



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**"ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnS  
IMPURIFICADAS CON Cr Y Mn POR LA TÉCNICA DE BAÑO  
QUÍMICO"**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

**PRESENTA**

**LUIS GERMÁN JIMÉNEZ CHAVERO**

**DIRIGIDA Y CO-DIRIGIDA POR**

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**

**DRA. LILIANA LICEA JIMÉNEZ**

**SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2016.**



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

“ESTUDIO DE PELÍCULAS DELGADAS DE ZnS  
IMPURIFICADAS CON Cr Y Mn POR LA TÉCNICA DE BAÑO  
QUÍMICO”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

LUIS GERMÁN JIMÉNEZ CHAVERO

DIRIGIDA POR

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ

SINODALES:

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ

DIRECTOR

Dra. LILIANA LICEA JIMÉNEZ

CODIRECTOR

Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ

SINODAL

Dr. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES

SINODAL

Dr. ENRIQUE CAMPOS GONZÁLEZ

SINODAL

  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
Mayén Hdez. S.A.  
\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
Enrique Campos  
\_\_\_\_\_

## ÍNDICE GENERAL

<b>Contenido</b>	<b>Página</b>
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1. Crecimiento de películas	3
1.1.1. Baño químico	3
1.2. Semiconductores	5
1.2.1. Impurificación o Dopado	7
1.2.2. Semiconductores tipo n	7
1.2.3. Semiconductores tipo p	8
1.2.3. Técnicas de crecimiento de semiconductores	10
1.3. Técnicas de caracterización de películas delgadas	10
1.3.1. Difracción de rayos X	10
1.3.2. Microscopia electrónica de barrido	11
1.3.3. Espectroscopia ultravioleta-visible	12
1.3.4. Perfilometría	13
2. OBJETIVOS	14
2.1. General	14
2.2. Particulares	14
3. METODOLOGÍA	15
3.1. Materiales	15
3.3. Caracterización de las películas de ZnS	16
3.4. Metodología	16
3.4.1. Limpieza de los sustratos de vidrio	16
3.4.2. Deposición por baño químico	17
3.4.2.1. Procedimiento de baño químico ZnS	17
3.4.2.2. Impurificación con cromo	17

3.4.2.3. Impurificación con manganeso	18
3.5. Tratamiento térmico	18
3.6. Caracterización	18
3.6.1. Medición de espesor	18
3.6.2. Espectroscopía UV-Vis	19
3.6.3. Difracción de rayos X	19
3.6.4. Microscopia electrónica de barrido	19
4. Resultados y discusión	20
4.1. Transmisión	20
4.2. Energía de banda prohibida ( $E_g$ )	23
4.3 Difracción de rayos X	26
4.4. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)	32
4.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	32
5. Conclusiones	39
6. Referencias	41

## ÍNDICE DE CUADROS

<b>Cuadro</b>	<b>Página</b>
1. Reactivos utilizados.	15
2. Clave de muestras.	26
3. Clave de muestras con tratamiento térmico a 300 °C.	26
4. Clave de muestras con distintos tratamientos térmicos.	27

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Enlace iónico (electrovalente) entre el zinc y el azufre.	5
2	Posibles estructuras electrónicas en los sólidos a 0 K (Callister W.D., 2007).	5
3	Movimiento de los electrones libres en presencia de un campo eléctrico (Boylestad R.L. y Nashelsky L. 2003).	8
4	Impureza de boro en un material semiconductor tipo p (Boylestad R.L. y Nashelsky L. 2003).	9
5	Gráfica de transmitancia en función de la longitud de onda para películas de ZnS:Mn sin tratamiento térmico.	20
6	Gráfica de transmitancia en función de la longitud de onda para películas de ZnS:Cr sin tratamiento térmico.	21
7	Gráfica de transmitancia en función de la longitud de onda para películas de ZnS:Mn con distintas temperaturas de tratamiento térmico.	22
8	Gráfica de transmitancia en función de la longitud de onda para películas de ZnS:Mn con tratamiento térmico a 300 °C.	23
9	Ancho de banda prohibida de ZnS:Mn (30 % at) en función de diferentes temperaturas de tratamiento térmico.	24
10	Ancho de banda prohibida de ZnS:Mn en función de porcentaje de dopaje.	25
11	Ancho de banda prohibida de ZnS:Cr en función de porcentajes de concentración del cromo.	26
12	Difracción de rayos X para películas de ZnS:Mn a diferentes porcentajes sin tratamiento térmico.	28
13	Difracción de rayos X para película ZnS sin tratamiento térmico (1) y con tratamiento térmico a 300 °C (5).	29
14	Difracción de rayos X para películas de ZnS:Mn a diferentes porcentajes con tratamiento térmico a 300 °C.	30
15	Difracción de rayos X para películas de ZnSMn a distintas temperaturas de tratamiento térmico.	31
16	EDS de las muestras sometidas a distintos tratamientos térmicos y una concentración de Mn de 30 %.	32

17	Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) para muestras de ZnS y ZnS:Mn sin tratamiento térmico.	34
18	Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) para muestras de ZnS y ZnS:Mn con tratamiento térmico a 300 °C.	35
19	Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) para muestras de ZnS:Mn a distinta temperatura de tratamiento térmico (200, 250 °C).	36
20	Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) para muestras de ZnS:Mn a distinta temperatura de tratamiento térmico (350, 400 y 500 °C).	37

## RESUMEN

El sulfuro de zinc (ZnS) es un material muy prometedor como sustituto del sulfuro de cadmio (CdS). El ZnS es un compuesto no tóxico, económico y relativamente de fácil obtención, además es el candidato perfecto para ser utilizado en dispositivos optoelectrónicos. Es un compuesto semiconductor de banda directa, por lo que tiene una gran variedad de aplicaciones industriales. En el presente trabajo, se crecieron películas delgadas de sulfuro de zinc mediante la técnica de baño químico, impurificadas con manganeso y cromo. Las películas delgadas con las mejores características de adherencia y homogeneidad, fueron sometidas a tratamientos térmicos en vacío, variando la temperatura de 250 a 400 °C en pasos de 50 °C. Las muestras de ZnS se caracterizaron después de los tratamientos térmicos, a fin de determinar cambios en su morfología, estructura cristalina, composición química, propiedades ópticas y eléctricas. La caracterización consistió en diferentes técnicas: la morfología por microscopía electrónica de barrido (SEM) observando aglomeraciones esféricas y rugosas las cuales son características de este tipo de películas, difracción de rayos X obteniendo una fase cúbica nanocristalina tipo esfalerita. La medición de la transmisión óptica se realizó mediante espectroscopia ultravioleta-visible obteniendo un valores entre 80 a 95 %, y un valor de banda prohibida de 3.7 a 4.4 eV para las películas de ZnS:Mn al 30 %. Los resultados serán la base para un estudio posterior de aplicación de las películas obtenidas en la fabricación de una celda solar.



## 1. ANTECEDENTES

En la actualidad los combustibles fósiles continúan siendo la principal fuente de energía en el mundo y como consecuencia tenemos, la contaminación ocasionada por la obtención y uso de este tipo de energía no renovable como el efecto invernadero y las grandes cantidades de CO y CO<sub>2</sub> en la atmósfera. Además algo muy importante de los recursos no renovables es, que además de causar un impacto ambiental muy serio éstos no garantizan cubrir la demanda de la población, por lo que existe un gran interés por buscar fuentes energéticas alternativas que no contaminen. Hoy en día se está apostando a las energías renovables, por ser fuentes que no tienen una fuerte repercusión hacia el medio ambiente y nos proveerán la energía necesaria de acuerdo al avance tecnológico.

Dentro de las energías renovables, la energía solar es una de las más abundantes, actualmente se busca el desarrollo de diversos dispositivos para su aprovechamiento, de los que destacan los dispositivos solares de película delgada ya que estos han demostrado tener una gran eficiencia y debido a esta eficiencia es que han atraído un interés considerable para su uso en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos (Wook-Shin y col., 2012). Los dispositivos solares (celdas solares) son fabricados empleando películas delgadas de materiales semiconductores. Las películas delgadas están integradas por diversas componentes, como son, un vidrio que contiene un óxido conductor transparente, una película que actúa como ventana óptica o reflector de radiación infrarroja, un semiconductor dopado y un contacto metálico que colecta los fotoelectrones (Santos-Cruz y col., 2006).

Celdas solares basadas en películas delgadas de Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> (CIGS) - superan ya una eficiencia del 21.5 % y el progreso en la energía fotovoltaica que tienen se ha incrementado a un 21.7 % (Wang y col., 2015). Estas celdas solares CIGS se fabrican típicamente utilizando sulfuro de cadmio (CdS) como capa buffer, con el fin de proteger la región de unión de daños por el óxido de zinc depositado,

posteriormente depositando (ZnO) para modificar la superficie de CIGS absorbente. Sin embargo, la eficiencia cuántica de una celda solar CdS/CIGS cae en longitudes de onda cortas debido a las pérdidas de absorción óptica de la capa de CdS. Esto implica que una mejora adicional en la corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) se puede lograr mediante la sustitución de CdS con otro material buffer apropiado con una longitud de onda más amplia. Además de estas consideraciones técnicas, evitar el uso de compuestos de cadmio es deseable desde el punto de vista de la seguridad ambiental, dado los impactos del mismo hacia el medio ambiente.

Un material alternativo prometedor son las películas delgadas de ZnS, debido a su energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de 3.7 eV a temperatura ambiente (Rai y col., 2015). El ZnS en película delgada es transparente en prácticamente todas las longitudes de onda del espectro solar. En contraste al CdS, que presenta una banda prohibida de 2.42 eV a temperatura ambiente, es absorbente en longitudes de onda por debajo de 520 nm. A la fecha ha existido un progreso considerable en el uso del material semiconductor-ZnS en película delgada en celdas solares del tipo CIGS, ZnO/ZnS/CIGS con una eficiencia de hasta el 18,6 % han sido fabricadas. (Qi-Liu y col., 2008).

Los semiconductores son materiales que se comportan como un conductor o como aislante dependiendo de diversos factores: por ejemplo, el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que reciben, la temperatura del ambiente en la que se encuentran y si estos han sido dopados por algún otro compuesto. Basados en trabajos previos, Dietl y colaboradores (Dietl y col., 2000) así como de Sato y colaboradores (Sato y col., 2002), demostraron que al dopar semiconductores con Mn y Cr estos adquieren propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente. Aunque esta condición de propiedades ferromagnéticas suele ser muy sensible dependiendo la técnica de deposición que vaya a ser utilizada (Yilmaz y col., 2011).

El dopado de semiconductores sirve para controlar sus propiedades eléctricas y ópticas principalmente. El dopaje de semiconductores consiste en agregar impurezas de manera controlada en la estructura atómica de un semiconductor

intrínseco. El proceso de dopado controla el tipo de conductividad (N o P), el valor de resistividad, conductividad eléctrica y el ancho de banda que se desee obtener. Los parámetros a controlar son: el espesor de la capa que se dopa, el perfil de dopado, etc.

