiomara, Luis y Monse gracias por haberme dedicado un poco de su tiempo y permitirme conocerlos.

A John Hill, LMJ, Vixamar, Barnabé, Monestime, Albert, Jean Philippe, Barbara, Samora, Peterson, Nigenska, Watts, Linda.

Porque yo os daré palabra y sabiduría, la cual no podrán resistir ni contradecir todos los que se opongan. (**Lucas 21:15**)

Pero ni un cabello de vuestra cabeza perecerá. (**Lucas 21:15**)

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. Deposición en baño químico	3
2.2. Formación del ZnS por el método CBD	5
2.3. Semiconductores	8
2.3.1. Teoría de bandas de energía	8
2.3.2. Clasificación de semiconductores	10
2.3.3. Aplicaciones de los materiales semiconductores	12
2.4. Celdas solares	12
2.5. El sulfuro de zinc	14
2.5.1. Estructura cristalográfica del sulfuro de zinc (ZnS)	15
2.5.2. Transmisiones del sulfuro de zinc (ZnS)	16
2.5.3. Energía de banda del sulfuro de zinc (ZnS)	17
2.5.4. Usos y aplicaciones de las películas delgadas de ZnS	18
2.5.5. Técnicas más comunes de obtención de películas de ZnS	19
2.5.5.1. Epitaxia de haces moleculares	19
2.5.5.2. Epitaxia en fase líquida	19
2.5.5.3. Deposición por vapores químicos	19
2.5.5.4. Erosión catódica	20

2.5.5.5. Pirólisis por rocío	21
2.5.5.6. Sol-Gel	21
2.5.5.7. Baño químico	21
2.6. Métodos de caracterización de las películas	22
2.6.1. Espectroscopia UV Visible	23
2.6.1.1. Modelo de Tauc	24
2.6.2. Difracción de Rayos X	25
2.6.3. Técnicas de Microscopía	26
2.6.3.1. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	26
2.6.3.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	27
2.6.4. Resistividad por cuatro puntas	27
3. OBJETIVOS	29
3.1. General	29
3.2. Específicos	29
4. METODOLOGÍA	30
4.1. Materiales	30
4.2. Reactivos y soluciones	30
4.3. Equipo	30
4.4. Obtención de las películas de ZnS	31
4.4.1. Pruebas de caracterización	32
5. RESULTADOS	34
5.1. Transmisión	34
5.2. Energía de banda prohibida (Gap)	35
5.3. Rayos X	36
5.4. Resistencia eléctrica	37
5.5. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	37

5.6. Desempeño como fotocatalizador	38
5.7. Análisis de polvos precipitados en el baño	40
5.7.1. Difracción de rayos X	40
5.7.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	41
6. DISCUSIÓN	43
7. CONCLUSIONES	45
8. REFERENCIAS	47

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1.	Longitud de onda y energías de brecha prohibida para algunos compuestos semiconductores	17
2.	Valores de ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) a 25°C para varios semiconductores	18

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.	Posibles etapas involucradas en el mecanismo de descomposición del complejo para el caso del ZnS	7
2.	Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos	8
3.	Bandas de energía de conductores, semiconductores y aislantes	9
4.	(a) Forma más simple de estructura de bandas en un semiconductor con BC y BV parabólicas con extremos en $k = 0$ . (b) Diagrama de bandas de energía simplificado.	10
5.	Operación básica de una celda solar. Los portadores de cargas positivas y negativas generados son colectados por la unión pn y dan lugar a una corriente eléctrica en el circuito externo.	13
6.	Enlace iónico (electrovalente) entre el zinc y el azufre.	14
7.	Estructura cristalina del ZnS en la fase $\beta$ blenda de zinc (esferalita cúbica).	15
8.	Estructura cristalina del ZnS en la fase $\alpha$ hexagonal wurtzita (hexagonal wurtzita).	15
9.	Representación esquemática de la ley de Bragg	26
10.	Resultados de transmisión para las películas de ZnS variando la R de 1 a 12	34
11.	Calculo del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) para $R = 1$	35
12.	Ancho de banda prohibida de ZnS en función de la razón R	36
13.	Resultados de difracción de Rayos X para las muestras de ZnS	36
14.	Resultados de resistencia para las películas de ZnS en función de la razón $[Zn]/[S]$	37
15.	Imágenes de SEM de una película de ZnS con $R = 3$ , a)	38

	25,000x, b) 50,000 x y c)100,000x	
16.	Reactor fotocatalítico	38
17.	Gráfica de absorbancia en función de la longitud de onda	39
18.	Gráfica de concentración de azul de metileno en función del tiempo de irradiación	40
19.	Difracción de rayos X de polvo de ZnS con $R = 3$	41
20.	Imágenes de SEM de polvo de ZnS con $R = 3$	42

## RESUMEN

El sulfuro de zinc (ZnS) es un material muy prometedor como sustituto del sulfuro de cadmio (CdS) en dispositivos optoelectrónicos. Es un compuesto semiconductor de banda directa, por lo que tiene una gran variedad de aplicaciones industriales. En este trabajo de tesis, se presentan los resultados de investigación sobre la obtención de películas semiconductoras de sulfuro de zinc por la técnica de baño químico. Se optimizó una técnica para lograr controlar principalmente la razón de concentración de  $[S]/[Zn]$ . Después de la obtención de las películas, se midieron sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas. Para ello, las películas se caracterizaron por diferentes técnicas: resistividad, conductividad eléctrica por el método de cuatro puntas, medición de la transmisión y absorción ópticas por espectroscopia ultravioleta-visible, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X. Los resultados serán la base para un estudio posterior de aplicación de las películas obtenidas en la fabricación de una celda solar.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la década de los 60s, comenzó el interés por las nanoestructuras semiconductoras, sin embargo, la investigación y caracterización de los materiales sólidos es una tarea compleja que requiere de equipos de medición precisos y una teoría adecuada para la interpretación de los datos experimentales. Se puede decir que en los años 70s, la investigación intensa de estos sistemas tomó un giro importante, pero fue en los años 80s que, al querer dar características particulares a materiales usados en aplicaciones de alta tecnología, surgió el interés de obtener películas delgadas. Por ejemplo, las películas fotosensibles generalmente combinan una estructura sólida y manejable con un material frágil pero sensible a la luz sobre la superficie. Algunos de los materiales depositados muestran características únicas por sí mismos, es decir, en forma de películas presentan una estructura diferente a la de un trozo más tridimensional de ese mismo material. Muchas fases amorfas o cristalinas que se pueden formar en película son difíciles o imposible de lograr en volumen, esto incluye aleaciones amorfas de semiconductores y algunos metales. En particular la estructura amorfa que presenta el zinc en película delgada parece ser distinta que la del estado amorfo en volumen (Strongin, 1990).

Tal vez los materiales modernos más importantes hechos con películas delgadas hoy en día, son las estructuras de multicapas que se usan en circuitos integrados. En estas estructuras cientos de componentes se colocan sobre una oblea de silicio, cuyo tamaño es del orden de 2.5 mm x 2.5 mm. De hecho estos dispositivos han revolucionado la tecnología electrónica moderna. En resumen las películas delgadas son de interés por muchas razones, desde por sus aplicaciones más simples o extensas hasta por los fenómenos más complejas que pueden presentar.

Existen una gran variedad de técnicas para depositar capas delgadas en las que se involucran fenómenos fisicoquímicos muy distintos. La energía para desprender las partículas de un material que luego se depositaran sobre otro la pueden proporcionar:

- El calor.
- La energía cinética de otras partículas lanzadas en forma de haz; éstas pueden ser iones o electrones.
- Campos eléctricos, electromagnéticos o luz.
- Reacciones químicas.

Hasta ahora se han aprovechado en mayor o menor medida las distintas técnicas existentes, dependiendo de la infraestructura requerida, su precio y la necesidad de obtener materiales en particular. A continuación se presentan las diferentes áreas de aplicaciones de las películas delgadas (Rointan, 1980):

- Óptica: espejos, divisores de haz, filtros.
- Eléctrica y electrónica: capas aislantes, conductoras laminares, semiconductoras, celdas solares, dispositivos electrónicos.
- Mecánica: películas lubricantes, capas resistentes al desgaste, barreras de difusión, recubrimientos duros para herramientas de corte.
- Química: recubrimientos contra corrosión química, recubrimientos catalíticos.
- Biomédica: recubrimientos biocompatibles para implantes.

Novedades en la aplicación de películas delgadas y temas de investigación que siguen aportando resultados importantes (Strongin, 1990):

- Superficies reflectoras para óptica láser.
- Recubrimientos en reactores termonucleares
- Superconductores de alta temperatura crítica ( $T_c$ ), en lámina delgada.
- Dispositivos fotovoltaicos.
- Recubrimientos transparentes y conductores para dispositivos opto-electrónicos, fotodetectores, películas fotoluminiscentes, etc...

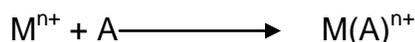
## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Deposición en baño químico

También conocido como deposición por solución química, la técnica CBD por sus iniciales en inglés (Chemical Bath Deposition) o Deposición Química (CD del inglés Chemical Deposition), fue descrita por primera vez en 1869, y desde entonces ha sido utilizada para depositar películas de diferentes tipos de semiconductores. Es probablemente el método más simple disponible para este propósito. Todo lo que se requiere es un vaso que contiene la solución (una solución acuosa hecha de mezclas químicas) y el sustrato sobre el cual se requiere depositar.

La CBD es una técnica para preparar materiales en películas delgadas a presión atmosférica y baja temperatura (menor a 95°C). Con este método es posible fabricar películas delgadas de grandes áreas a un bajo costo; se ha utilizado para preparar películas semiconductoras de calcogenuros, principalmente sulfuros y selenuros, las cuales tienen importantes aplicaciones relacionadas con energía solar.

La CBD consiste básicamente de una serie de reacciones químicas que se efectúan sobre un sustrato sólido sumergido en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción típicamente contiene soluciones acuosas diluidas de: una fuente de iones metálicos (generalmente una sal), un “agente acomplejante” y una fuente de iones calcogenuros. Los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en solución los iones metálicos se encuentren libres. El agente acomplejante, que puede ser un compuesto orgánico, tiene la función de atrapar a los iones metálicos en la mezcla de reacción y liberarlos lentamente, esto ocurre mediante una reacción de equilibrio del tipo



Donde M representa al ión metálico de valencia n y A al agente acomplejante,  $M(A)^{n+}$  se denomina ión complejo. La concentración de los iones metálicos libres a una temperatura dada esta determinada por la constante de equilibrio de la reacción

representada por la reacción química 1. Esta constante de equilibrio se denomina constante de estabilidad de ión complejo. Si queremos que los iones metálicos se liberen lentamente, debemos escoger un agente acomplejante adecuado, que forma un complejo con el metal con un valor alto de constante de estabilidad. Por otra parte, el anión calcogenuro se genera mediante la hidrólisis del compuesto que lo contiene. Los iones metálicos y calcogenuros generados de esta manera reaccionan ya sea en el volumen de la solución obteniendo un precipitado del producto, o bien en la superficie del sustrato mediante un proceso heterogéneo que permite la formación de la película.

El uso de agentes acomplejantes para la liberación lenta de los iones metálicos en la mezcla de reacción es un factor importante debido a que los compuestos son altamente insolubles. Si los iones metálicos no se encuentran acomplejados, existirá una alta concentración de estos en la mezcla de reacción, y por el principio del producto de solubilidad se tendría una precipitación espontánea y no gradual. Otro factor que se debe considerar en la CBD es la disponibilidad de “núcleos” sobre la superficie del sustrato. Para que ocurra la reacción en la superficie del sólido, esta debe contener núcleos. Los núcleos se forman cuando especies metal-hidroxilo se adsorben en la superficie y se combinan con otras especies adsorbidas formando pequeños aglomerados. Al proceso de formación de estos aglomerados se le llama nucleación. Los grupos hidroxilo se sustituyen por iones sulfuro o selenuro formando una capa inicial de metal-calcogenuro. La deposición de la película ocurre por la condensación de iones metálicos y calcogenuros sobre esta capa inicial.

La composición, estructura y morfología de las películas depositadas por baño químico son altamente sensibles a las condiciones de deposición tales como: las condiciones químicas del baño, temperatura, pH y naturaleza del sustrato.

El sustrato sirve como un soporte mecánico para la película y, en aplicaciones electrónicas, puede servir como aislante. Para que un material se utilice como sustrato debe tener estabilidad térmica alta, resistencia mecánica y adecuada adhesión de la película en intervalos amplios de temperatura. La superficie del

sustrato debe ser lisa y suave para obtener buena reproducibilidad de las películas depositadas. Además, debe considerarse la disponibilidad y precio de material. Los sustratos más ampliamente usados para películas policristalinas son: vidrio, sílice fundida, y cerámicos (la mayoría basados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). También se han utilizado materiales orgánicos como las películas poliméricas cuya ventaja es que se pueden obtener materiales flexibles, pero no pueden soportar altas temperaturas y por lo tanto se usan solamente en casos especiales (Hodes, 2002).

## 2.2. Formación del ZnS por el método CBD

La formación de la película puede tener lugar por dos diferentes mecanismos. El primer mecanismo es el que involucra la reacción de especies atómicas en la superficie, este mecanismo se denomina átomo a átomo o ion a ion (Kaur y col., 1980; Froment y Lincot, 1995; O'Brien y Mc Aleese, 2002). El segundo mecanismo es asociado a la aglomeración de coloides formados en la solución, los cuales pueden ser considerados como un crecimiento en agrupamiento o *Cluster*. Para efectos prácticos, la formación del núcleo que da paso a la formación de la película puede ocurrir por un proceso de nucleación heterogénea sobre el sustrato o por un proceso de nucleación homogénea en el volumen de la solución.

La síntesis de películas delgadas de ZnS sobre compuestos tipo calcopirita para ser usadas en dispositivos fotovoltaicos, está siendo investigada para sustituir al CdS fundamentalmente por razones medioambientales. Muchos grupos de investigadores en todo el mundo ha desarrollado metodologías para la síntesis del ZnS, cada uno empleando su propio protocolo. Dependiendo de la composición de los reactivos puede ser un CBD simple de ZnS (Nakada y Mizutani, 2002), un ZnOH (Ennaoui y col., 2003), un ZnO o incluso  $\text{ZnS}_x\text{O}_y\text{H}_2$ .

Para este trabajo de tesis se seguirá la ruta de formación del ZnS empleada por Sartale y col., 2005; Ennaoui y col., 2005, y por Bär y col., 2006. De modo que se preparará por la vía de descomposición de la trietanolamina en solución alcalina en presencia de iones  $\text{Zn}^{2+}$  provenientes de la sal sulfato de zinc heptahidratada

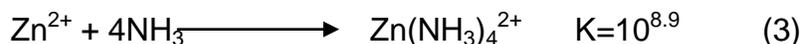
(ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) y un adecuado agente acomplejante como el amoniaco (NH<sub>3</sub>), el cual permitirá la obtención de una especie soluble del Zn<sup>2+</sup> en el medio de reacción. El proceso sencillamente comprende la adición de una cantidad preestablecida de sulfato de zinc en agua desionizada entre 70 y 80°C, intervalo en el que se encuentra la temperatura óptima de formación de la película. Dándose en esta etapa la disociación de los iones de Zn<sup>2+</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> como lo muestra la reacción 1.



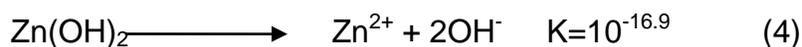
Una vez disociada la sal de zinc, la trietanolamina (TEA) es adicionada bajo agitación, dando paso a la formación del complejo sulfato de zinc tris-trietanolamina, con estructura Zn(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>, ver reacción 2:



Posteriormente es adicionado amoniaco [NH<sub>3</sub>] en la solución, permitiendo que los iones remanentes de Zn<sup>2+</sup> formen el complejo Zinc-Amoniaco, reacción 3:



La adición de amoniaco causa en primer lugar una rápida precipitación del Zn(OH)<sub>2</sub> así:



Este hidróxido es rápidamente redissuelto con NH<sub>3</sub> en exceso, donde la reacción en equilibrio puede ser desplazada a la derecha para reemplazar el Zn<sup>2+</sup> que ha sido acomplejado con NH<sub>3</sub> según la reacción 3.

Un pH alcalino es requerido para descomponer la trietanolamina, luego un agente acomplejante es requerido para prevenir la precipitación del Zn(OH)<sub>2</sub>. El NH<sub>3</sub> se usa para acomplejar el Zn<sup>2+</sup> previniendo la formación y precipitación del Zn(OH)<sub>2</sub>.

A temperatura de laboratorio (~18°C), pH 11 y dado la solubilidad del producto Zn(OH)<sub>2</sub> K<sub>ps</sub>= 10<sup>-17</sup> se puede calcular que una concentración mayor a 10<sup>-11</sup> M es

suficiente para empezar la precipitación del  $Zn(OH)_2$ . Si es adicionado más  $NH_3$  a la suspensión de  $Zn(OH)_2$ , este se redisolverá, y la cantidad de amoniaco puede ser calculada por la constante de estabilidad del complejo entre  $NH_3$  y el Zinc. Para esta reacción, una concentración de zinc de 0.15 M (Iones zinc no acomplexados con tioacetamida) y una concentración de amoniaco libre de 2.1 M dará lugar a una concentración de  $Zn^{2+}$  libre de  $10^{-11}$ M. Después de adicionar el  $NH_3$  justo para el acopleamiento, el mínimo de concentración de  $NH_3$  requerido para prevenir la precipitación del  $Zn(OH)_2$  es 2.7 M.

Finalmente, se adiciona la tioacetamida ( $C_2H_5SN$ ) dando lugar a la ecuación 5, permitiendo la formación del ZnS.

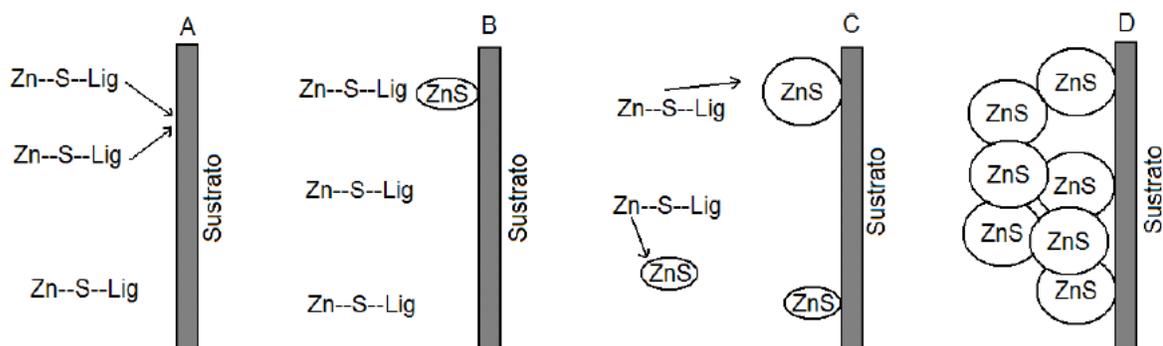


Figura 1. Posibles etapas involucradas en el mecanismo de descomposición del complejo para el caso del ZnS.

En la Figura 1, del complejo Zn-S-Lig, Lig es el ligante (o parte de las especies formadas de Azufre) que se descompone para formar ZnS en la superficie y homogenizando la solución (A.B). Núcleo formado por adsorción del ZnS y descomposición de mas especies complejas (C) hasta que se forma una película de cristales agregados (D).

## 2.3. Semiconductores

Siendo un tercer tipo de materiales, con propiedades eléctricas término medio entre las de los aislantes y las de los conductores, los semiconductores son materiales cuya resistividad eléctrica está entre  $10^{-4}$  y  $10^{-6}$   $\Omega\text{-cm}$ , mientras que la resistividad de los metales varía entre  $10^{-4}$  y  $10^{-6}$   $\Omega\text{-cm}$  y la de los aislantes es superior a  $10^7$   $\Omega\text{-cm}$ .

### 2.3.1. Teoría de bandas de energía

En los átomos libres, los electrones ocupan niveles discretos de energía. Al formarse el sólido, los átomos se aproximan entre sí y su densidad es alrededor de  $10^{22}$  átomos/cm<sup>3</sup>. Debido a la proximidad, las funciones de onda de sus electrones se empiezan a traslapar y los niveles discretos de energía de los átomos individuales se superponen formando bandas de energía (Figura 2), si existen muchos átomos cada nivel de energía se divide en un conjunto casi continuo de niveles que constituyen una banda.

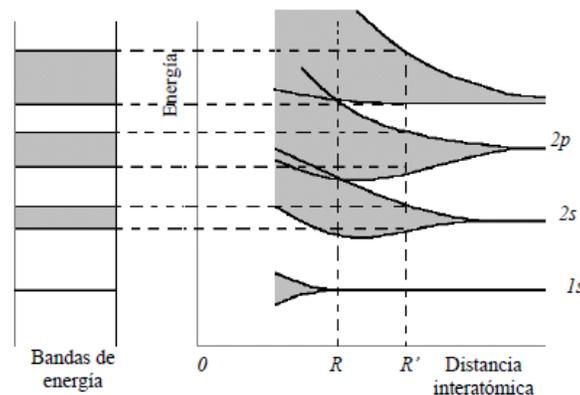


Figura 2. Formación de bandas de energía como función de la separación de los átomos.

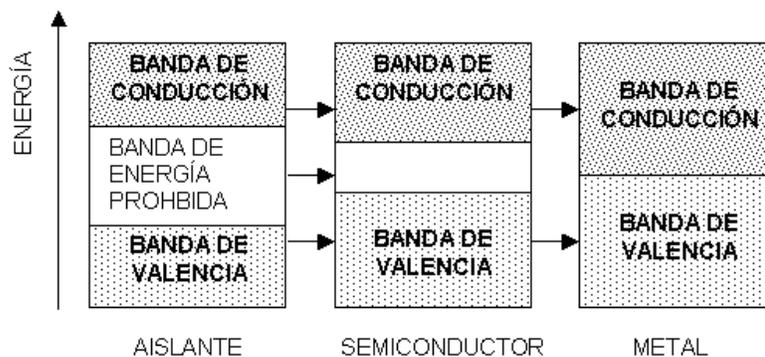
Las bandas de energía permitidas, están separadas unas de otras por brechas denominadas bandas prohibidas. En las bandas prohibidas no hay estados de energía permitidos y no podemos encontrar un electrón en ese intervalo de energías. Las bandas asociadas con las capas completas internas en los átomos originarios tienen las cantidades exactas de electrones que les permite el principio de exclusión

de Pauli. En estas bandas los orbitales no sufren alteraciones significativas y retienen su carácter atómico al formarse el sólido. La banda correspondiente a la capa atómica más externa ocupada por los electrones de valencia es la más interesante desde el punto de vista de las propiedades de los sólidos. Esta banda se llama banda de valencia (BV) y se caracteriza porque está completamente llena con electrones. La siguiente banda más alta de estados de energía, no contiene electrones y se llama banda de conducción (BC). Si un electrón fuera colocado en la BC, podría moverse a lo largo del material bajo la influencia de un campo eléctrico.