## **1.1. Crecimiento de películas**

Las técnicas de crecimiento de películas delgadas de ZnS son varias, desde las más costosas hasta las más económicas, como son; erosión catódica (Hwang y col., 2012), láser pulsado (Diamond y col., 2012), evaporación en vacío (Eckertova, 1977), deposición por capas atómicas (Thimsen y col., 2011), Deposición por vapores químicos (Adelifard y col., 2012), rocío pirolítico, capas iónicas sucesivas de adsorción y reacción, así como deposición por baño químico (Santos y col., 2013).

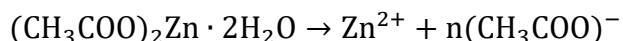
### **1.1.1. Baño químico**

El proceso de deposición por baño químico utiliza una reacción química controlada para efectuar la deposición de una película delgada. En el enfoque experimental más típico los sustratos son sumergidos en una solución alcalina que contiene la fuente de calcogenuro, el ion metálico y la base adicional. Un agente quelante es usado para controlar la hidrólisis del ion metálico. El proceso se basa en la liberación del ion  $S^{2-}$  en la solución, en la cual el ion metálico libre es tamponado a baja concentración. La concentración de los iones metálicos libres es controlada mediante la formación de especies complejas. El suministro de iones azufre es atribuido a la descomposición de un compuesto orgánico que contenga azufre, comúnmente tiourea ó tioacetamida (O'Brien y col., 2000).

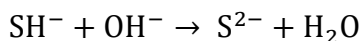
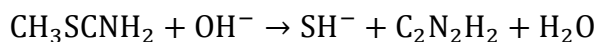
Debido al hecho de que el producto de solubilidad ( $K_{sp}$ ) para el compuesto ZnS es bajo,  $10^{-24.7}$ , la precipitación del compuesto ZnS puede darse incluso con la concentración más baja de iones  $Zn^{2+}$  y  $S^{2-}$ . Por consecuencia es necesario controlar la concentración de los iones libres  $Zn^{2+}$  mediante el uso de un agente

acomplejante, que liberan pequeñas concentraciones de iones. En este trabajo el  $\text{CH}_3\text{COO}$  fue usado como agente acomplejante.

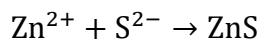
El proceso de deposición por baño químico para el ZnS es similar al de CdS. En el presente trabajo se llevó la reacción mediante el compuesto de acetato de zinc ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y la tioacetamida ( $\text{CH}_3\text{SCNH}_2$ ) Primeramente, el ion libre  $\text{Zn}^{2+}$  es obtenido de la descomposición de varios iones  $\text{Zn}^+$  acetato:



La tioacetamida fue utilizada como fuente de iones  $\text{S}^{2-}$  mediante su hidrolización en medio alcalino:



El compuesto ZnS se forma entonces:



El azufre pertenece al grupo de los no metales, 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. Estas dos se unen mediante enlace iónico (electrovalente) como se muestra en la Figura 1, llevándose a cabo una transferencia completa de electrones de un átomo a otro, formándose un anión y un catión que se mantienen unidos por fuerzas electrostática, 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. (Qi-Liu y col., 2008)

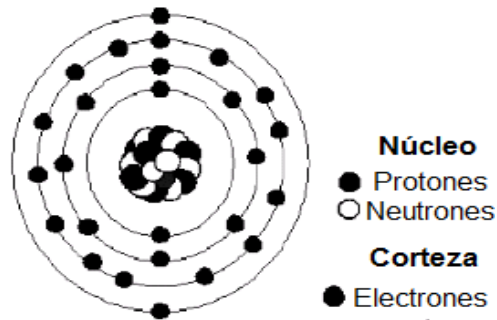


Figura 1. Enlace iónico (electrovalente) entre el zinc y el azufre.

## 1.2. Semiconductores

Los semiconductores tienen propiedades eléctricas intermedias entre los conductores y los aislantes eléctricos. Las características eléctricas de los semiconductores son extremadamente sensibles a la presencia de diminutas concentraciones de impurezas. Estas concentraciones se deben controlar en regiones espaciales muy pequeñas. En los semiconductores, la banda prohibida es mucho más angosta, por lo que a temperatura ambiente, una gran cantidad de electrones puede alcanzar la banda de conducción de acuerdo a la Figura 2 (Callister, 2007)

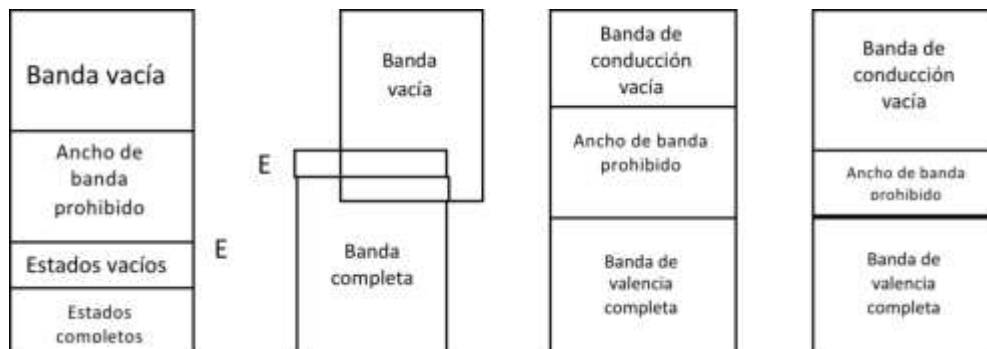


Figura 2. Posibles estructuras electrónicas en los sólidos a 0 K (Callister, 2007).

Los semiconductores intrínsecos, son materiales que se encuentra en estado puro, o sea, que no contiene ninguna impureza, ni átomos de otro tipo dentro de su estructura. En ese caso, la cantidad de huecos que dejan los electrones en la banda de valencia al atravesar la banda prohibida será igual a la cantidad de electrones libres que se encuentran presentes en la banda de conducción.

Los materiales constituyen gran parte de los dispositivos electrónicos de uso común. Estos materiales tienen una conductividad eléctrica fácilmente controlable y, cuando se combinan apropiadamente, pueden actuar como interruptores, amplificadores o dispositivos de almacenamiento. El ancho de banda de energía prohibida ( $E_g$ ) entre las bandas de valencia y de conducción en los semiconductores es pequeña, y en consecuencia, algunos electrones poseen suficiente energía térmica para saltar la brecha, entrando en la banda de conducción. Los electrones excitados dejan atrás niveles de energía desocupados, es decir huecos, en la banda de valencia. Cuando un electrón se mueve para llenar un hueco, se crea otro en la fuente original de este electrón; en consecuencia, los huecos actuarán como electrones de carga positiva, y también serán portadores de carga eléctrica. Cuando se aplica un voltaje eléctrico al material, los electrones de la banda de conducción se aceleran hacia la terminal positiva, en tanto que los huecos de la banda de valencia se mueven hacia la terminal negativa. Por lo tanto, se conduce la corriente mediante el movimiento de electrones y de huecos.

En los semiconductores intrínsecos, al controlar la temperatura se controla el número de portadores de carga y por lo mismo la conductividad eléctrica. En el cero absoluto, todos los electrones están en la banda de valencia y por el contrario todos los niveles de la banda de conducción están desocupados. Conforme se incrementa la temperatura, hay mayores posibilidades de que se ocupe un nivel de energía en la banda de conducción (existen las mismas posibilidades de que se desocupe un nivel en la banda de valencia, es decir, que éste presente un hueco). Las temperaturas más elevadas permiten que más electrones crucen la zona prohibida, por lo tanto se incrementa la conductividad. También con el incremento

de la temperatura aumenta la conductividad de un semiconductor ya que están presentes más portadores de carga, en tanto que en el metal la conductividad se reduce, debido a la menor movilidad de los portadores de carga.

En los semiconductores extrínsecos, no se puede controlar con precisión el comportamiento de un semiconductor intrínseco, en vista de que ligeras variaciones en la temperatura cambian la conductividad. Sin embargo, al agregar de manera intencional un pequeño número de átomos de impurezas en el material (método conocido como dopado) se puede producir un semiconductor extrínseco. La conductividad del semiconductor extrínseco dependerá principalmente del número de átomos de impurezas o dopantes y, en un intervalo específico de la temperatura, incluso puede resultar independiente de la misma (Askeland, 1998).

### **1.2.1. Impurificación o Dopado**

La impurificación consiste en añadir materiales que donen electrones de conducción a los cristales semiconductores, en el caso de la impurificación de tipo n o que desequilibren el número de electrones en el sentido de robar uno del cristal en el caso de la impurificación p.

### **1.2.2. Semiconductores tipo n**

El semiconductor tipo n se crea al introducir elementos impuros que cuentan con cinco electrones de valencia (pentavalentes) como es el caso del antimonio, el arsénico o el fósforo. En la Figura 3 se muestra el efecto de tales elementos de impureza (al utilizar al antimonio como elemento de impureza sobre una barra de silicio). Se puede observar que los cuatro enlaces covalentes permanecen presentes; sin embargo, existe un quinto electrón adicional que proviene del átomo de impureza, el cual se encuentra dissociado de cualquier enlace covalente particular. Este electrón sobrante, que tiene un enlace débil con su átomo (el antimonio), se encuentra relativamente libre para moverse dentro del material tipo n

recién formado. Dado que el átomo de impureza que se insertó, cedió un electrón relativamente libre a la estructura.

Las impurezas difundidas que cuentan con cinco electrones de valencia se denominan átomos donadores.

Es importante distinguir que aunque se ha establecido un gran número de portadores libres en el material tipo n, éste permanece con carga eléctrica neutra; debido a que de manera ideal, el número de protones con carga positiva que se encuentra en el núcleo sigue siendo igual al número de electrones libres con carga negativa en la estructura (Boylestad, 2003).

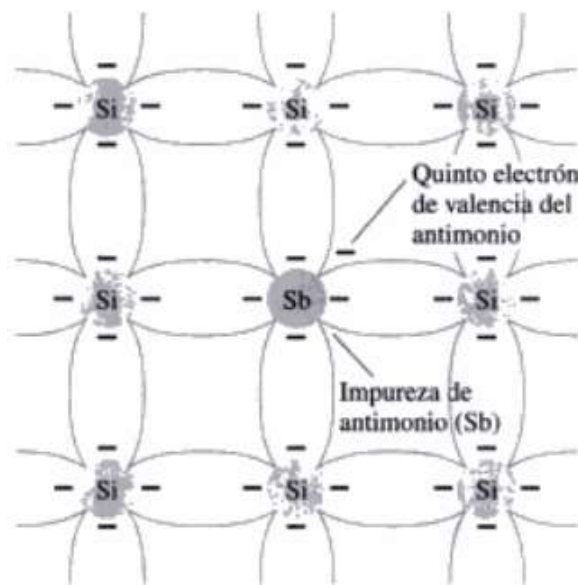


Figura 3. Movimiento de los electrones libres en presencia de un campo eléctrico (Boylestad, 2003).

### 1.2.3. Semiconductores tipo p

El semiconductor tipo p se forma mediante el dopado de un cristal puro con átomos de impureza que cuentan con tres electrones de valencia, para el caso de



semiconductores como el germanio y el silicio. Los elementos que se utilizan de forma más frecuente para este propósito son el boro, galio e indio. En la Figura 4 se muestra el efecto de uno de estos elementos sobre una base de silicio.

Se observa que existe un número insuficiente de electrones para completar los enlaces covalentes de la red recién formada. La vacante resultante se llama hueco y se representa por medio de un círculo pequeño o de un signo positivo que se debe a la ausencia de una carga negativa. Dado que la vacante resultante aceptará fácilmente un electrón.

Las impurezas difundidas que cuentan con tres electrones de valencia se denominan átomos aceptores. El material resultante de tipo p es eléctricamente neutro, por las mismas razones descritas para el material tipo n (Boylestad, 2003).

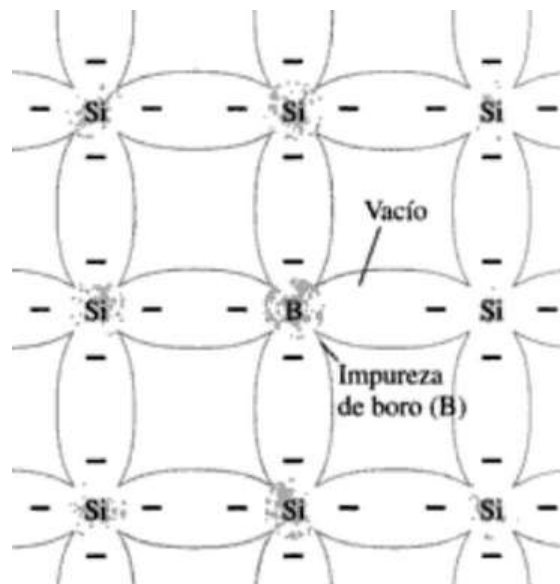


Figura 4. Impureza de boro en un material semiconductor tipo p (Boylestad, 2003).

### **1.2.3. Técnicas de crecimiento de semiconductores**

Existen varios procesos utilizados para la deposición de un material semiconductor en un sustrato como película delgada, uno de ellos es el proceso de deposición por baño químico, CBD por sus siglas en inglés, en donde una reacción química se produce en una superficie en medio acuoso, a temperatura relativamente baja (25-98 °C) y en sustratos no conductores, conductores y de casi cualquier forma. La deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés) es el término utilizado para describir la deposición física de un material (generalmente calentado por una fuente ya sea luminosa o de resistencia eléctrica). Una vez que los átomos se unen al sustrato se espera que este tenga buenas propiedades. La técnica de PVD a su vez se divide en dos, la evaporación y el sputtering (erosión catódica).

En la evaporación, el material que está en la fuente se calienta hasta el punto en el que tiene una presión de vapor tan alta que se sublima o se evapora, este material se desplaza hacia el sustrato, mientras que en el camino hay colisiones entre las moléculas. La presión que se utiliza es como mínimo  $10^{-2}$  Torr. (Jean-Luc, 2014)

### **1.3. Técnicas de caracterización de películas delgadas**

Los grandes avances en la ciencia moderna de materiales, ha contribuido al desarrollo de nuevas y cada vez más potentes técnicas de exploración y elucidación de la materia; lo que ha permitido la obtención de productos con aplicaciones cada vez más específicas. De tal forma, la caracterización es una herramienta indispensable durante todo el proceso de obtención y estudio de un material. En esta sección se exponen los principios fundamentales de las técnicas de caracterización en las que se apoyará el presente trabajo.

#### **1.3.1. Difracción de rayos X**

Esta técnica permite obtener información sobre las propiedades, estructurales de la materia. En la técnica de rayos X, un fotón es absorbido por el átomo, dando lugar a la transición de un electrón desde el núcleo hasta un orbital vacío por encima del

nivel de Fermi. Para excitar un electrón que se encuentra en el núcleo, el fotón que es incidido deberá tener la misma cantidad de energía o mayor que el electrón encontrado en dicho nivel. Esto da lugar a la apertura de un nuevo canal de absorción cuando se escanea la energía del fotón de abajo hacia arriba, ésta energía a nivel del núcleo. Las energías de los bordes de absorción, corresponden a las energías de nivel del núcleo, que son características para cada elemento, por lo que la absorción de rayos X es una técnica de elemento selectiva.

Estos rayos pueden generarse de 4 maneras diferentes, la primera es por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía; la segunda por exposición de una substancia a un haz primario de rayos X con el fin de generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X; la tercera es usar una fuente radiactiva que al irse desintegrando genera una emisión de rayos X y la cuarta es a partir de un una fuente sincrotrón. Esta técnica se basa en que al incidir en una muestra los rayos X, estos interactúan con los átomos ordenados de un cristal generando interferencias tanto destructivas como constructivas. Los rayos son dispersados dependiendo de las distancias entre los átomos, su acomodo y tamaño; cada material o especie tiene planos característicos dependiendo de los factores antes mencionados y se puede conocer la estructura cristalina, si existen mezclas de fases o saber que especies se encuentran o contiene la muestra. (Hippert, 2010).

### **1.3.2. Microscopía electrónica de barrido**

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Las principales utilidades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La preparación de las muestras es relativamente sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío. Las aplicaciones del equipo son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. (Pineda, 2005).

### **1.3.3. Espectroscopia ultravioleta-visible**

Se basa en la medición de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) de una muestra que en la mayoría de los casos debe estar en solución. En esta técnica la fuente de luz es una lámpara o combinación de lámparas que tienen un espectro de emisión prácticamente continuo entre 190 y 1000 nm. Habitualmente se usa una combinación de lámparas de deuterio y tungsteno. El deuterio permite la excitación en la región del UV y el tungsteno por encima de 350 nm. El selector de longitud de onda de excitación se llama monocromador y contiene un elemento que permite separar y direccionar sobre la muestra un intervalo estrecho de longitudes de onda.

Se encuentra montado sobre un soporte que se mueve con un motor y al cambiar la orientación cambia la longitud de onda de la luz que sale. Luego del monocromador, la luz incide sobre la muestra. Esta se coloca en un recipiente llamado cubeta que tiene la particularidad de tener al menos dos caras paralelas, de plástico, de vidrio o de cuarzo, pulidas de forma tal que no haya efectos ópticos indeseables. La intensidad de la luz transmitida se mide con un detector que convierte el número de fotones que inciden sobre él durante un intervalo de tiempo en una señal eléctrica (Aldabe, 2004).

#### **1.3.4. Perfilometría**

Es una técnica con la cual se obtiene espesor y rugosidad de una superficie, ésta debe ser previamente preparada. La medición consiste en el desplazamiento vertical de un cantiléver o aguja, la cual se mueve por la región de interés. Cuando hay una variación considerable en la superficie (escalón) la aguja se defleca generando, ya sea en pantalla o en la impresión, un valor que corresponde al espesor del material (Zaleta, 2009).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. General**

Desarrollar películas delgadas de ZnS por la técnica de baño químico impurificadas con Cr y Mn para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

### **2.2. Particulares**

Obtener películas delgadas de ZnS mediante la técnica de baño químico sin usar agentes acomplejantes ni reguladores de pH (síntesis verde).

Adicionar durante el baño químico cantidades de Cr y Mn por separado, para obtener películas delgadas de ZnS impurificadas.

Realizar tratamientos térmicos en atmósfera de vacío a temperaturas de 200 a 400 °C en pasos de 50 °C.

Caracterizar, óptica, morfológicamente y estructuralmente las películas de ZnS:Cr y ZnS:Mn.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Materiales

- Cajas coplin
- Pinzas para muestra no magnéticas
- Plato caliente con agitación magnética
- Sustratos de vidrio Corning
- Termómetro de 10-170 °C
- Vaso de precipitado de 100, 150 y 600 mL

#### 3.2. Reactivos

En el Cuadro 1, se indican los reactivos empleados en las síntesis.

Cuadro 1. Reactivos a utilizados.

Reactivo	Descripción
Acetato de manganeso tetra hidratado	Sigma Aldrich, grado reactivo
Acetato de zinc dihidratado	JT Baker
Acetilacetanoato de cromo (III)	Sigma Aldrich, grado reactivo
Acetona	JT Baker
Ácido nítrico	JT Baker
Agua	Desionizada (18 MΩ), destilada
Etanol	JT Baker
Nitrógeno molecular de alta pureza	Infra
Tioacetamida	JT Baker
Xileno	JT Baker

### **3.3. Caracterización de las películas de ZnS**

Para la caracterización óptica se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis marca Thermoscientific modelo Genesys 10S (190-1100 nm).

Espesor de las películas fue medido con un perfilómetro marca KLA-Tencor.

La estructura cristalina se determinó mediante medidas de difracción de rayos X en un difractorómetro XRD EMPYREAN PANalitical.

La morfología fue establecida mediante medidas de microscopía electrónica de barrido en un equipo JSM-6010PLUS/LA. Este equipo tiene acoplada una sonda de energía dispersiva para realizar medidas de composición química (EDS).

### **3.4. Metodología**

#### **3.4.1. Limpieza de los sustratos de vidrio**

Se tomó un portaobjetos con las pinzas, se empleó una esponja y con jabón dextran se frotaron, tratando de no rayar o fracturar el sustrato, ya que si se apreciaba algún daño, se desecharían.

Posteriormente los portaobjetos se colocaron en un vaso de precipitado de 600 mL, de modo que no estuvieran en contacto las superficies de estos, los sustratos se enjuagaron con agua desionizada y se colocaron en una caja coplin, posteriormente se adicionó mezcla crómica cubriendo los sustratos por completo. La limpieza con mezcla crómica se realizó durante un periodo de 24 horas, al finalizar este periodo los sustratos se enjuagaron con agua desionizada varias veces para retirar los restos de mezcla crómica y se almacenaron en un frasco de vidrio completamente limpio con agua destilada. Los sustratos se retiraron con pinzas limpias. Después fueron colocados en una solución de 3:1 de ácido nítrico. La temperatura de calentamiento de la solución fue controlada para moderar la ebullición (aprox. 70 °C). Una vez que la ebullición fue continua, se permitió que los



sustratos permanecieran en la solución durante tres horas para que su superficie tuviera la rugosidad requerida que permitiría la adhesión del material a depositar. La solución se dejó enfriar y se retiraron los sustratos cuando se encontraron a temperatura ambiente. Almacenándose en un vaso de precipitado de 600 mL con agua desionizada.

### **3.4.2. Deposición por baño químico**

#### **3.4.2.1. Procedimiento de baño químico ZnS**

Se pesó el equivalente a 0.15 moles de acetato de zinc, se colocaron en un vaso de precipitado de 250 mL, se añadieron 100 mL de agua desionizada (solución 1). Por otro lado se mezclaron 0.06 moles de tioacetamida con 50 mL de agua desionizada (solución 2). En el vaso de precipitado que contenía la solución 1 se le introdujeron 5 sustratos los cuales fueron secados con gas nitrógeno previamente. La solución 1 y 2 se calentaron hasta que alcanzaron una temperatura de  $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , una vez que la temperatura fue constante se vertió la solución 2 a la solución 1. Posteriormente la mezcla se calentó a  $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  por un tiempo de dos horas y media. Posteriormente los sustratos se enjuagaron con agua desionizada y ultrasonido por 10 minutos, secándose con gas nitrógeno para su posterior almacenamiento y caracterización.

#### **3.4.2.2. Impurificación con cromo**

Para introducir el cromo como impurificante, se consideraron cantidades del 1 % al 30 % peso con respecto al peso de acetato de zinc. Se utilizó acetilacetonato de cromo (III), el cual se disolvió en metanol y se incorporó a la solución 1. Los demás pasos de obtención de películas son iguales a lo descrito anteriormente.