El ancho de la banda prohibida (diferencia de energía entre el punto más bajo de la BC y el punto más alto de la BV) y la disponibilidad relativa de electrones es lo que determina si un sólido es un conductor, un semiconductor o un aislante. En un semiconductor, la banda de energía prohibida generalmente se extiende desde 0.3 hasta 4 eV y la densidad de electrones en la BC (o de huecos en la BV) es comúnmente menor de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Por el contrario, en un conductor no hay brecha prohibida y la concentración de electrones es del orden de  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  (Hodes, 2002; Tarrach, 2001).

Los aislantes, por otra parte, tienen una banda prohibida muy ancha, generalmente mayor de 4eV, y no tienen electrones en la BC ni huecos en la BV.

La Figura 3 muestra un diagrama simplificado de bandas de energía de éstos tres tipos de materiales.



Figuras 3. Bandas de energía de conductores, semiconductores y aislantes.

La estructura de bandas en los semiconductores está dada por la reacción energía-momento ( $E-k$ ) de los electrones en el semiconductor. La forma más simple de bandas de energía en cristal consiste de una BC parabólica con un mínimo en  $k = 0$  y una BV parabólica con un máximo en  $k = 0$  (Figura 4), aunque la mayoría de los cristales tienen estructuras de bandas mucho más complejas.

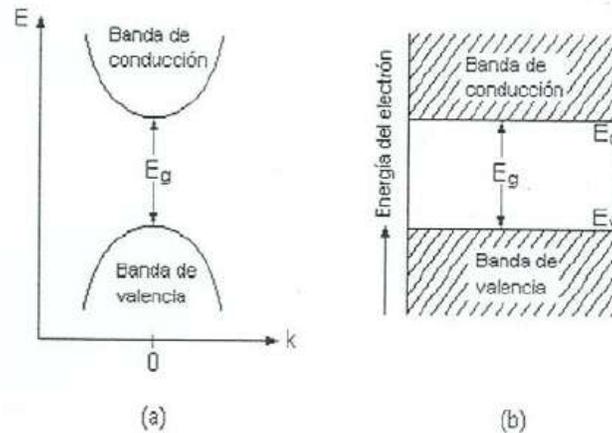


Figura 4. (a) Forma más simple de estructura de bandas en un semiconductor con BC y BV parabólicas con extremos en  $k = 0$ . (b) Diagrama de bandas de energía simplificado.

### 2.3.2. Clasificación de semiconductores

Existen diversas formas de clasificar a los materiales semiconductores. Una de estas formas es clasificarlos por su composición. En base a este modo de clasificación se pueden encontrar los semiconductores elementales, formados por un solo elemento, como el silicio y el germanio. Por el otro lado aparecen los semiconductores compuestos, formados por dos o más elementos, como el sulfuro de cadmio y el sulfuro de cobre.

Otra forma de clasificar los materiales semiconductores, quizás la manera más utilizada e importante, sea por el tipo de conducción eléctrica a la que dan origen de acuerdo a su composición atómica. Un material semiconductor puede conducir

corriente de dos maneras diferentes: conducción por electrones y conducción por huecos.

Se puede manipular un material semiconductor al doparlo con otros átomos y de esta forma controlar su mecanismo de conducción, formando un semiconductor que conduzca por electrones o por huecos. Las propiedades eléctricas de un semiconductor pueden ser alteradas de la forma que se desee adicionando cantidades controladas de átomos específicos que impurifiquen la red cristalina, conocidos como átomos dopantes. Dependiendo del tipo de átomo dopante adicionado, el flujo de carga dominante en el semiconductor será ya sea, por electrones en la banda de conducción o por huecos en la banda de valencia.

Los semiconductores pueden también ser clasificados por el estado de la red cristalina, por la presencia de impurezas y por la concentración de cargas como semiconductores intrínsecos, extrínsecos o degenerados.

Los primeros, semiconductores intrínsecos, son aquellos cuyo comportamiento eléctrico se basa en la estructura eléctrica inherente al material puro. A temperatura 0 Kelvin no existen portadores de carga libres y el semiconductor se comporta como aislante. Por efecto térmico, los electrones en la BV son promovidos a la BC y a medida que aumenta la temperatura, aumenta el número de electrones promovidos a la BC.

Los semiconductores extrínsecos son aquellos cuyas características eléctricas están determinadas por átomos de impurezas que se introduce en pequeñas cantidades y poseen características de valencia diferentes de la red atómica del semiconductor. Cuando la impureza tiene mayor número de electrones de valencia que el semiconductor, a este se le denomina tipo n. n se refiere a negativo, el tipo de carga eléctrica que transportan los electrones (Tarrach, 2001).

La conductividad eléctrica en los semiconductores tipo n implica el movimiento de electrones procedentes de los átomos de la impureza a través de la BC. Si la impureza tiene menor número de electrones de valencia que el semiconductor, éste

se denomina tipo p, debido a que su conductividad está relacionada con el número de huecos (vacantes positivas) que produce la impureza en la BV.

En el caso de los semiconductores degenerados, se presenta cuando se tiene agentes dopantes y la distancia entre cada átomo dopante dentro de la red disminuye a medida que la concentración de átomos dopantes incrementa, provocando que no solo interactúen con el cristal semiconductor, sino también interactúen entre ellos.

### 2.3.3. Aplicaciones de los materiales semiconductores

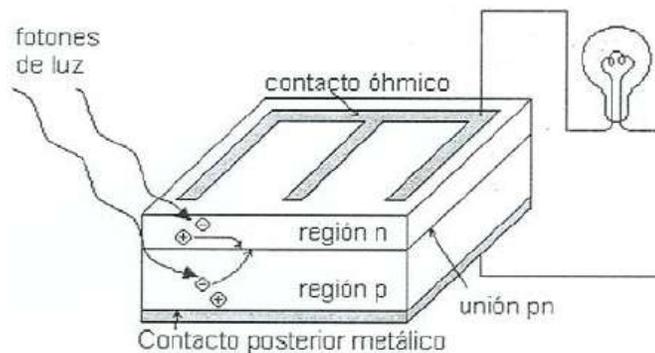
Sin lugar a dudas, el estudio de las propiedades físicas de los materiales semiconductores y sus sorprendentes aplicaciones en el desarrollo técnico de dispositivos eléctricos, representan una de las revoluciones científico-tecnológicas de mayor impacto sobre nuestra sociedad. Para tener una idea de la real magnitud de esta revolución pensemos por un momento en los transistores, probablemente la aplicación tecnológica más importante de los semiconductores. Cualquier habitante del mundo moderno se encuentra rodeado cotidianamente por millones de transistores. Están en el televisor, en el equipo de música, en la máquina de lavar, en el reloj de pulsera, en el teléfono celular. Un computador personal puede llegar a tener algunos miles de millones de transistores. De hecho, en el mundo existen muchos más transistores que personas. Pero, naturalmente, una cosa es usar esta tecnología y otra muy distinta es entender cómo opera (Tarrach, 2001). En este trabajo se utilizarán estas películas semiconductoras para futuras aplicaciones en celdas solares así como eliminar en la medida de lo posible compuestos catalogados tóxicos como por ejemplo el cadmio.

### 2.4. Celdas solares

Las celdas solares son dispositivos que producen electricidad al incidir luz sobre su superficie. La fuente de luz utilizada generalmente es el sol. Las celdas solares modernas están formadas por una unión semiconductor p-n. Cuando dos materiales

semiconductores n y p se unen, los electrones que se encuentran en exceso en el semiconductor n migran hacia el semiconductor p y los huecos del semiconductor p lo hacen hacia el semiconductor n. De esta manera se establece un campo eléctrico en la interfaz de la unión. La celda se completa mediante contactos óhmicos, que es la unión entre las terminales (materiales conductores), y los portadores mayoritarios de cada zona, transfiriendo corriente sin provocar caídas de tensión, en las capas p y n (Carroll, 2003).

La Figura 5 ilustra la operación básica de una celda solar. Los fotones son absorbidos por el semiconductor y en el proceso se generan pares electrón-hueco tanto en el semiconductor tipo p como en el n. Los electrones y huecos se difunden a través del semiconductor a la unión pn, en donde el campo eléctrico existente se encarga de desplazarlos a la región donde estos electrones y huecos son portadores de carga mayoritarios: la región p se carga positivamente mientras la n negativamente, dando lugar a una fuerza electromotriz y en circuito exterior acoplado, a una corriente. El fenómeno de producción de voltajes y corrientes se conoce como efecto fotovoltaico.



Figuras 5. Operación básica de una celda solar. Los portadores de cargas positivas y negativas generados son colectados por la unión pn y dan lugar a una corriente eléctrica en el circuito externo.

## 2.5. El sulfuro de zinc

El sulfuro de zinc (ZnS) es una sal compuesta por un átomo de azufre y otro de zinc. Esta sal es fluorescente y brilla cuando le inciden rayos ultravioleta y radiación alfa, beta o gamma y también por el calor. Presenta bajo índices de radiactividad. El ZnS es un compuesto semiconductor de banda directa de la familia II-VI, tipo n, que se utiliza como material fotoconductor y se aplica a celdas fotovoltaicas, pantallas láser, etc. Tiene múltiples e importantes aplicaciones tecnológicas tales como detectores de infrarrojo, dispositivos optoelectrónicos como diodos de emisión de luz (LED, azul y verde). Las aplicaciones industriales de nuevos materiales basados en semiconductores se derivan de sus propiedades (Bates, 1961).

El azufre está en el grupo de los no metales, en el grupo 6A de la tabla periódica, lo que corresponde a 6 electrones en su capa externa. El zinc a su vez se ubica en el grupo de los metales, en el grupo 2B con dos electrones en su capa externa.

Estos dos se unen mediante enlace iónico (electrovalente) como se muestra en la Figura 6, y se lleva a cabo una transferencia completa de electrones de un átomo a otro, formándose un anión y un catión que se mantienen unidos por fuerzas electrostáticas, dando lugar a la formación de un compuesto iónico que se forma al unirse los átomos de un elemento metálico con uno no metálico para formar una sal.

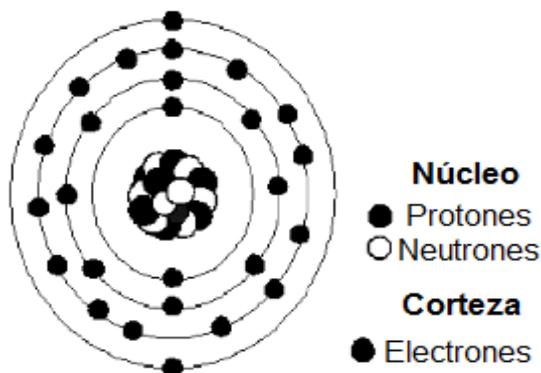


Figura 6. Enlace iónico (electrovalente) entre el zinc y el azufre.

### 2.5.1. Estructura cristalográfica del sulfuro de zinc

El ZnS tiene dos formas alotrópicas (Böer, 1990): la fase  $\beta$  blenda de zinc (esferalita cúbica, Figura 7) que es más estable a temperaturas menores de  $1000^{\circ}\text{C}$  y la fase  $\alpha$  (hexagonal wurtzita, Figura 8). En la fase  $\beta$ , la posición de los átomos de zinc es:  $(0, 0, 0)$ ;  $(1/2, 1/2, 0)$ ;  $(0, 1/2, 1/2)$ ;  $(1/2, 0, 1/2)$  y de azufre es:  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ;  $(3/4, 3/4, 1/4)$ ;  $(1/4, 3/4, 3/4)$ ;  $(3/4, 1/4, 3/4)$ , mientras que en la fase  $\alpha$ , la posición de los átomos de zinc es:  $(1/3, 2/3, 1/2 + z)$  y  $(2/3, 1/3, 1/2 + z)$  con  $z = 0.375$  y la de los átomos de azufre es:  $(1/3, 2/3, 0)$  y  $(2/3, 1/3, 1/2)$ .