### **3.4.2.3. Impurificación con manganeso**

Se utilizó acetato de manganeso para impurificar del 1 % al 30 % peso con respecto al peso de acetato de zinc. Esta sal fue adicionada de manera directa en la solución 1 y se continuó con el procedimiento como ya se describió.

### **3.5. Tratamiento térmico**

Las muestras que presentaron transmisión óptica mayor al 80 % y un ancho de banda prohibida alrededor de 3.5 eV, impurificadas con un 30 % pesos de Mg, fueron sometidas a tratamiento térmico; los tratamientos se realizaron en vacío a 200, 250, 300, 350, 400 y 500 °C.

Estos tratamientos se efectuaron en un equipo con una cámara acoplada a una bomba mecánica. El tratamiento se inició una vez que el sistema alcanzó una lectura de presión de  $1.5 \times 10^{-2}$  Torr, manteniéndose durante 20 min. Una vez transcurrido el tiempo de tratamiento la fuente de calor fue apagada dejando enfriar las muestras en vacío hasta por debajo de 60 °C, después se apagó la bomba de vacío y se ventó la cámara para retirar las muestras.

Las películas obtenidas fueron almacenadas y cortadas para su posterior caracterización.

### **3.6. Caracterización**

#### **3.6.1. Medición de espesor**

Las muestras se cortaron con dimensiones de aproximadamente 2 cm x 2 cm. Se realizó un escalón haciendo uso de cera, mediante la inmersión en la misma y la remoción en ácido clorhídrico 1:1 y enjuagándose con agua destilada. Para retirar la cera se utilizaron tres soluciones: 50 mL de xileno, 50 mL de acetona y 50 mL de etanol, las cuales fueron calentadas a 40 °C.

Se utilizó un equipo de marca KLA-Tencor para medir el espesor de las películas obtenidas, realizando primeramente la calibración debida del equipo para evitar cualquier error.

### **3.6.2. Espectroscopia UV-Vis**

Se utilizó un espectrofotometría UV-Vis Thermoscientific, Genesys 10S para determinar las propiedades ópticas del material, realizando un barrido de 190 a 1100 nm en modo de transmitancia y posteriormente calcular el ancho de banda que presenta. Las muestras se cortaron con dimensiones de 3 cm x 1.5 cm, posteriormente una de las caras fue retirada con ataque químico de HCl, enjuagando con agua desionizada y posteriormente con etanol. La cara limpia fue marcada para evitar confusiones al momento de medir.

### **3.6.3. Difracción de rayos X**

Se utilizó un análisis de difracción de rayos-X para determinar las fases presentes en el material obtenido. Los sustratos fueron cortados de 2cm x 2cm para su correcto uso y lectura en el equipo EMPYREAN PANalitical.

### **3.6.4. Microscopia electrónica de barrido**

Para conocer la composición, estequiometria y morfología se realizó un análisis de microscopia de barrido de electrones (SEM) y un análisis EDS en un equipo JSM-6010PLUS/LA. Los sustratos para esta prueba de caracterización se cortaron de 1cm x 1cm.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Transmisión

Las películas de ZnS fueron obtenidas por la técnica de baño químico a  $70 \pm 2^\circ\text{C}$ . Las películas delgadas resultantes son homogéneas muy adherentes al sustrato. En las Figura 5 se muestran los resultados de transmisión de las películas de ZnS:Mn (0, 1, 5, 10, 20 y 30 % atómico de Mn) sin tratamiento térmico. En la Figura 5 se puede observar como el borde de absorción se corre para mayores longitudes de onda (menores energías) conforme se incrementa la concentración (del 1-5 %), posteriormente para el 20 y 30 % se corre hacia menores longitudes de onda (mayores energías). Siendo esto lo que se esperaba ya que lo que se pretende es crear películas transparentes y a éstos valores de porcentaje de transmisión (80-88 %) es que se obtienen éstas propiedades. Sahraei y col. reportan porcentajes de transmitancia similares a los obtenidos en el presente trabajo, siendo aceptables para películas delgadas transparentes (Sahraei y col., 2013).

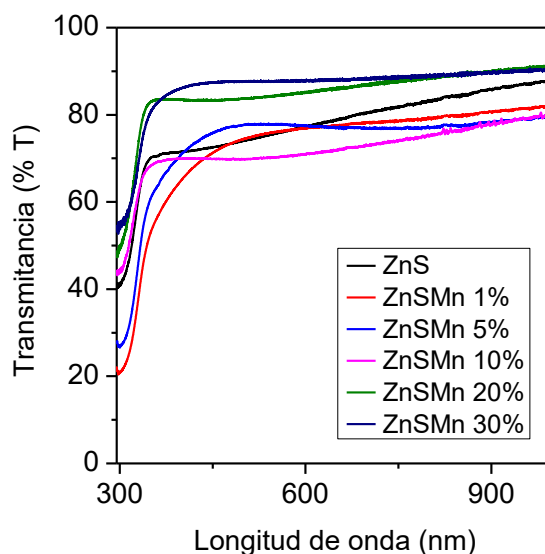


Figura 5. Gráfica de transmitancia en función de la longitud de onda para películas de ZnS:Mn sin tratamiento térmico.

En la Figura 6 se muestran los resultados de transmisión de las películas de ZnS:Cr (0, 1, 5, 10, 20 y 30 % atómico de Cr) sin tratamiento térmico. Los valores de transmitancia fueron de 70 a 85 %, siendo mayor el valor de transmisión para las películas de ZnS:Mn.

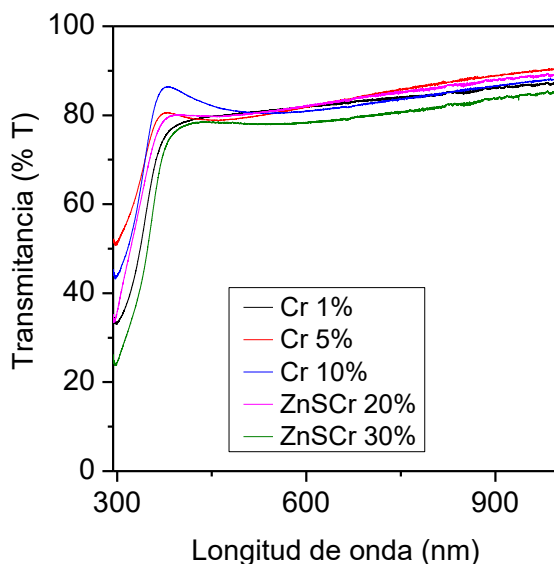


Figura 6. Gráfica de transmitancia en función de la longitud de onda para películas de ZnS:Cr sin tratamiento térmico.

En base a los resultados de las Figuras 5 y 6, se tomaron las películas con el 30 % de concentración de Mn, y éstas fueron sometidas a distintos tratamientos térmicos (200-400 °C en intervalos de 50 °C) para obtener la temperatura a la que éstas tendrían un mayor porcentaje de transmitancia. Las películas arrojaron valores de transmitancia de 82 a 95 % (Figura 8), siendo mayor el porcentaje de transmisión para la película sometida a un tratamiento térmico de 350 °C. Estos valores de transmisión son comunes en películas de ZnS ya que son películas transparentes. Se observó de igual forma un corrimiento en la banda de absorción el cual es dependiente de la concentración y de las distintas temperaturas a las cuales se llevaron los tratamientos térmicos.

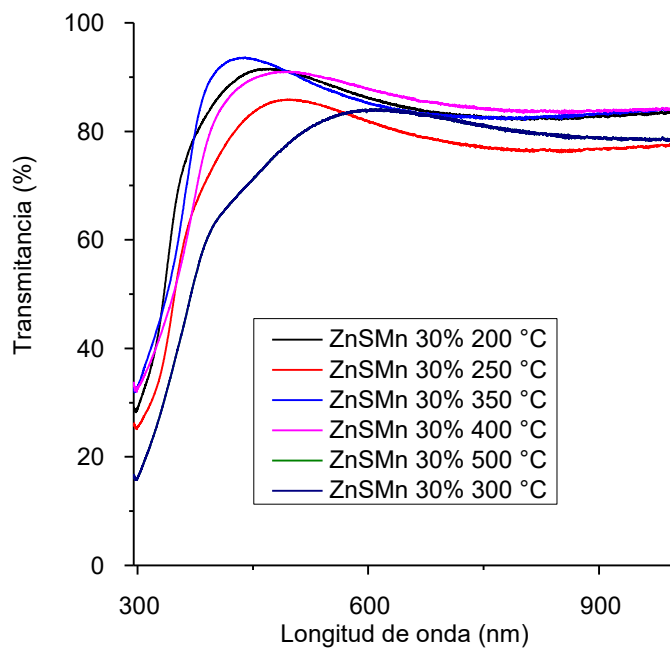


Figura 7. Gráfica de transmitancia en función de la longitud de onda para películas de ZnS:Mn con distintas temperaturas de tratamiento térmico.

En base a los resultados obtenidos de las muestras de ZnS:Mn al 30 % sometidas a distinto tratamiento térmico y a la energía de banda prohibida (Figura 9) se determinó seguir este estudio con la temperatura de tratamiento térmico a 300 °C (Figura 8) obteniendo valores de transmisión de 70 a 80 %, siendo mayor el valor de las películas con un 30 % de Mn por tal razón es que el estudio se extendiera solo para las películas de ZnS:Mn a ésta concentración.

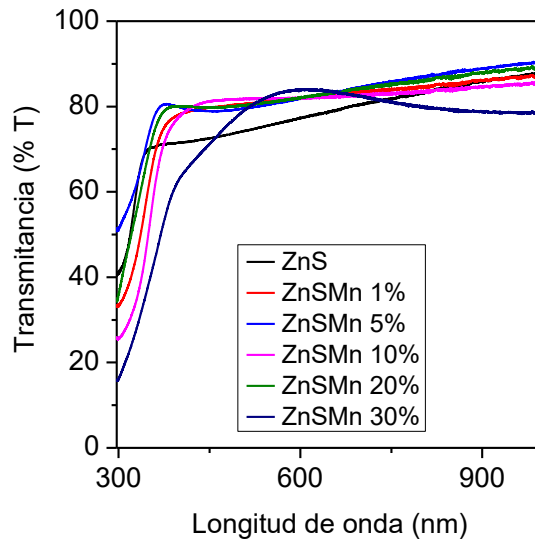


Figura 8. Gráfica de transmitancia en función de la longitud de onda para películas de ZnS:Mn con tratamiento térmico a 300 °C.

#### 4.2. Energía de banda prohibida ( $E_g$ )

De los resultados de transmisión y haciendo uso de la ley de Tauc se calculó el ancho de banda prohibida, con transiciones directas e indirectas.

Se puede observar de manera general que el ancho de banda prohibida directa (negro) e indirecta (azul), disminuyen conforme se incrementa la temperatura para las películas de ZnS:Mn con el 30 % atómico de Mn (Figura 9). El ancho de banda prohibida varía de 3.7 a 3.3 eV para transiciones indirectas y de 2.75 a 1.9 eV para transiciones directas en función de la temperatura de tratamiento térmico. Comparando este comportamiento con la literatura (Daranfed y col., 2009) se observa que a medida que la temperatura aumente los valores de banda prohibida disminuyan.