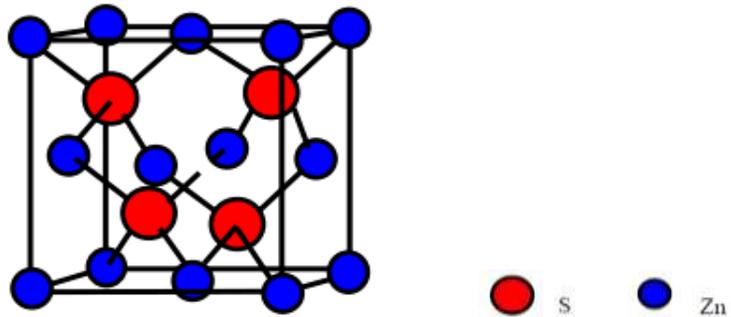


Figura 7. Estructura cristalina del ZnS en la fase  $\beta$  blenda de zinc (esferalita cúbica).

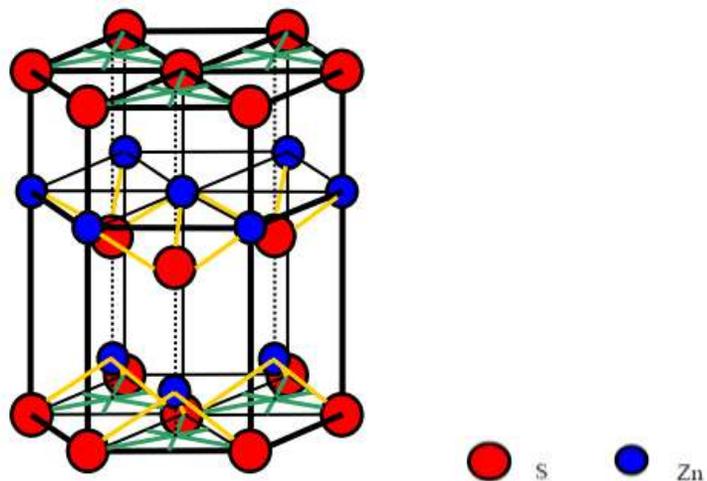


Figura 8. Estructura cristalina del ZnS en la fase  $\alpha$  (hexagonal wurtzita).

La temperatura de transición de la fase  $\beta$  a la fase  $\alpha$  es de 1020 °C en estado sólido (Brady, 1971; Smith y Gersten, 2001), pero ambas pueden coexistir a temperatura ambiente. En general se reconoce que la estructura de tipo cúbica se presenta cuando los enlaces predominantes son los covalentes y cuando el sistema tiene enlaces predominantes iónicos favorece a la forma hexagonal. También se ha estudiado que ambas fases pueden coexistir mezcladas en polvos de ZnS que es posible obtener usando diferentes técnicas de crecimiento produciendo un material electroluminiscente efectivo (Ballentyne 1960; Boudghene Stambouli y col., 1996).

La estructura cristalina que se presenta en las películas delgadas de ZnS depende del método utilizado para su fabricación y de las condiciones de deposición.

Las películas delgadas de sulfuro de zinc pueden emitir luz en diferentes longitudes de onda en dispositivos electroluminiscentes cuando es dopado con diferentes iones (Kina y col., 1996). Por ejemplo ZnS:Mn emite en el intervalo amarillo-naranja, ZnS:SmF<sub>3</sub> y ZnS:Sm, Cl, en color rojo, ZnS:Tb, F, en verde, ZnS:Cu, y ZnS:Cu, Ga en azul-verde, ZnS:Tm y ZnS:Tm, Li en azul.

### 2.5.2. Transmisiones del ZnS

En la escala de clasificación de los materiales, los semiconductores se clasifican en aquellos que poseen una brecha de energía bien definida entre las bandas de valencia y conducción. Es decir, donde poseen la banda de valencia completamente llena y la banda de conducción completamente vacía a temperatura de cero grados Kelvin, separados por una región angosta de energías prohibidas denominada brecha prohibida,  $E_g$ . Esta característica determina la longitud de onda de luz que puede ser emitidas o absorbida por el semiconductor. Dentro de esta amplia lista de compuestos, podemos mencionar el ZnS.

Las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales semiconductores se pueden modificar con la incorporación de elementos en el compuesto, que en algunos casos se denominan impurezas, dopaje y/o impurificaciones (Ballentyne 1960).

Cuadro 1. Longitudes de onda y energías de brecha prohibida para algunos compuestos semiconductores.

Región del espectro electromagnético	Longitudes de onda	Banda de energía prohibida (eV)	Semiconductor
Negro	780	1.58	CdTe
Rojo	700	1.73	CdSe
Verde	540	2.25	ZnTe
Azul	500	2.42	CdS
Azul	450	2.70	ZnSe
Violeta	380	3.37	ZnO
Ultravioleta	Rayos cósmicos	3.60	ZnS

### 2.5.3. Energía de banda del sulfuro de zinc ( $E_g$ )

La energía de la banda prohibida del ZnS es de 3.54 eV para la fase cúbica y 3.8 eV para la fase hexagonal (Fang y col., 1993). Cuando ambas fases están mezcladas, la energía promedio de la banda prohibida decrece cuando la fracción de la fase cúbica se incrementa (Halloway y col., 1994).

El relativo bajo valor de energía permite el salto de electrones desde la banda de energía más baja (BV) hasta la banda superior (BC) por cantidades razonables de energía térmica u óptica.

En el Cuadro 2, se muestran valores de energía ( $E_g$ ) a temperatura ambiente (25°C) de diferentes semiconductores que han sido objeto de estudio de los investigadores (Ashcroft y col., 1969).

Cuadro 2. Valores de  $E_g$  a 25°C para varios semiconductores

<b>Semiconductor</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>	<b>Semiconductor</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
Si	1.11	InSb	0.18
Ge	0.67	ZnS	3.60
SiC	2.86	ZnO	3.37
AlP	2.45	ZnSe	2.70
AlAs	2.16	ZnTe	2.25
AlSb	1.60	CdS	2.42
GaP	2.26	CdSe	1.73
GaAs	1.43	CdTe	1.58
GaSb	0.70	PbS	0.37
InP	1.35	PbSe	0.27

#### 2.5.4. Usos y aplicaciones de las películas delgadas de ZnS

Las películas de ZnS se utilizan ampliamente en diferentes dispositivos: laser y diodos emisores de luz azul, material luminiscente en diferentes dispositivos optoelectrónicos, capas antirreflejantes para celdas solares, capas fotosintéticas, detectores de partículas  $\alpha$  (Ichiboshi y col., 2006), entre otros.

Además el ZnS es usado en forma de polvo en los osciloscopios de las pantallas de emisión de campo de tubos de rayos catódicos. En estas y otras aplicaciones el uso de películas delgadas proporciona una resolución más alta y el contraste de éstos dispositivos, además de tener baja disipación de energía con ahorro de la misma y la posibilidad de usar una gran área además de que ocupan menos espacio

comparadas con las pantallas que utilizan cinescopio (Wang y col., 1997; Jones y col., 1998).

#### 2.5.5. Técnicas más comunes de obtención del ZnS y ventajas del CBD

Existen muchos métodos para obtener películas delgadas de sulfuro de zinc (ZnS), entre estos cabe mencionar: Epitaxia de haces moleculares, Pirólisis por Rocío, Erosion catodica por plasma químico de H<sub>2</sub> (Deulkar y col., 2004), Sol-Gel, Electrodeposición química y baño químico (CBD).

##### 2.5.5.1. Epitaxia de haces moleculares

El crecimiento epitaxial de haces moleculares, o MBE, es un crecimiento especial de materiales denominado epitaxial por la forma en que se desarrolla y crece el cristal. En un crecimiento epitaxial, se usa como semilla, es decir, como precursor del cristal, al sustrato mismo.

En particular, en el MBE, el sustrato es mantenido en vacío a una temperatura que se encuentra generalmente entre 400-800°C. El material semiconductor y el agente dopante son evaporados hacia la superficie del sustrato. Una de sus principales ventajas es que se puede controlar, de manera muy precisa, la cantidad de átomos dopantes y así lograr perfiles muy complejos.

##### 2.5.5.2. Epitaxia en fase líquida

El crecimiento epitaxial en fase líquida también presenta la misma forma de crecimiento. En realidad es relativamente sencillo, en el cual el sustrato es sumergido en una fase líquida del compuesto que se desea depositar. Mientras la solución es enfriada lentamente, una capa de semiconductor monocristalino crece en la superficie del sustrato.

##### 2.5.5.3. Deposición por vapores químicos

Es un método de formación y deposición de películas por medios químicos. En general se realiza al pasar una mezcla de gases a través del sustrato, el cual se calienta.

La temperatura se selecciona de tal manera que los gases reaccionen o se descompongan de modo que formen un sólido cuando entren en contacto con la superficie caliente del sustrato.

La rapidez de deposición es lenta, usualmente menor a los 250 $\mu$ m/h. La película resultante es de grano fino y de alta pureza.

#### 2.5.5.4. Erosión catódica

“Sputtering” en inglés, es una de las técnicas más populares de crecimiento de películas delgadas. Existen en general dos sistemas: sputtering dc y sputtering rf.

En el sputtering dc, se requiere, antes que nada, generar un alto vacío para eliminar la humedad y las partículas y átomos que sean indeseables en la película. Posteriormente, la cámara se llena con algún gas inerte, generalmente argón. Dentro de la cámara, se colocaran tanto los blancos donde se formará e impactará el plasma, como los sustratos. Los blancos deben ser buenos conductores, pues se desea que el blanco actúe como ánodo. El cátodo es un metal o soporte donde se colocará al sustrato. Una vez que se ha llenado la cámara con gas inerte, se aplica un voltaje entre los electrodos. El voltaje debe ser suficiente para ionizar el argón y así formar el plasma, el cual impactará al blanco, desprendiendo partículas cargadas del mismo. Debido a que se encuentran cargadas, se dirigirán hacia el cátodo, depositándose en el sustrato. En la elaboración de compuestos como el nitruro de titanio, el blanco es el titanio, a parte del argón, a la cámara se introduce también nitrógeno, el cual reaccionará con los iones de titanio desprendidos del blanco, formando un compuesto que impactará y se adherirá al sustrato.

El sputtering rf se utiliza para hacer depósitos de elementos o sobre elementos que no sean tan buenos conductores, y aquí se cambia el voltaje dc por radiofrecuencia para generar el plasma.

#### 2.5.5.5. Pirólisis por rocío

En esta técnica es muy importante calentar el sustrato. Se rocía sobre el sustrato la solución que contiene disuelto al compuesto que se espera formar. Debido a que el sustrato se encuentra caliente, los solventes volátiles en los que se encuentra disuelto el compuesto se evaporan, formando únicamente una película del compuesto deseado. Es muy importante el utilizar sustancias que se descompongan a temperaturas relativamente bajas y que no dejen otro residuo sólido que el que debe formar la película.

#### 2.5.5.6. Sol-Gel

En este método, se utilizan precursores para formar los compuestos. Los de mayor uso son los alcoxidos. Se cuenta inicialmente con un sol, que es una solución que tiene suspendidas partículas muy pequeñas. Al entrar en contacto con otra solución se forma una especie de gel.

Existen diferentes técnicas para formar la película a partir de esta técnica. Una es el sumergido de un sustrato en el sol y se retira a velocidad controlada. El sol gelifica en el sustrato y se le da un tratamiento térmico posterior para eliminar el solvente y formar la película del compuesto. En una variante de esta técnica, el sustrato se mantiene fijo y lo que se mueve es el recipiente que contiene al sol.