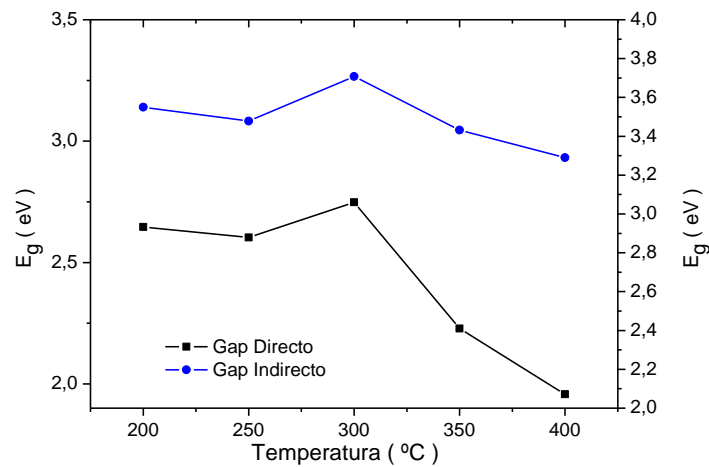


Figura 9. Ancho de banda prohibida de ZnS:Mn (30 % at) en función de diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

En la Figura 10 se puede observar el ancho de banda prohibida directa (negro) e indirecta (azul). Se muestra que el ancho de banda prohibida aumenta al incrementar la concentración para las películas de ZnS:Mn. Teniendo una variación de 4.4 a 3.2 eV para transiciones directas y de 2.4 a 4.2 para transiciones indirectas dependiendo de la concentración. En literatura se observan valores de banda prohibida para películas de ZnS mayores a 4 eV y para películas de ZnS:Mn de 3.5 a 3.8 eV (Inmandar y col., 2013) a espesores de 300-600nm. Contrario a los espesores obtenidos en el presente trabajo los cuáles fueron de 180nm. Siendo este el motivo por el cual se tengan valores de banda prohibida más altos para las películas de ZnS:Mn.



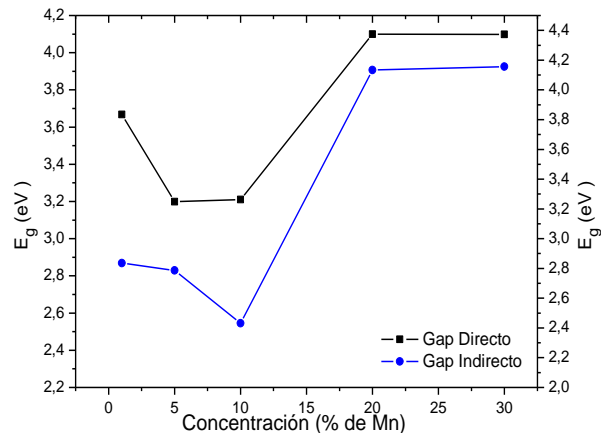


Figura 10. Ancho de banda prohibida de ZnS:Mn en función de porcentaje de dopaje.

Para las películas de ZnS:Cr (Figura 11), el ancho de banda prohibida directa (negro) e indirecta (azul), aumentan al incrementar la concentración de cromo. Presentando variaciones de 3.7 a 3.25 eV para transiciones indirectas y una variación de 3 eV a 2.3 para transiciones directas dependiendo de la concentración.

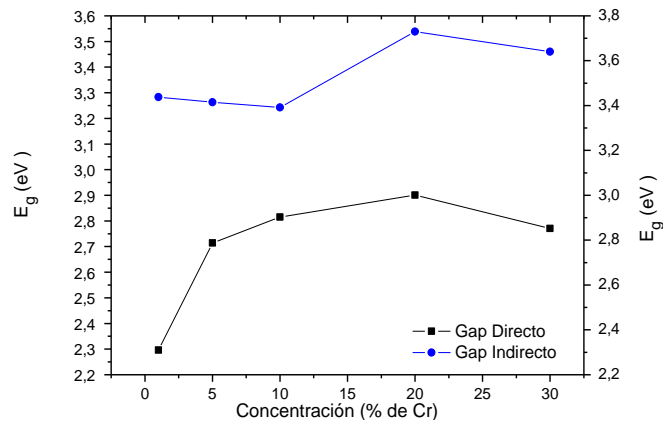


Figura 11. Ancho de banda prohibida de ZnS:Cr en función de porcentajes de concentración del cromo.

### 4.3 Difracción de rayos X

Se utilizó un análisis de difracción de rayos-X para determinar las fases presentes en las películas obtenidas. Los sustratos fueron cortados de 2cm x 2cm, las muestras fueron identificadas como se enlista en el cuadro 2, 3 y 4.

Cuadro 2. Clave de muestras.

Clave	Muestra de ZnS
Z1	Mn 0 %
Z2	Mn 10 %
Z3	Mn 20 %
Z4	Mn 30 %

En vista a los resultados arrojados en las gráficas de transmitancia de las películas de ZnS:Mn y ZnSCr sin tratamiento térmico (Figura 5 y 6) es que se determinó trabajar con las películas de ZnS:Mn enlistadas en el cuadro 4.

Cuadro 3. Clave de muestras con tratamiento térmico a 300 °C.

Clave	Muestra ZnS:Mn con tratamiento térmico de 300 °C
Z5	Mn 0 %
Z6	Mn 10 %
Z7	Mn 20 %
Z8	Mn 30 %

En vista a los resultados arrojados en la gráfica de las muestras de ZnS:Mn (0,1, 5, 10, 20 y 30 % atómico de Mn) con tratamiento térmico a 300 °C (Figura 7) es que se decide a hacer un estudio con sustratos de ZnS:Mn al 30 % at. a distintas temperaturas de tratamiento térmico, que son las que se enlistan en el cuadro 4.

Cuadro 4. Clave de muestras con distintos tratamientos térmicos.

<b>Clave</b>	<b>Muestra ZnS:Mn al 30%, diferentes tratamientos térmicos</b>
Z9	200 °C
Z10	250 °C
Z11	350 °C
Z12	400 °C
Z13	500 °C

En la Figura 12, se muestra que los picos corresponden a los planos (111), (220), (311) que corresponden a los puntos: 29.059, 48.371 y 57.425 respectivamente en el plano 2Theta, característicos de una estructura cubica nanocristalina, tipo esfalerita. La muestra Z1 que corresponde a la película de ZnS sin tratamiento térmico es el patrón de difracción que más se acopla a los planos del estándar (01-079-0043). A medida que aumenta el porcentaje de manganeso (Z2, Z3, Z4) los patrones de difracción se corren hacia la derecha, lo cual puede ser indicativo de la concentración de Mn en la red de ZnS, también se puede observar como los patrones de difracción se van ensanchando correspondiente a una menor calidad cristalina por la introducción de Mn en la red.

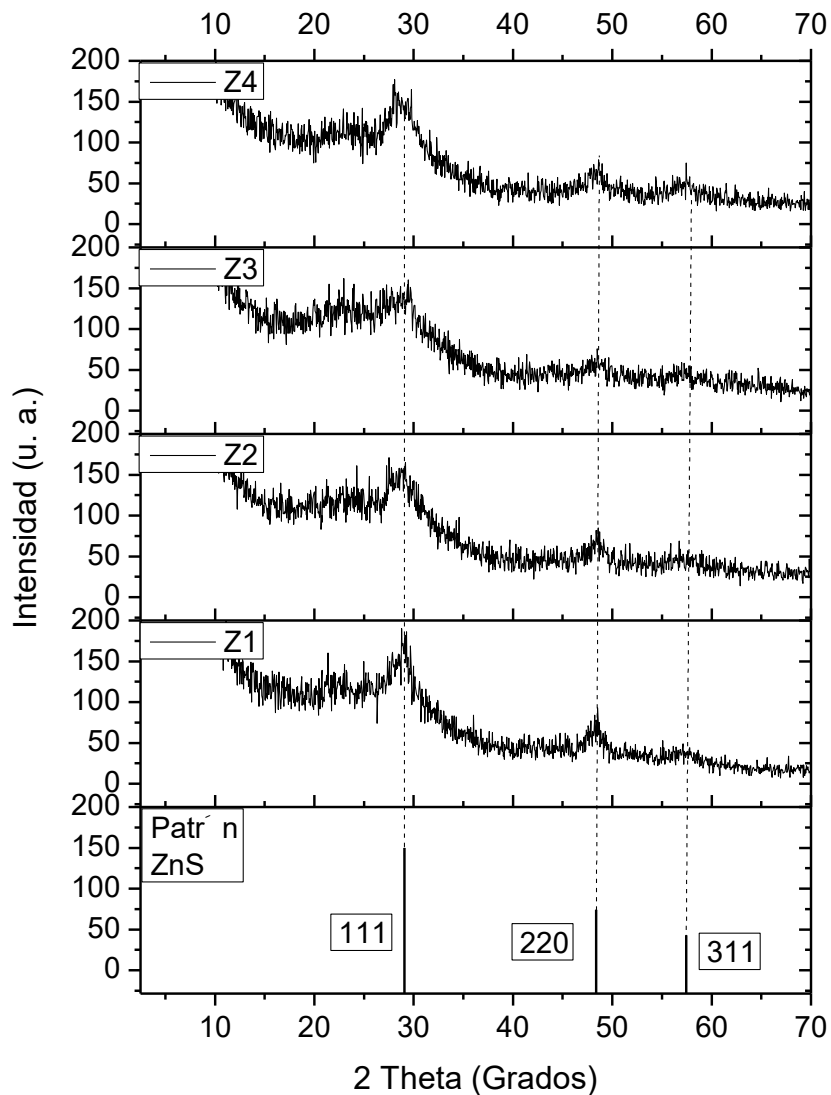


Figura 12. Difracción de rayos X para películas de ZnS:Mn a diferentes porcentajes sin tratamiento térmico.

En la Figura 13 se observa que el difractograma correspondiente a la muestra Z5 que es la película de ZnS con tratamiento térmico a 300 °C baja su intensidad en comparación con la muestra de ZnS sin tratamiento térmico. De igual forma en la muestra Z5 se representan de mejor forma los picos de los planos (111), (220), (311) que corresponden a una estructura cubica nanocrystalina, tipo esfalerita.

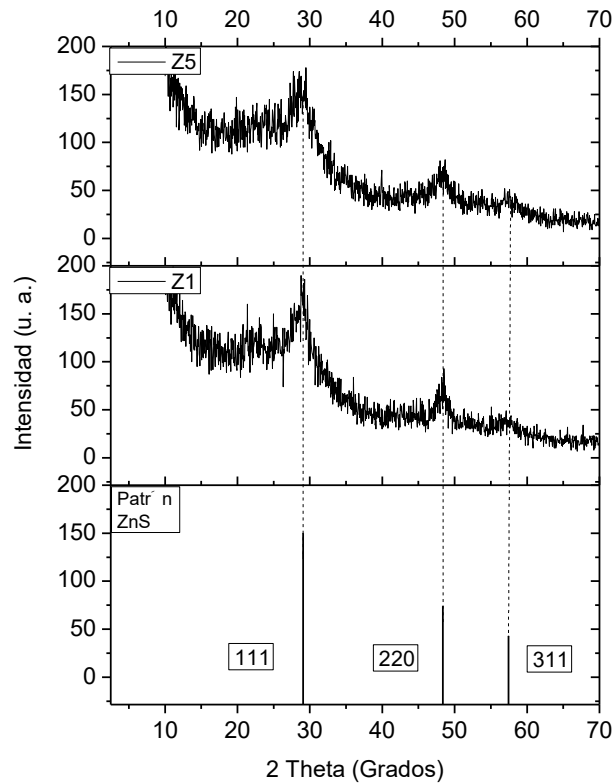


Figura 13. Difracción de rayos X para película ZnS sin tratamiento térmico (1) y con tratamiento térmico a 300 °C (5).