#### 2.5.5.7. Baño químico

Como ya se mencionó anteriormente, es una técnica novedosa, en la cual se lleva a cabo una reacción en fase líquida que genera como resultado la síntesis del semiconductor. Básicamente, se colocan los reactivos que darán origen a las condiciones necesarias y al aporte atómico de cada elemento del semiconductor y se genera una reacción química, de la cual, el producto de la reacción, precipitará y se

adherirá al sustrato y a las paredes del reactor, formando las películas semiconductoras buscadas.

Entre las ventajas de esta técnica se encuentran:

- Las temperaturas de crecimiento son mucho más bajas que las requeridas en otros métodos como la evaporación al vacío o el CVD (deposición química en fase vapor), no superando los 100°C lo que evita oxidación y corrosión cuando se utiliza sustratos metálicos.
- Permite el uso de sustratos de puntos de fusión bajos como el vidrio y medios con puntos de ebullición bajos como las soluciones acuosas.
- La estequiometría del producto es alcanzada por el producto de solubilidad, lo cual conduce a obtener películas homogéneas.
- Se pueden introducir fácilmente agentes impurificantes (proceso de dopado) como un proceso posterior (nitrógeno por ejemplo).
- El proceso es simple, reproducible a gran escala y de bajo costo (Ennaoui y col., 1998; De la Olvera y col., 2002).

El crecimiento de películas delgadas por CBD se lleva a cabo mediante una serie de etapas (reacciones) como son; la aparición de átomos en la superficie (adsorción) seguida de la difusión superficial, nucleación y formación de nuevas capas. Cada una de estas etapas, depende individualmente de la etapa previa y al mismo tiempo depende de los parámetros del proceso de depósito como son la velocidad de depósito, el pH, temperatura y naturaleza del material a depositar. El conjunto de todas estas determinan el modo de crecimiento y finalmente la morfología y las propiedades fisicoquímicas de la capa depositada. Controlando bien esos parámetros, se evitará la producción de agregados o partículas coloidales en la solución a través de la liberación lenta de uno de los iones precursores hacia el sustrato (Robles y col., 1997).

## 2.6. Métodos de caracterización de las películas

Una vez obtenidas las películas de ZnS, es necesario conocer su composición, estructura, espesor y otras propiedades. Para ello se usan varias técnicas, que se describen brevemente a continuación.

### 2.6.1. Espectroscopia UV-Visible

Este tipo de espectroscopia involucra absorción de luz por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado electrónico basal a uno excitado. La longitud de onda requerida se encuentra entre 190 y 800 nm. Del intervalo total de longitudes de onda que se proporcionan a la molécula, solo se absorben aquellas que producen este cambio. Posteriormente la molécula regresa a su estado inicial disipando la energía.

La intensidad de la radiación absorbida por una muestra depende de la interacción entre la radiación electromagnética, el sistema de electrones de la molécula y su polaridad en el estado excitado. La intensidad de absorción puede expresarse como transmitancia (T) (Mayra Angélica, 2008):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (6)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente e  $I$  es la intensidad de la radiación que sale de la muestra, aunque es más conveniente el uso de la absorbancia, que es el logaritmo de la transmitancia

$$A = \log T = \log \frac{I}{I_0} \quad (7)$$

Para determinar el valor de  $E_g$  en semiconductores, normalmente se emplea la ecuación:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{m/2} \quad (8)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $m$  la transición entre bandas. Cuando las transiciones son directas, se tiene que  $m$  es igual a uno, por lo que:

$$E_g = hv - \frac{\alpha^2}{A^2} \quad (9)$$

De esta ecuación se tiene que  $\alpha^2$  es directamente proporcional a  $(hv-E_g)$ , cuando  $\alpha^2$  es igual a cero, se tiene que  $hv = E_g$  por lo que se puede relacionar la energía de banda prohibida de esta última.

$$E_g = hcv = \frac{hc}{\lambda} \quad (10)$$

Siendo h la constante de Planck y c la velocidad de la luz, la ecuación de  $E_g$  es:

$$E_g[\text{eV}] = \frac{1239.84}{\lambda(\text{nm})} \quad (11)$$

#### 2.6.2. Modelo de Tauc:

Varios métodos pueden ser usados para determinar la energía de Gap y el espesor de una película de manera rápida sin destruirla. Generalmente se basan en el análisis óptico del espectro de absorción.

El modelo de Tauc se usa en el estudio de semiconductores amorfos, y permite obtener la energía de Gap y el espesor de la película. La obtención de dicha energía se hace midiendo el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) del material como función de la energía del fotón y, generalmente, este se obtiene por medidas en la absorbancia de la película, la reflectancia y el espesor (Jellinson y Merkulov, 2000)

El modelo de Tauc asume que los bordes de la banda de conducción y de valencia son parabolícos. Dado que las medidas de absorbancia (A) son usualmente descritas como función de la longitud de onda ( $\lambda$ ), se obtiene la siguiente ecuación:

$$\alpha = B^2 hc \lambda \left( \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^2 \quad (12)$$

Donde:

$\lambda_0$  = Longitud de onda correspondiente a la energía de Gap.

$h$ = Constante de Planck.

$c$ = Velocidad de la luz.

$\alpha$ = Definido por la ley de Lambert-Beer, utilizando su definición para la transmitancia y se relaciona con la absorbancia por la siguiente ecuación:

$$\alpha = 2.3 \left( \frac{A}{x} \right) \quad (13)$$

“ $x$ ” representa el espesor de la película y es necesario conocerlo para poder determinar la absorbancia.

### 2.6.3. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD), como técnica no destructiva, es ampliamente utilizada para estudiar la composición, la calidad y la estructura de los cristales semiconductores. En 1913, Bragg observó como los sólidos cristalinos tienen patrones de difracción muy característicos, con picos cuya intensidad depende de  $\lambda$  y de la orientación del cristal respecto de la fuente de rayos X. Bragg explicó sus observaciones considerando que los cristales están formados por familias de planos atómicos paralelos separados periódicamente. De manera empírica, Bragg demostró que para obtener picos de difracción es necesario que: (i) los rayos X se reflejen especularmente en cada plano de átomos y (ii) los rayos reflejados por cada plano de átomos interfieran de manera constructiva. Como se muestra en la figura 9, si se supone que los rayos X se reflejan especularmente, la diferencia de camino entre rayos reflejados en diferentes planos atómicos es igual a  $2 d \sin\theta$ , donde  $d$  es la distancia entre planos y  $\theta$  el ángulo con que inciden los rayos X sobre el cristal. Para que los rayos reflejados en los distintos planos interfieran constructivamente es necesario que las diferencias entre sus recorridos sean igual a un múltiplo entero de  $\lambda$ . Es decir que:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (14)$$

Esta ecuación se conoce como “la Ley de Bragg” la cual nos permite determinar, experimentalmente, la distancia entre planos atómicos,  $d$ , midiendo el ángulo  $\theta$  para un valor conocido de  $\lambda$ .

Información más específica acerca de esta técnica de caracterización puede encontrarse en los libros: “Elements of X-Ray Diffraction” (Cullity, 1978) y “Láminas Delgadas y Recubrimiento, Preparación, Propiedades y Aplicaciones” (Albella, 2003).

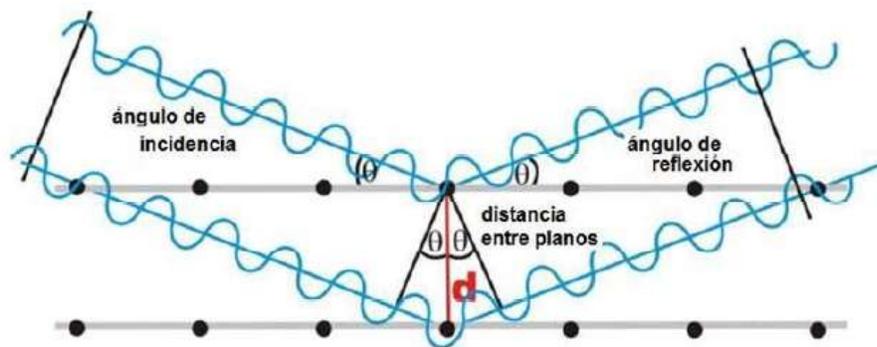


Figura 9. Representación esquemática de la ley de Bragg.

#### 2.6.4. Técnicas de microscopía (SEM, TEM)

Para la caracterización microscópica, las principales técnicas empleadas en esta tesis son: la microscopía electrónica de barrido (de sus iniciales en inglés, SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (de sus iniciales en inglés, TEM).

##### 2.6.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En esta técnica, la imagen de la muestra se genera barriendo su superficie con un haz de electrones con energías del orden de decenas de keV. Al interactuar los electrones con la superficie se emiten, entre otras partículas, electrones secundarios con una energía inferior a la del haz de electrones de excitación. El número de electrones secundarios que se emiten en cada punto de la muestra depende de su

topografía, de modo que su detección permite construir una imagen de la superficie. Estos microscopios alcanzan magnificaciones de hasta 250,000 X. En esta tesis se usó el SEM para estudiar la morfología de las superficies y estimar el espesor de recubrimiento obtenido (Stradling, 1990; Albella, 2003).

#### 2.6.4.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Esta técnica difiere de la de barrido en que, para formar y obtener la imagen, la muestra es atravesada por un haz de electrones de alta energía (cientos de keV). A la salida de la muestra los electrones son detectados en una pantalla fluorescente, una película fotográfica o una cámara CCD. Para que los electrones puedan atravesar la muestra, debe reducirse su espesor hasta 100-200 Å mediante pulido mecánico y un ataque con iones de Ar (Ion Beam Milling). El TEM permite detectar defectos estructurales, realizar análisis de composición y establecer la calidad de las intercaras en heteroestructuras nanométricas (Stradling, 1990; Albella, 2003).

#### 2.6.5. Resistividad por cuatro puntas

La resistividad es una propiedad de los materiales que indica la capacidad de los mismos para conducir la corriente eléctrica. Es dependiente de la temperatura y de las propiedades del material, como las impurezas o inclusiones. Se diferencia de la resistencia en que la resistencia es dependiente de la resistividad y de las dimensiones del material. Conocer la resistividad de un material nos da una idea de su comportamiento eléctrico y de las características de una película. Nos permite comparar la forma en que un material conducirá la corriente y, para el caso particular de las películas delgadas, evaluar si es conveniente y práctico el uso de películas para aplicaciones que tengan que ver con conducción eléctrica.

Cuando las medidas de resistividad se realizan en muestras con forma definida, ya sea circular o cuadrada, se utiliza el llamado método de las cuatro puntas. La corriente se introduce por dos de las cuatro puntas (externas), colocándolas de forma perpendicular a la muestra, mientras que el voltaje se mide en las puntas intermedias, evitando así el error debido a la caída de voltaje en los contactos. Hoy

en día, existen equipos sofisticados que pueden realizar la medida de la resistividad en el material en cuestión de segundos, sin necesidad de mucho espacio ni de mucho tiempo.

Generalmente, para poder obtener los valores de resistividad de una película, es necesario conocer el espesor de la misma, así como las dimensiones del sustrato.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. General

Obtener películas delgadas semiconductoras de ZnS por la técnica de baño químico con propiedades adecuadas para ser aplicadas en dispositivos optoelectrónicos.

#### 3.2. Específicos

- Crecer películas de ZnS la técnica de baño químico.
- Variar la razón  $[Zn]/[S]=R$  para encontrar las mejores condiciones de depósito de las películas de ZnS crecidas por la técnica de baño químico.
- Caracterizar las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de las películas de ZnS.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Materiales

- Microespátulas
- Pipetas serológicas (25-250  $\mu\text{L}$ , 0.5-5 mL)
- Platos desechables para pesar
- Probetas (50 y 100 mL)
- Sustratos de vidrio
- Termómetro de mercurio (-20°C a 150°C).
- Vasos de precipitado (50, 100, 200 y 600 mL).

### 4.2. Reactivos y soluciones

- Ácido clorhídrico
- Ácido nítrico
- Ácido sulfúrico
- Agua desionizada
- Agua destilada
- Cloruro de amonio
- Hidróxido de amonio
- Mezcla crómica
- Nitrógeno de alta pureza
- Sulfato de zinc heptahidratada
- Tioacetamida
- Trietanolamina

### 4.3. Equipo

- Agitador magnético
- Balanza analítica
- Baño de ultrasonido
- Campana de extracción

- Pistola de nitrógeno
- Plato caliente
- Reactor de baño químico con tapones esmerilados

#### 4.4. Obtención de las películas de ZnS

- Antes de todo se revisaron que el material esté limpio y en buen estado para su uso.
- Se colocaron en la campana de extracción el plato caliente y sobre él, el recipiente de baño químico, reactor para CBD. Se agregó al recipiente de baño químico un volumen de 450 mL de agua desionizada.
- Una vez que el volumen se completó, se colocaron los sustratos en posición sobre el portaobjeto del reactor, y se le dio agitación moderada al baño con la ayuda del agitador magnético previamente colocado en el recipiente.
- El baño se calentó hasta que la temperatura alcance los 75°C.
- Se pesaron los reactivos a utilizar mientras que el baño alcanza la temperatura deseada. La cantidad de reactivos es función de la razón  $[Zn]/[S]=R$ , donde  $R=1,3,5,7,9$  y  $12$ .
- Una vez que se alcance la temperatura deseada en el baño, se cronometraron 30 minutos, procurando mantener esta temperatura constante. Esto para asegurarse que todos los sustratos hayan alcanzado una temperatura homogénea en toda su superficie.
- Pasados los 30 minutos, se agregaron los reactivos en el siguiente orden:
  - Sulfato de zinc
  - Trietanolamina
  - Cloruro de amonio
- La adición de esos últimos reactivos provoca una disminución de temperatura por lo que el baño se debe dejar en agitación y calentamiento constante hasta volver a alcanzar los 75°C.
- Una vez que se alcance nuevamente la temperatura, se agregó una primera alícuota de 10 mL de tioacetamida y se cronometraron de nuevo 30 minutos

para agregar la segunda alícuota también de 10 mL y así sucesivamente hasta agregar los 31 mL.

- Una vez que se termine de agregar la cantidad de tioacetamida necesaria, se dejó el baño en calentamiento durante 20-30 minutos.
- Concluido este intervalo de tiempo, se apagó el plato caliente y es conveniente dejar que se enfríe un poco la solución.
- Con cuidado se retiraron los sustratos y se enjuagaron con agua desionizada.
- Ya enjuagados los sustratos, se colocaron en vasos (cada uno en un vaso independiente) con agua desionizada. El agua debe ser la suficiente para cubrir toda la película.
- Los vasos se introdujeron al baño de ultrasonido (previamente llenado con agua) y se les dio tratamiento durante 10 minutos.
- Concluido este tiempo, se sacaron los sustratos y fueron secados y guardados apropiadamente.

#### 4.4.1. Pruebas de caracterización

Para la caracterización de las películas depositadas se realizaron, en general, las siguientes mediciones:

**Transmisión.** Para obtener las propiedades ópticas del material se obtuvo el espectro de transmisión en un equipo de medición de UV-Visible Perkin Elmer.

**Resistividad por cuatro puntas.** La resistividad de las películas fue medida en un equipo Loresta que utiliza el método de las cuatro puntas y la configuración de Vander-Paw para obtener sus valores de conductividad y resistividad eléctrica.

**Difracción de rayos X.** La composición y estructura cristalina del material depositado se obtuvo mediante los patrones de difracción de rayos X, usando un equipo de Rigaku con una longitud de onda de cobre  $\lambda_{Cu}=1.54 \text{ \AA}$ .

Microscopia electrónica de barrido (SEM). Para obtener la microestructura y forma de las películas, éstas se observaron en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL.

## 5. RESULTADOS

Las películas obtenidas fueron caracterizadas por diferentes métodos siguiendo las metodologías previamente descritas en este trabajo. No fue posible realizar las pruebas para determinar los espesores de las películas pero otros datos obtenidos pudieron ser directamente relacionados y así deducir el tipo de semiconductor que se está obteniendo.

### 5.1. Transmisión

Las películas de ZnS fueron obtenidas por la técnica de baño químico a 75 °C. Las películas son homogéneas muy adherentes al sustrato y libres de huecos. En la Figura 10 se pueden observar los resultados de transmisión de las películas delgadas de ZnS variando la razón  $R = 1,3,5,7,9$  y 12 en porcentaje atómico. Se obtuvieron transmisiones del 80 al 90 %, estas transmisiones son comunes en películas de ZnS ya que son películas transparentes. También se puede observar un corrimiento del borde de absorción el cual es dependiente de la concentración.

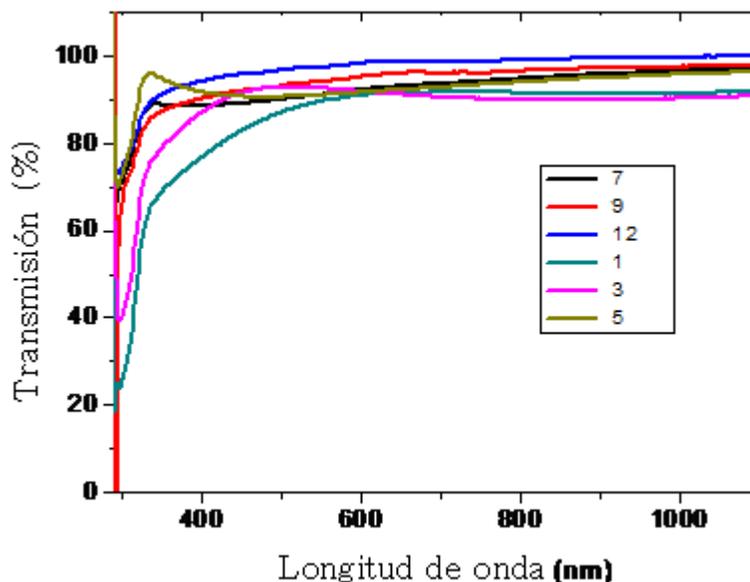


Figura 10. Resultados de transmisión para las películas de ZnS variando R de 1 a 12.

## 5.2. Energía de banda prohibida (Gap)

De los resultados de transmisión y haciendo uso del modelo de Tauc se calculó el ancho de banda prohibida por medio del modelo de bandas parabólicas. En la Figura 11 se muestra un ajuste del ancho de banda prohibida en donde se grafica el coeficiente de absorción y la energía al cuadrado en función de la energía, extrapolando la zona lineal en el borde de absorción, se localiza el ancho de banda prohibida que para el caso de  $R = 1$  fue de 3.82 eV.

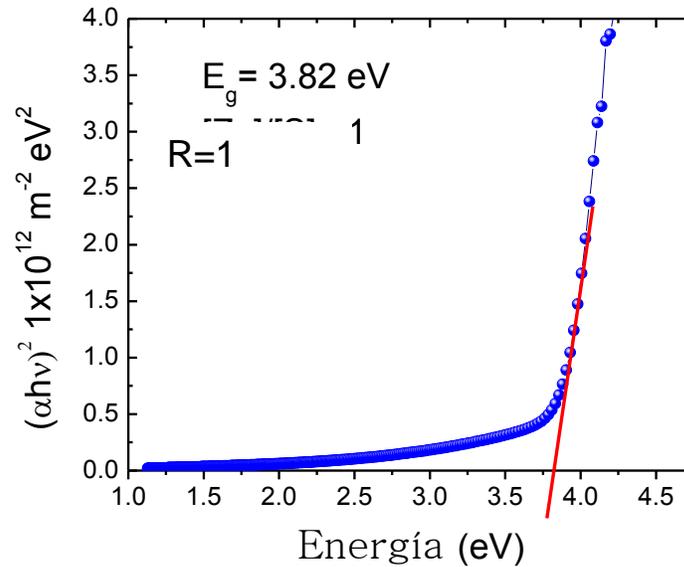


Figura 11. Cálculo del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) para  $R = 1$ .

En la Figura 12 se muestran los resultados del cálculo del ancho de banda prohibida como función de  $R$ . Se puede observar de manera general que el ancho de banda prohibida disminuye conforme se incrementa  $R$ . Se tienen variaciones de 3.82 y 3.18 eV para una razón de 1 y 12 respectivamente. Lo anterior puede ser usado como material ventana en diferentes aplicaciones en dispositivos ya que podemos obtener un ajuste del ancho de banda de acuerdo a la variación de la concentración de los materiales Zn y S en la solución en el reactor de baño químico.

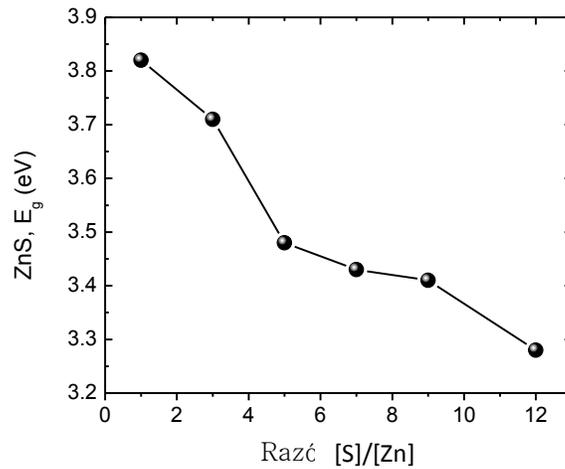


Figura 12. Ancho de banda prohibida de ZnS en función de la razón [S]/[Zn].

### 5.3. Rayos X

En la Figura 13 se muestran resultados de difracción de rayos X, para las películas obtenidas de ZnS. Los picos de difracción muestran una estructura nanocrystalina, cúbica tipo Esfalerita, con planos (111), (200), (113) y (400), éstos planos son más evidentes para las razones 1 y 3. Para razones más altas se puede observar que la estructura es amorfa.

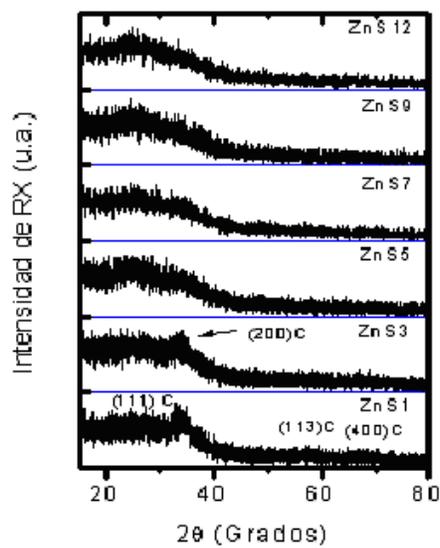


Figura 13. Resultados de difracción de rayos X para las muestras de ZnS.

#### 5.4. Resistencia eléctrica

En la Figura 14 se muestran resultados de resistencia de las películas de ZnS en función de la razón R, la resistencia más baja es para la película con  $R = 3$  con un valor de  $1 \times 10^9 \Omega$ . La resistencia se incrementa conforme R se incrementa. De la literatura se sabe que las películas de ZnS son muy resistivas pero se están aplicando en varios dispositivos para sustituir a sustancias tóxicas como el Cd en compuestos como el CdS.