En la Figura 14 se observan los patrones de difracción de rayos X de las muestras de ZnS:Mn con tratamiento térmico a 300 °C. Se puede observar que para los porcentajes de 10 y 20 % (Z6 y Z7) la curva se deforma en cambio para el 30 % por ciento de manganeso (muestra Z8) los picos de los planos aumentan en intensidad.

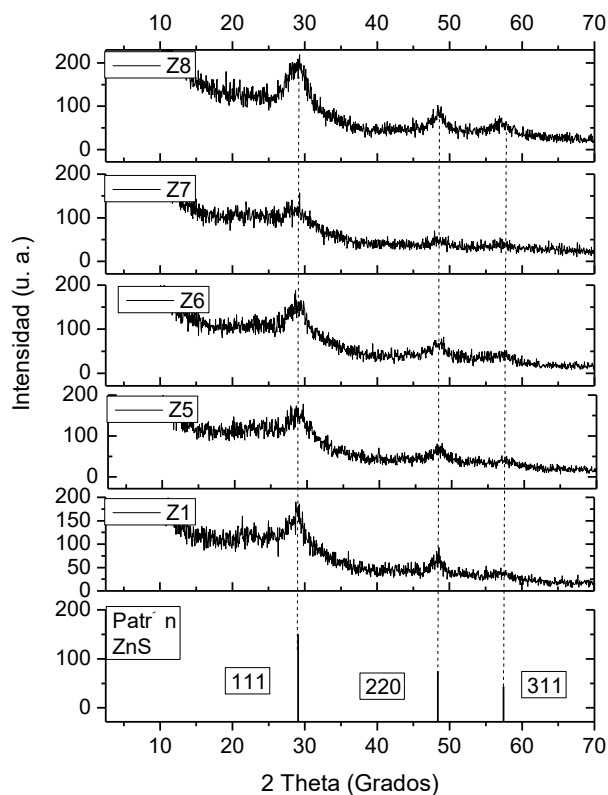


Figura 14. Difracción de rayos X para películas de ZnS:Mn a diferentes porcentajes con tratamiento térmico a 300 °C.

En la Figura 15 se observan los patrones de difracción de rayos X para las muestras de ZnS:Mn a distintos tratamientos térmicos (200, 250, 300, 350, 400 y 500 °C) comparados con las muestras de ZnS con y sin tratamiento térmico. Se puede observar que de manera similar a las muestras de la Figura 14 las curvas presentan un corrimiento hacia la derecha, siendo los patrones de difracción de las muestras Z8 y Z12 los que más se acoplan a los planos del estándar de igual forma que la muestra Z1.

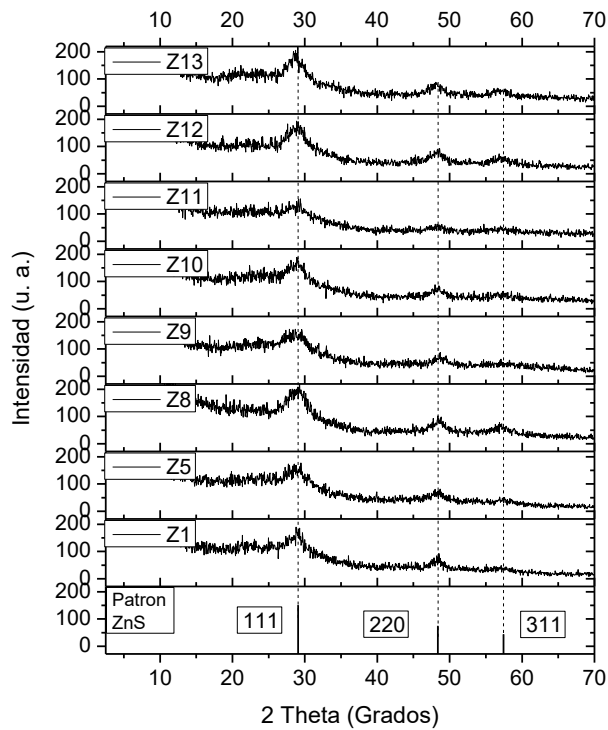


Figura 15. Difracción de rayos X para películas de ZnSMn a distintas temperaturas de tratamiento térmico.

En el trabajo realizado por Nagamani y col., se observa que presentan los mismos picos de difracción que en el presente trabajo; siendo estos picos los que corresponden a los planos (111), (220) y (311) cuya orientación corresponde a una estructura cubica nanocristalina, tipo esferalita, muy común para las películas delgadas de ZnS. El plano que presentó una orientación dominante fue el (111), de igual forma ningún otro pico relacionado a fases secundarias fue encontrado (Nagamani y col., 2012).

#### 4.4. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

En la Figura 16 se muestran los resultados de EDS para las muestras de ZnS:Mn al 30 %, que fueron tratadas a distintas temperaturas de tratamiento térmico (200, 250, 300, 350, 400 y 500 °C), para conocer la concentración de los elementos en forma de porcentaje atómico. Se observó un incremento en el porcentaje atómico de manganeso depositado en la película entre los 200 y 300 °C que incrementó de 0.145 % a 0.36 % respectivamente. Conforme la temperatura del tratamiento térmico incrementó se observó que el porcentaje atómico de manganeso depositado en la película disminuyó considerablemente hasta 0.07 %, esto probablemente debido a que la temperatura de ebullición del azufre es de 444.6 °C y a medida que nos acercamos a esta temperatura el azufre dejó de comportarse de manera ideal en la red comprometiendo la presencia de manganeso en esta.

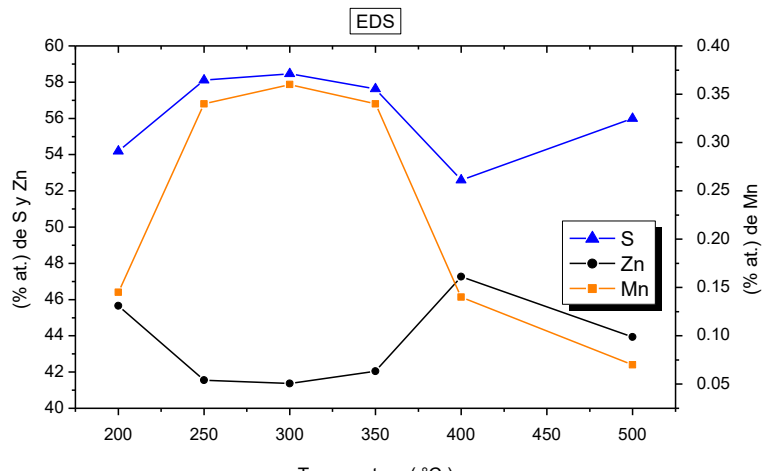


Figura 16. EDS de las muestras sometidas a distintos tratamientos térmicos y una concentración de Mn de 30 %.

#### 4.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para los resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) se utilizó la misma codificación de las muestras que para rayos X. La Figura 17 presenta las muestras Z1 a Z4 que corresponden a las muestras sin tratamiento térmico, observando



pequeñas aglomeraciones, que fueron observadas a 50,000 aumentos de manera frontal, y que son características de las películas de ZnS obtenidas por el método de baño químico. La muestra Z1 que corresponde a la muestra de ZnS sin tratamiento térmico fue observada de forma transversal a 25,000 aumentos para poder observar que presenta un espesor de 190 nm; las muestras Z2- Z4 que corresponden a las muestras de ZnS:Mn al 10, 20 y 30 % at. sin tratamiento térmico fueron observadas a 200,000 aumentos presentando espesores de 80.2, 56.4 y 75.7 nm respectivamente.

La Figura 18 presenta las muestras Z5 a Z8 que corresponden a las muestras de ZnS y ZnS:Mn con tratamiento térmico a 300 °C, observando que el tamaño de los granos característicos de las películas de ZnS disminuyó a medida que aumentaba el porcentaje de concentración de manganeso, estos fueron observados a 50,000 aumentos de manera frontal. Las muestras observadas de manera transversal fueron vistas a 200,000 aumentos para poder determinar su espesor, siendo para la muestra Z5 de 70.5 nm, para la muestra Z6 de 95 nm, para la muestra Z7 de 95.75 nm y para la muestra Z8 de 47.5 nm.

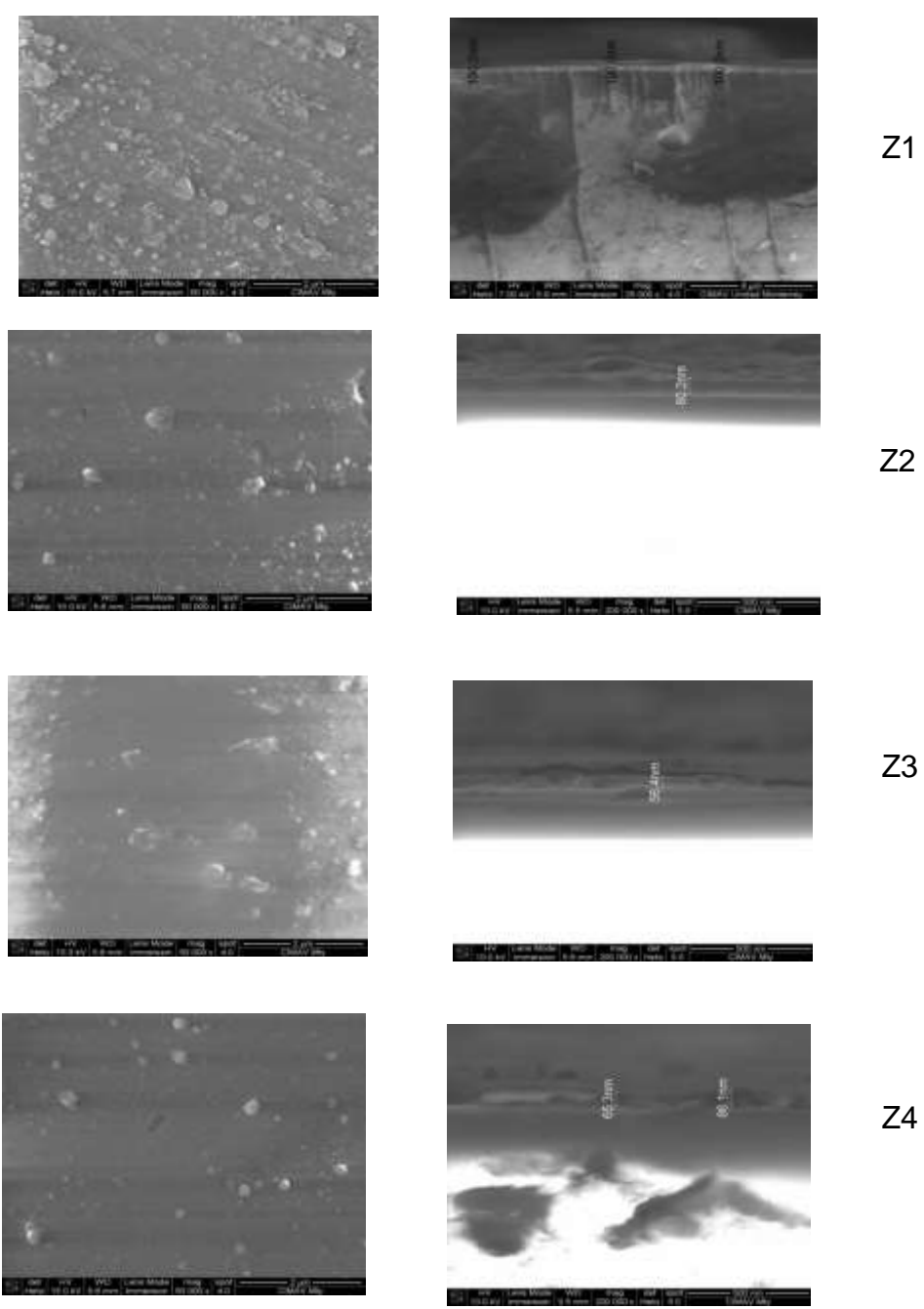


Figura 17. Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) para muestras de ZnS y ZnS:Mn sin tratamiento térmico.

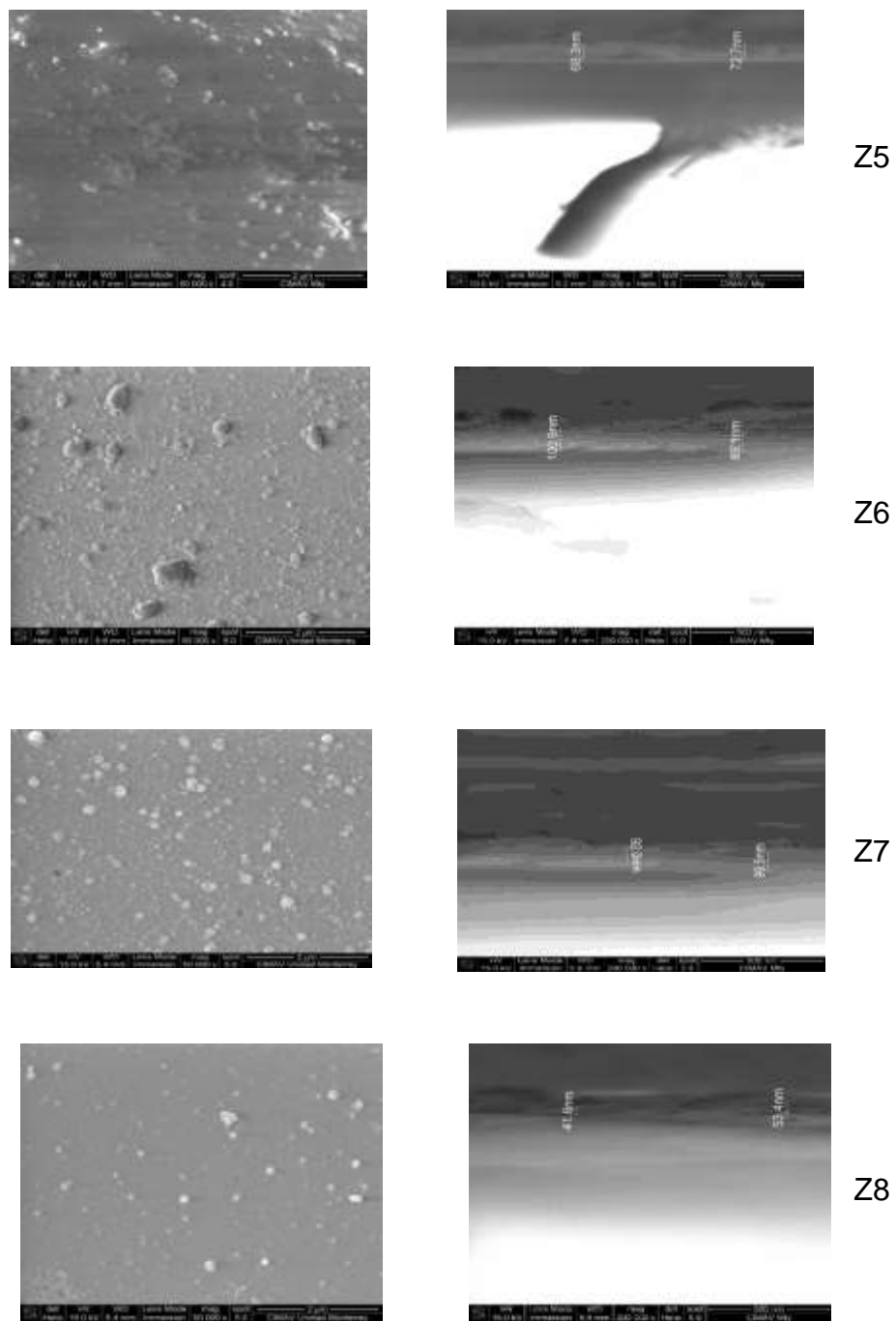


Figura 18. Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) para muestras de ZnS y ZnS:Mn con tratamiento térmico a 300 °C.

La Figura 19 y 20 presenta las muestras Z9 a Z13 que corresponden a las muestras de ZnS:Mn a diferente temperatura de tratamiento térmico (200, 250, 350, 400 y 500 °C) observando que a medida que la temperatura va incrementándose el tamaño de los granos característicos de las películas de ZnS va aumentando, pudiendo observar esto a 50,000 aumentos de manera frontal. Para determinar los espesores de estas películas, éstas fueron observadas de manera transversal a 200,000 aumentos presentando los siguientes espesores: la muestra Z9 presenta un espesor de 74.25 nm, la muestra Z10 presenta un espesor de 128.4 nm, la muestra Z11 presenta un espesor de 79.17 nm, la muestra Z12 presenta un espesor de 99.47 nm y la muestra Z13 presenta un espesor de 107.6 nm.

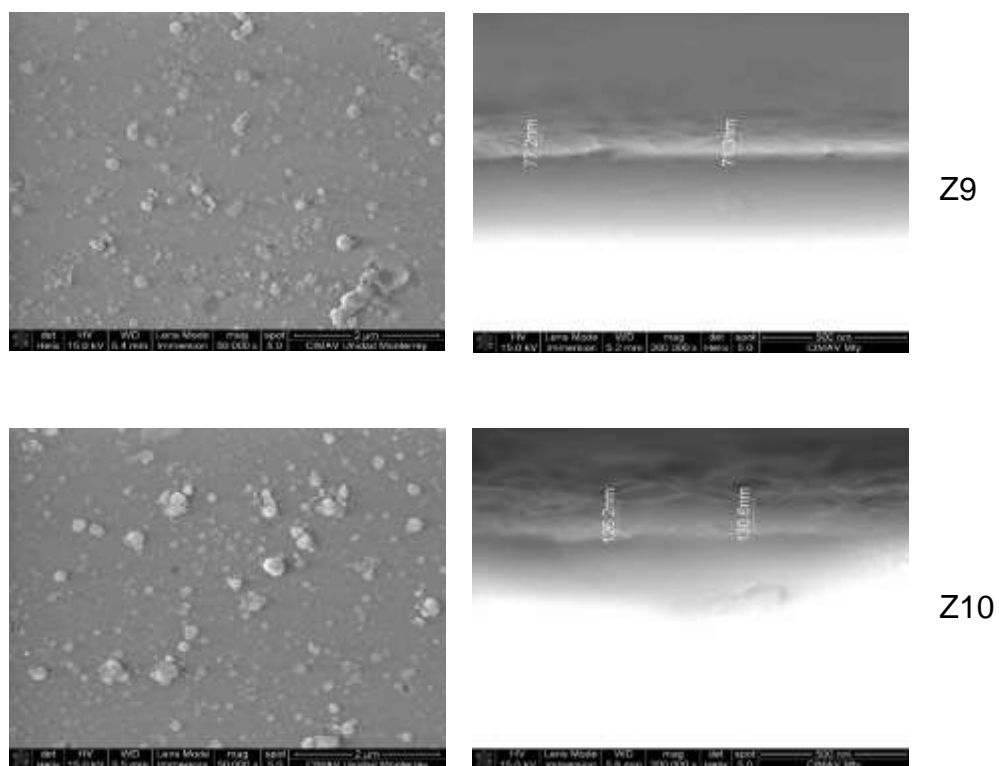


Figura 19. Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) para muestras de ZnS:Mn a distinta temperatura de tratamiento térmico (200, 250 °C).

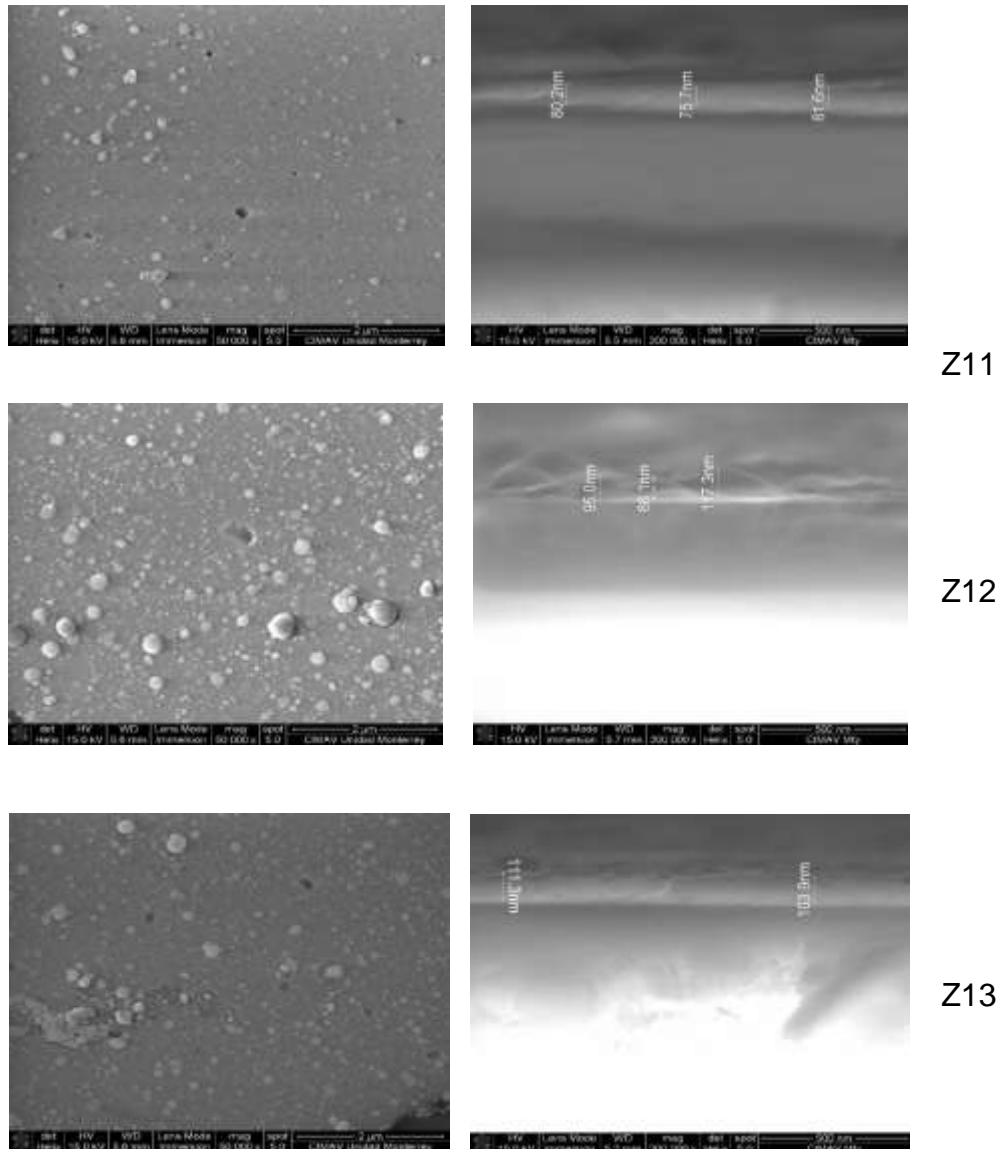


Figura 20 Resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) para muestras de ZnS:Mn a distinta temperatura de tratamiento térmico (350, 400 y 500 °C).