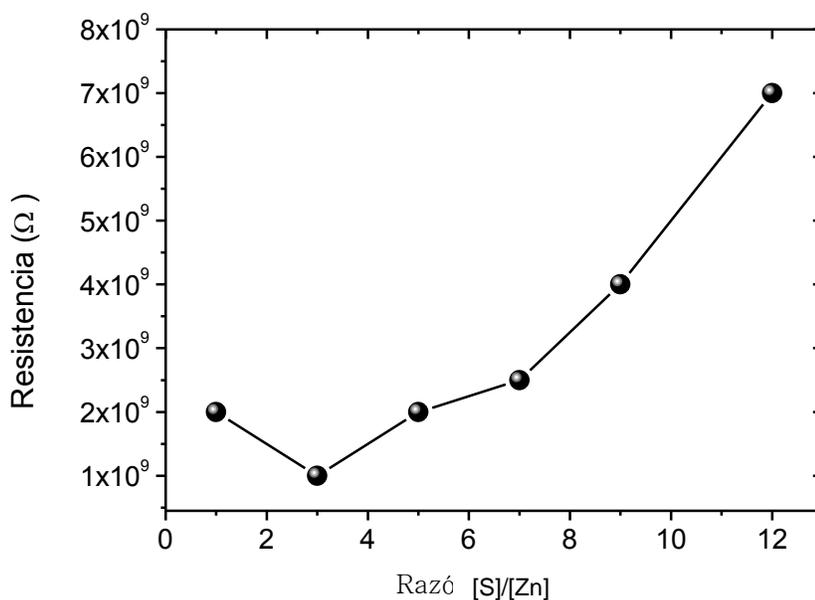


Figura 14. Resultados de resistencia para las películas de ZnS en función de la razón [S]/[Zn].

#### 6.5. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 15 se muestran los resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las muestras de ZnS con  $R = 3$ . En la Figura 15 a) se muestra la imagen a 25,000x, la Figura 15 b) la imagen a 50,000x y la Figura 15 c) la imagen a 100,000x. Como puede observarse en las imágenes de la Figura 15, la película de ZnS está compuesta por agregados nanocristalinos y a 100,000 aumentos no se alcanza a

visualizar muy bien el tamaño del agregado. Estos resultados concuerdan con los resultados de Rayos X en los cuales se obtuvieron películas nanocristalinas.

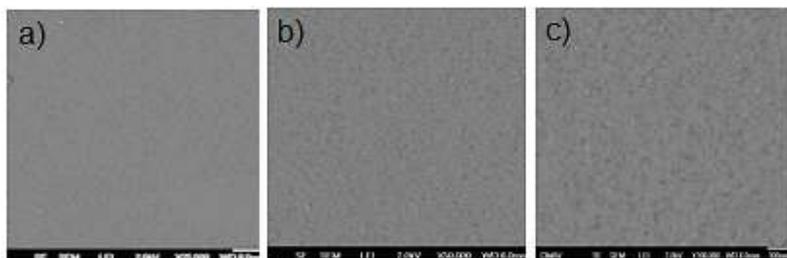


Figura 15. Imágenes de SEM de una película de ZnS con R = 3 a) 25,000x, b) 50,000 x y c)100,000x.

#### 5.6. Desempeño como fotocatalizador

Adicionalmente se realizaron pruebas de foto-degradación de azul de metileno con las películas de ZnS con razón de 3. La concentración de azul de metileno inicial fue de  $2.5 \times 10^{-5}$  moles/L. Los tiempos de irradiación fueron desde 0 hasta 5 horas en pasos de 1 hora. La irradiación fue suministrada mediante un reactor hecho en el laboratorio con una lámpara comercial GT8 de 15 W, la distancia de la fuente de luz a la celda de cuarzo que contiene la solución de azul de metileno y la película delgada de ZnS fue de 4.5 cm ver Figura 16.



Figura 16. Reactor fotocatalítico.

En la Figura 17 se muestran los resultados de la absorbancia en función de la longitud de onda y el tiempo de irradiación en presencia de la película de ZnS. En esta figura se observa como la concentración disminuye en función del tiempo; para cinco horas vemos como la concentración ha disminuido casi a cero. Algo importante para resaltar aquí es que el ZnS es una película delgada preparada por una técnica muy sencilla y económica comparada con materiales semiconductores obtenidos por técnicas más elaboradas así como equipos de 5 a 10 veces más caros.

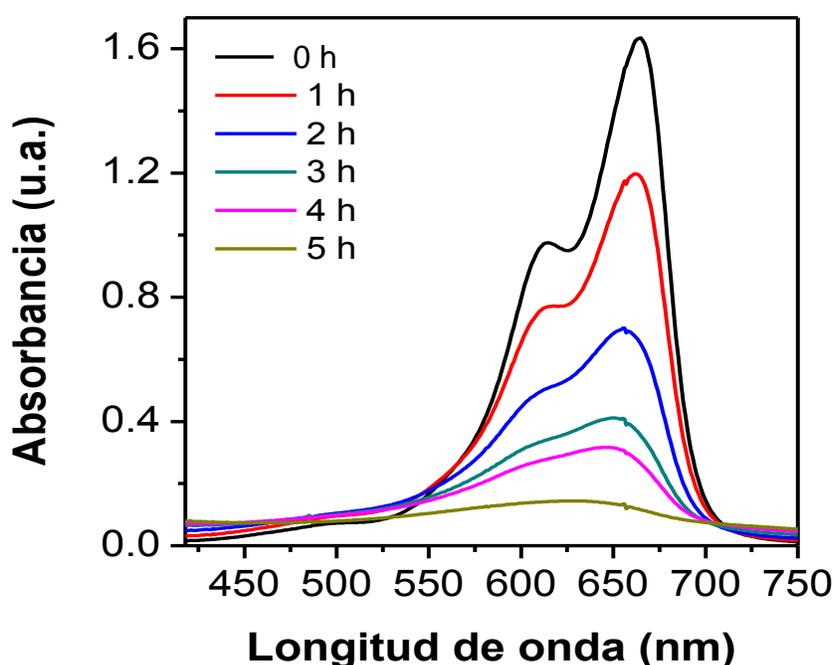


Figura 17. Gráfica de absorbancia en función de la longitud de onda.

En la Figura 18 se muestran los resultados de fotodegradación comparándolos con una película de TiO<sub>2</sub> bajo condiciones idénticas de tiempo y concentración. Se puede observar que la película de ZnS posee menor efectividad pero es poca la diferencia comparándola con la obtención de ZnS que fue crecida a una temperatura de 75 °C mientras que la película de TiO<sub>2</sub> fue sinterizada a 450 °C, además en la bibliografía el TiO<sub>2</sub> ha sido muy utilizado y es hasta ahora el semiconductor más usado en la degradación de compuestos en aire, suelos y agua.

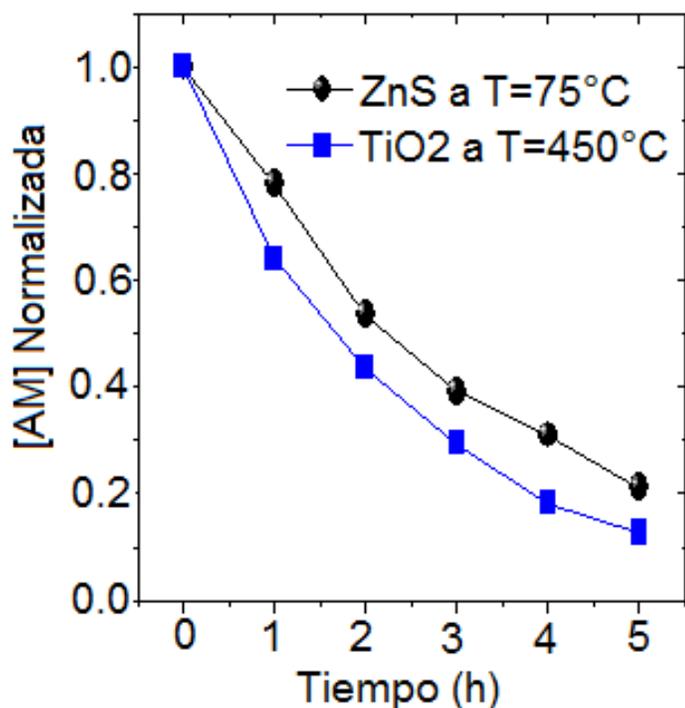


Figura 18. Gráfica de concentración de azul de metileno en función del tiempo para ZnS y TiO<sub>2</sub>.

### 5.7. Análisis de polvos precipitados en el baño

En la siguiente sección, se muestran resultados de polvos de ZnS, estos polvos fueron obtenidos en el fondo del reactor de baño químico, es el exceso de la reacción, lo que precipitó cuando se obtuvieron las películas de ZnS con  $R = 3$ . Estos polvos se filtraron, se lavaron con agua desionizada cuatro veces, después de la última lavada se metieron por 2 horas a la mufla a una temperatura de 100°C para su completo secado.

#### 5.7.1. Difracción de rayos X

Se puede observar en la Figura 19 que existe una mezcla de fases hexagonal y cúbica con nombres Wurtzita y Esfalerita respectivamente. Se puede observar una mayor cantidad de la fase cúbica con planos (111), (200), (220), (113) y (400) mientras que para la fase hexagonal se observan los planos (104), (110) y (2013). Se

puede observar la presencia de picos anchos lo cual nos da evidencia de que es un material con un tamaño de grano muy pequeño o nano-cristalino.

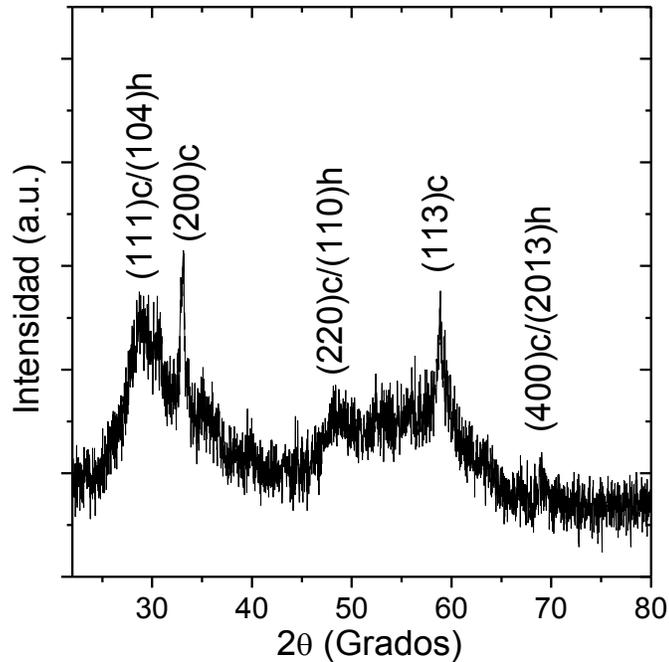


Figura 19. Rayos X de polvo de ZnS con R = 3.

### 5.7.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

En la Figura 20 se muestran los resultados del polvo obtenido de ZnS preparado en el reactor de baño químico con razón de 3. En la Figura 20 a) se muestra a 5,000x, la b) a 10,000x y la c) a 15,000x. Se puede observar como los polvos están compuestos de pequeñas láminas con una longitud aproximada de entre 5 y 20 micras. A 15,000x no es posible observar que estas láminas están compuestas por muchos granos, se requiere una mayor magnificación pero por SEM no fue posible obtener imágenes claras a mayor aumento debido a que son polvos muy resistivos. Es necesario el uso de otra técnica como TEM para poder observar a mayores magnificaciones.

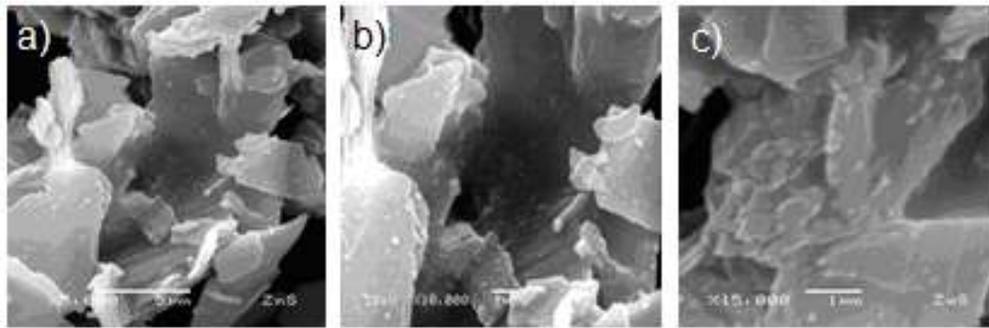


Figura 20. Imágenes de SEM de polvo de ZnS con  $R = 3$ .

## 6. DISCUSIÓN

Se usaron varias técnicas de caracterización en el desarrollo de este trabajo para de un lado determinar las propiedades de las películas que se obtuvieron y de otro lado encontrar la razón a la cual se obtuvo las películas con las mejores propiedades para su aplicación en celdas solares. En la literatura ya se sabe que los mejores semiconductores son de tipo n, con una gran capacidad de transmitir la luz por sus capas de espesores delgados, y un gran poder de interaccionar con otras partes de la celda solar (Kamikoto y col., 2006). No se pudieron medir los espesores de las películas obtenidas, pero datos como los de transmisión que se obtuvieron, fueron suficientes para poder hacer una buena selección.

Los espectros de transmisión de las películas obtenidas, se encuentran entre el 80% y 90%. Este porcentaje, al aumentarse reduciría el espesor de las películas, lo que se puede hacer disminuyendo el tiempo de deposición. El mismo es muy bueno para las aplicaciones futuras de éste material.

De los resultados de ancho de banda prohibida para las películas de ZnS, se observa que éstos varían en función de la concentración de los reactivos principales. Se obtuvieron diferentes valores de ancho de banda prohibida para las diferentes razones de  $[S]/[Zn]$  estudiadas en el presente trabajo de investigación. El tener la oportunidad de sintonizar el ancho de banda tiene bastantes aplicaciones en diferentes dispositivos optoelectrónicos, esta variación está directamente relacionada con la transmisión de las películas, a mayor ancho de banda prohibida mayor transmisión. Cabe notar también que se puede modificar el borde de absorción de la película variando la concentración de azufre en el reactor de baño químico.

La estructura cristalina de las películas obtenidas fue determinada usando la técnica de difracción de rayos X. Es posible ver que se obtuvieron dos tipos materiales diferentes; películas nanocristalinas tipo esfalerita y otras amorfas. Cabe mencionar que la estructura con planos preferenciales fue la de cúbica.

Los resultados de resistencia nos muestran que las películas de ZnS obtenidas son muy resistivas. La más baja resistencia que se obtuvo fue para una razón  $[Zn]/[S] = 3$ , esa razón corresponde a la película que observamos con mejores propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas. Se estima que esta razón favorecerá la eficiencia de una celda solar (Cetiröngü y col., 2006), y eso es debido a que las cargas que se generan, están en constante movimiento, y se mueven con mejor facilidad sobre la película semiconductor por lo que tienen menos probabilidad de recombinación.

Las imágenes de SEM de las películas con razón igual a 3 confirman el hecho de que las películas son nanocristalinas con un tamaño de grano muy pequeño, lo que le confiere mejores razones para ser aplicada en celdas solares.

Los datos de desempeño fotocatalítico demuestran la degradación de la solución de azul de metileno que está en contacto con la película de ZnS bajo iluminación, la solución degrada disminuyendo la absorbancia de la solución. La fotocatalisis es una excelente técnica de oxidación avanzada para disminuir los contaminantes y una principal ventaja es que se obtiene la mineralización del contaminante a partir de luz y un semiconductor. Haciendo una comparación con el  $TiO_2$  que hasta la fecha es el más usado, se puede decir que las películas de ZnS tuvieron un buen desempeño fotocatalítico, lo cual abre la posibilidad de aplicaciones en este campo. Cabe resaltar que las condiciones de obtención del ZnS son más económicas y se necesita menor energía calorífica para la obtención de la fase que es fotoactiva que en el caso del  $TiO_2$ .

## 7. CONCLUSIONES

Las características de los semiconductores varían de uno a otro y dependen de las condiciones de trabajo del baño químico, tales condiciones se deben encontrarse experimentalmente.

Se lograron sintetizar películas semiconductoras de ZnS mediante una de las técnicas más sencilla, económica y versátil que es la Deposición por Baño Químico.

Se crecieron películas semiconductoras libres de huecos y muy adherentes al sustrato con propiedades apropiadas, a partir de parámetros fijos tales como concentración, temperatura, agitación y tiempo.

Mediante las técnicas de caracterización utilizadas, se confirma la obtención de las películas de ZnS nanocristalinas.

La técnica empleada para este trabajo constituye una alternativa atractiva para el crecimiento de películas delgadas de ZnS así como su obtención en polvo, siendo una de las técnicas de crecimiento de más bajo costo hasta el momento.

El CBD por lo tanto constituye un método con el cual se puede controlar además del espesor, la calidad de las películas. Mediante parámetros fijos importantes encontrados en este trabajo para el crecimiento de películas de ZnS como temperatura, concentración y tiempo de depósito.

Los resultados son conducentes a sugerir que las películas obtenidas presentan un ordenamiento nanocristalino y buen desempeño óptico como para ser usadas en celdas solares y aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, principalmente las obtenidas a razones de concentraciones  $R = 3$ .

Adicionalmente se observaron muy buenas características fotocatalíticas de las películas. Las características son por debajo de las mostradas por el  $\text{TiO}_2$  pero son muy alentadoras ya que el ZnS se obtuvo por una técnica muy económica comparada con la técnica de obtención del  $\text{TiO}_2$ .

Como un objetivo a corto plazo para continuar con este trabajo, se plantea llevar a cabo un estudio más profundo sobre el polvo de ZnS que se obtuvo como precipitado en el reactor del baño químico.

Entre las perspectivas futuras se considera llevar a cabo una investigación para establecer variantes del método de síntesis que permiten obtener ZnS con mayor rendimiento, ya que esto representaría una reducción importante en el costo de fabricación.

## 8. REFERENCIAS

- Albella** J. M. Laminas Delgadas y Recubrimiento, Preparación, Propiedades y Aplicaciones. Consejo Superior de investigaciones Científicas, 2003.
- Alvarez-Lemus** M. A. Efecto de  $M+X/ZrO_2$ , con  $M = Mn, Fe, Co, Ni$  y  $Cu$ , en las Propiedades Fisicoquímicas del  $ZrO_2$ . Universidad autónoma metropolitana iztapalapa, Tesis de doctorado, 2008.
- Ballentyne** D. W. G. Journal Electrochemical society. 1960, Volumen 107, P.807.
- Bär** M., J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz, M. Ch. Lux-Steiner. Progress Photovoltaics Research Applied. 2006; 14:499-511.
- Bates** L. F. Modern Magnetism, Cambridge, 1961.
- Böer K. W. Survey of semiconductor Physics, New York, 1990.
- Boudghene Stambouli** A., S. Hamzaoui, M. Bouderbala. Thin solid films. 1996, Volumen 203, pp. 204-208.
- Brady** G. S. Materials Handbook, McGraw Hill Book Company, New York, 1971.
- Bunshah-Rointan** F. Deposition Technologies: An Overview, notas del curso Deposition Technologies and Applications impartido en la Universidad de California, Los Angeles, CA, Junio 16-20, 1980. Editado de forma independiente.
- Carroll** D. R. The Winning Solar Car: A Design Guide for Solar Race Car Teams. Sae International, Capítulo 4, 2003.
- Castillo-Miranda** Juan Pablo Andrés. Sistema fotovoltaico para aplicaciones móviles de tracción eléctrica, 2008.
- Cetinörgü** E., Gümüs C., Esen R. Effects of Deposition Time and Temperatura on the Optical Properties of Air-Annealed Chemical Bath Deposited CdS Films. Thin Solids Films. 2006, Volumen 515, pp. 1688-1693.
- Cooper** W. C. y Westbury R.A. The Structure of Selenium. capítulo 3 en: R.A. Zignaro y W. C. Cooper, editores, Selenium, 1974, Van Nostrand Reinhold, p. 87-147.
- Cullity** B. D. Elements of X-Ray Diffraction, Adisson.Weley, 1978.

**Deulkar** S. H., Bhosale C. H., Sharon M. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2004, Volumen 65, pp. 1879-1885.

**Ennaoui** A., S. Siebentritt, M.C. Lux-Steiner, W. Riedl, F. Karg. Solar Energy Materials Cells. 2001; 67:31-40.

**Ennaoui** A., W. Eisele, M. C. Lux-Steiner, T.P. Niesen, F. Karg. Thin Solid Films 431-432, 2003, pp. 335-339.

**Fang** J., P. H. Halloway, J. E. Yu and K. Jones. Applied Surface science. 1993, Volumen 70/71, pp. 701.

**Froment** M., Lincot D. Electroquímica Acta. 1995, Volumen 40, No. 10, pp. 1293-1303.

**Gersten** J. L. y F. W. Smith. The Physics and Chemistry of materials, John Wiley & Sons, INC. New York, 2001.

**González Diego**, González-Hughetti Julián, Mariano, Pellizzer M. Rosario Soriano, Romano Andrea Y Di Stefano Cristina. Crecimiento y caracterización de ZnS puro y dopado con Fe<sup>2+</sup>, 2008.

**Halloway** P. H., Yu J. E., Joseph Sebastian y colaboradores. Materials Research Society Symposium Proceedings 1994, Volumen 345, pp. 289-298.

**Holloway** P. H., S. L. Jones, W. J. Thomas, K. G. Cho, D. Kumar y R. Singh. 4th International Conference on Science and Technology of Display Phosphors, P. 405, 1998.

**Hodes** Gary. Chemical Deposition of Semiconductor Films. Weizmann Institute of Science Rehovot, Israel, 2002.

**Ichiboshi** Akira, Masashi Hongo, Takuya Akamine, Tsukasa Dobashi and Tokio Nakada. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2006, 90, 18-19, 3130-3135.

**Kamikoto** K., Liu L., Nakano S. Analysis of Temperatura and Impurity Distribution in an Unidirectional-Solidification Process for Multi-Crystalline Silicon of Solar Cells by a Global Moder. Materials Sceince & Engineering B. 2006, Volumen 134, pp. 269-272.

**Kaur** I., Pandya D. K., Chopra K. L.. J. Electrochemistry Society. Volume 127, pp. 943, 1980.

- Lux-Steiner** M.C., A. Ennaoui, U. Blieske. Progress in Photovoltaics: Research and application 1998; 6: 447-451.
- Melendez-Lira** M., M. L. de la Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2002, Volumen 71, pp. 61.
- Nakada** T., Mizutani M. Journal of Applied Physical. 2002; 41: L165-L167-2314.
- O'Brien** P., J. McAleese. Journal of Materials Chemistry. 1998, 8(11), 2309
- Pinochet** Jorge I. Los Semiconductores Y Sus Aplicaciones. Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Física, 2001.
- Robles** M., Tagueña-Martinez J., J. A. del Rio. Thin Solid Films. 1997, Volumen 293, pp. 320-326.
- Sartale** S.D., Sankapal B. R., M. Lux-Steiner, A. Ennaoui. Thin Solid Films. 480-481, 2005, pp. 168-172.
- Stradling** R. A. y Klipstein P. C. Growth and Characterization of Semiconductors. Adam Hilger, Bristol, 1990.
- Wang** C. W., Sheu T. J., Yu J. K., Yokoyama M. Applied Surface Science. 1997, Volumen 113-114, pp. 709.
- Weber** M., A. Ennaoui, R. Scheer, H. J. Lewerenz. Solar Energy Materials and Solar Cells. 1998, Volumen 54, pp. 277.