Las películas obtenidas fueron caracterizadas por diferentes métodos siguiendo las metodologías previamente descritas en este trabajo. Se realizaron las pruebas para medir la conductividad de las películas. Pero estas resultaron ser demasiado resistivas (resistividad  $> 10^7 \Omega\text{-cm}$ ) por tal motivo no se registran estas pruebas en

el presente trabajo de tesis. En el trabajo reportado por Botero y col. registran una resistividad del orden de  $10^5 \Omega\text{-cm}$  y un espesor de 203-460 nm, trabajando por el método de PVD. El alto valor de resistividad obtenido en el presente trabajo puede ser atribuido al bajo espesor de película depositado (180 nm) (Botero y col., 2013).

## 5. Conclusiones

Se lograron sintetizar películas de ZnS dopadas con Cr y Mn mediante una de las técnicas más económicas, sencillas y versátiles que es la de deposición por baño químico a una temperatura de 70 °C.

Se crecieron películas semiconductoras libres de huecos y muy adherentes al sustrato, con parámetros fijos tales como la concentración, la temperatura y el tiempo.

Mediante UV-VIS se determinó que las películas de ZnS:Mn presentaron un porcentaje de transmisión de 70-88 %, mientras que las películas de ZnS:Cr presentaron un porcentaje de transmisión de 70-85 %. Mediante el tratamiento térmico a 300 °C de las películas de ZnS:Mn, se observó que la película dopada al 30% presentaba una mayor energía de transmisión y de banda prohibida. De los tratamientos térmicos realizados el mayor porcentaje de transmitancia, 95 % se obtuvo a 350 °C.

El ancho de banda prohibida calculado para las películas de ZnS fue de 4.4 eV para las películas de ZnS:Mn y 3.7 eV para las películas de ZnS:Cr.

De los análisis de XRD se determinaron las fases presentes en el material obtenido, teniendo presente una fase cúbica nanocristalina tipo esfalerita con índice de difracción en los planos (111), (220) y (311).

El análisis mediante EDS a las películas de ZnS dopadas con Mn al 30 % sometidas a distintas temperaturas de tratamiento térmico (200, 205, 300, 350, 400 y 500 °C) mostraron un máximo de porcentaje de concentración de Mn a la temperatura de 300 °C correspondiente al 0.36 %, conforme aumentó la temperatura desde este punto, la concentración de Mn disminuyó considerablemente.

El análisis de SEM a las muestras de ZnS dopadas con Mn mostró una morfología granular, característica de esta clase de películas. Determinando que estos granos disminuían de tamaño a medida que se aumentaba la cantidad de Mn, de igual forma existe una correlación con las temperaturas de tratamiento térmico, de manera que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico aumentaba el tamaño.

Los resultados obtenidos de las películas de ZnS desarrolladas mediante la técnica de baño químico servirán de base para su posterior aplicación en la fabricación de una celda solar.



## 6. Referencias

**Adelifard** M, Eshghi H, Mohagheghi M M B. An investigation on substrate temperature and copper to sulphur molar ratios on optical and electrical properties of nanostructural CuS thin films prepared by spray pyrolysis method. *Applied Surface Science* **2012**; 5733-5738

**Akhtar** M S, Malik M A, Riaz S, Naseem S, O'Brien P. Optimising conditions for the growth of nanocrystalline ZnS thin films from acidic chemical baths. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2015**; 292–297

**Aldable** S, Aramendía P, Bonazzola C, Lacreu L. *Química 2: química en acción*. Buenos Aires: Colihue **2004**; 950-581-344-9.

**Askeland** D. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. México: International Thompson Editores, **1998**: 591-595.

**Botero** M, Gordillo G, Calderón C. Preparación y estudio de películas delgadas de ZnS y ZnS:In. *Revista Colombiana de Física*, **2013**; 45-2.

**Boylestad** R L, Nashelsky L. *Electrónica: teoría de circuitos y dispositivos electrónicos*. México: Pearson Educacion **2003**; 970-26-0436-2.

**Bosch** R. *Microelectrónica en el vehículo motorizado*. Stuttgart: Robert Bosch GmbH **2002**; 30 02 20, D-70442.

**Callister** W D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Estados Unidos: John Wiley & Sons **2007**; 670-679.

**Daranfed** W, Aida M S, Hafdallah A, Lekiket H. Substrate temperature influence on ZnS thin films prepared by ultrasonic spray. *Thin Solid Films* **2009**; 1082-1084.

**Diamond** A M, Corbellini L, Balasubramaniam K R, Chen S, Wang S, Matthews T, Wang L W, Ramesh R, Ager J W. Copper-alloyed ZnS as a p-type transparent conducting material. *Physica Status Solidi (a)* **2012**; 1-7.

**Dietl** T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D. Zener model description of ferromagnetism in Zinc-Blende magnetic semiconductors. *Science* **2000**: 287-5455.

**Ecjertová** L. *Physics of Thin Films*. Estados Unidos: Plenum Press, **1977**; 76-12177.

**Hippert F**, Geissler E, Hodeau J L, Lelievre-Berna E, Regnard J. Neutron and X-ray Spectroscopy. Países Bajos, Springer **2010**; 13 978-1-4020-3336-0.

**Hwang D H**, Ahn J H, Hui K N, Hui K S, Son Y G. Structural and optical properties of ZnS thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Nanoscale Research Letters* **2012**; 7:26

**Inamdar A I**, Lee S, Kim D, Gurav K V, Kim J H, Im H, Jung W, Kim H. Metal-doped ZnS(O) thin films on glass substrates using chemical bath deposition. *Thin Solid Films* **2013**; 36-41.

**Jean-Luc A**, Xianghua Z. Chalcogenide glasses, preparation, properties and applications. Woodhead Publishing, 2014.

**Nagamani K**, Prathap P, Lingappa Y, Miles R W, Reddy K T R. Properties of Al-doped ZnS films grown by chemical bath deposition. *Physics Procedia* **2012**; 137-142.

**O'Brien P**, Otway D J, Smyth-Boyle D. The importance of ternary complexes in defining basic conditions for the deposition of ZnS by aqueous chemical bath deposition. *Thin Solid Films* **2000**; 361-362.

**Pineda A N**. Microscopia electrónica de barrido [monografía en internet]. Monterrey: Centro de Investigación de Materiales Avanzados, 2005 [consultado 2015 Septiembre 26]. Disponible en: <http://mty.cimav.edu.mx/sem/>.

**Qi-Liu**, Mao G, Ao J. Chemical bath-deposited ZnS thin films: Preparation and characterization. *Applied Surface Science* **2008**: 5711-5714.

**Rai S C**, Wang k, Ding Y, Marmon J K, Bhatt M, Zhang Y, Zhou W, Wang Z L. Piezo-phototronic Effect Enhanced UV/Visible Photodetector Based on Fully Wide Band Gap Type-II ZnO/ZnS Core/Shell Nanowire Array. *American Chemical Society Nano* **2015**; 6419-6427.

**Santos-Cruz J**, Mayén H S A, Coronel-Hernández J J, Moure-Flores F. Obtención de sulfuros metálicos semiconductores por la técnica de baño químico. Universidad Autónoma de Querétaro Facultad de Química, Área de Materiales, **2013**.

**Santos-Cruz J**, Torres-Delgado G, Castañedo-Pérez R, Jiménez-Sandoval S, Márquez-Marín J, Zelaya-Angel O. Au-Cu/p-CdTe/n-CdO/glass Type Solar Cells. *Solar energy materials and Solar Cells* **2006**; 2272-2279.

**Sahraei** R, Daneshfar A, Goudarzi A, Abbasi S, Majles A M H, Rahimi F. Optical properties of nanocrystalline ZnS:Mn thin films prepared by chemical bath deposition method. *Materials Science: Materials in Electronics* **2013**; 260–266.

**Sato** K, Katayama-Yoshida H. First principles materials design for semiconductor spintronics. *Semiconductor Science and Technology* **2002**: 17-4

**Thimsen** , Peng Q, Martinson A B F, Pellin M J, Elam J W. Ion Exchange in Ultrathin Films of Cu<sub>2</sub>S and ZnS under Atomic Layer Deposition Conditions. *American Chemical Society* **2011**; 4411-4413.

**Wang** Y, Cheng H, Yen Y, Wu T, Hsu C, Tsai H, Shen C, Shieh J, Chueh Y. Large-Scale Micro- and Nanopatterns of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin Film Solar Cells by Mold-Assisted Chemical-Etching Process. *American Chemical Society Nano* **2015**; 3907–3916.

**Wei** A, Liu J, Zhuang M, Zhao Y. Preparation and characterization of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2013**; 1478–1484.

**Wook-Shin** S, Agawane G L, Gil-Gang M, Moholkar A V, Moon J H, Kim-Hyeok J, Yong-Lee J. Preparation and characteristics of chemical bath deposited ZnS thin films: Effects of different complexing agents. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**; 25-30.

**Yilmaz** S, Parlak M, Ozcan S, Altunbas M, McGlynn E, Bacaksiz E. Structural, optical and magnetic properties of Cr doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis method. *Applied Surface Science* **2011**; 9293–9298.

**Zaleta** A. Estudio de propiedades estructurales y luminiscentes de películas de TiO<sub>2</sub> impurificadas con Eu<sup>3+</sup> sintetizadas por la técnica de roció pirolítico ultrasónico. Instituto politécnico nacional. México. **2009**: 29-32.

**Zhang** Y, Dang X Y, Jin J, Yu T, Li B Z, He Q, Li F Y, Sun Y. ZnS thin film deposited with chemical bath deposition process directed by different stirring speeds. *Applied Surface Science* **2010**; 6871–6875.