



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“OBTENCIÓN DE ALEACIONES TERNARIAS DE  $Cu_xZn_{1-x}S$   
A PARTIR DE COMPUESTOS BINARIOS ( $CuS$  y  $ZnS$ ) POR  
LA TÉCNICA DE DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

**PRESENTA**

**ROGELIO JUÁREZ SALDAÑA**

**DIRIGIDA POR**

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**

**SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2014**



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“OBTENCIÓN DE ALEACIONES TERNARIAS DE  $Cu_xZn_{1-x}S$   
A PARTIR DE COMPUESTOS BINARIOS (CuS y ZnS) POR  
LA TÉCNICA DE DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO”**

**TESIS**

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

PRESENTA

**ROGELIO JUÁREZ SALDAÑA**

DIRIGIDA POR

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**

**SINODALES**

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**

DIRECTOR

**Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ**

SINODAL

**Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ**

SINODAL

**Q.M. H. ALEJANDRO HERNÁNDEZ RAMÍREZ**

SINODAL

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Deposition por Baño químico.	3
1.1.1 Clasificación de DBQ.	4
1.2 Semiconductores.	5
1.2.1 Teoría de bandas.	6
1.3 Técnicas de caracterización.	10
1.3.1 Difracción de rayos x.	10
1.3.2 Microscopia electrónica de barrido.	12
1.3.3 Espectroscopia ultravioleta- visible.	13
1.3.4 Resistividad por cuatro puntas.	16
2. HIPÓTESIS	18
3. OBJETIVOS	19
3.1 General.	19
3.2 Específicos.	19
4. METODOLOGÍA	20
4.1 Materiales.	20
4.2 Equipo.	20
4.3 Reactivos.	20
4.4 Limpieza de sustratos (porta objetos).	21
4.5 Obtención de capa de ZnS sobre el sustrato.	22
4.6 Deposito de capa de CuS sobre la capa de ZnS.	23

4.7 Tratamiento térmico.	24
4.8 Caracterización	25
5. RESULTADOS Y DISCUSION	26
5.1 Transmisión	26
5.2 Energía de banda prohibida	30
5.3 Difracción de rayos x	31
5.4 Resistividad	35
5.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	36
6. CONCLUSIONES	40
7. BIBLIOGRAFÍA	41

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Reactivos utilizados en la deposición de ZnS.	22
2	Reactivos utilizados en la deposición de CuS.	24
3	Gases y temperaturas utilizadas en el tratamiento térmico.	24

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Resistividad eléctrica.	6
2	Energía de los electrones en función de la separación Interatómica.	8
3	Estructura de las bandas de energía de los materiales sólidos en la separación interatómica de equilibrio.	9
4	Bandas de energías.	10
5	Difracción de los rayos X por los planos de un cristal.	11
6	Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra.	13
7	Regiones del espectro electromagnético.	14
8	Posición de los electrodos en una de las configuraciones de la técnica de Van der Pauw.	16
9	Transmisión de las películas de $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ tratadas térmicamente en atmosfera reductora $\text{N}_2:\text{H}_2$ .	27
10	Transmisión de las películas de $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ tratadas térmicamente en atmosfera inerte de argón.	28
11	Transmisión de las películas de $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ tratadas térmicamente en aire.	29
12	Ancho de banda en función de temperatura y atmósfera de tratamiento térmico.	31
13	Rayos X de las películas tratadas en atmósfera de aire	32
14	Rayos X de las películas tratadas en atmósfera de argón	33
15	Rayos X de las películas tratadas en atmósfera de $\text{N}_2:\text{H}_2$	34
16	Resistividad de las películas tratadas en diferentes atmósferas oxidante (aire), inerte argón (Ar) y reductora ( $\text{N}_2:\text{H}_2$ ) en función de la temperatura de tratamiento térmico.	36
17	SEM de las películas de $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ tratadas térmicamente en	37

	atmósfera inerte en Argón.	
18	SEM de las películas de $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ tratadas térmicamente en atmósfera inerte en argón y atmósfera oxidante en aire	38
19	SEM de las películas de $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ sin tratamiento térmico y en atmósfera oxidante en aire.	39

## RESUMEN

En el presente trabajo se obtuvieron materiales ternarios del tipo  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ , empleando la técnica de baño químico, la cual es una técnica muy económica, sencilla y que emplea temperaturas bajas entre 25 a 95 °C. Durante la experimentación se optimizó el proceso a fin de obtener materiales ternarios estables y con propiedades idóneas para su aplicación como capa activa en dispositivos optoelectrónicos y en fotocatalisis. Se partió de síntesis de sulfuro de zinc (ZnS) y sulfuro de cobre II (CuS) previamente desarrolladas en el laboratorio de materiales avanzados del área de materiales, las cuales se modificaron para poderlas aplicar en bicapas. Mediante reacciones de estado sólido (vidrio/ZnS/CuS) controlando la temperatura y la atmósfera de tratamiento. Las películas obtenidas fueron tratadas térmicamente en diferentes atmósferas a fin de mejorar sus propiedades. Se utilizaron atmósferas reductora ( $\text{N}_2+\text{H}_2$ ), oxidante (aire) e inerte (Ar). Las películas delgadas obtenidas fueron caracterizadas ópticamente mediante espectroscopia UV-Vis, morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), estructuralmente mediante difracción de rayos-X, eléctricamente mediante resistividad por el método de cuatro puntas, el espesor fue medido por perfilometría.

## 1. ANTECEDENTES

Actualmente nos encontramos en una nueva era en la que los avances tecnológicos dependen del descubrimiento y desarrollo de nuevos materiales útiles. Sin duda alguna, entre estos se encuentran los materiales semiconductores debido a la gran cantidad de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos. Existe un interés creciente durante las últimas décadas en películas delgadas semiconductoras de calcogenuros, debido a su amplia aplicación en diversos campos de la ciencia y tecnología, la principal ventaja es la disminución de costos tanto en los equipos como en el material y los post-tratamientos lo que lleva a una drástica reducción en el costo de producción de dispositivos semiconductores.

Existe una gran diversidad de materiales semiconductores; los más sencillos formados por un elemento como el silicio y los semiconductores multicomponentes, dentro de los que destacan los binarios. Los compuestos de aleaciones ternarias de cobre-zinc-azufre ( $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ) son materiales prometedores para una variedad de aplicaciones en dispositivos ópticos, tales como dispositivos electroluminiscentes, fotoconductores y celdas fotovoltaicas. Una aplicación muy interesante del compuesto  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  es la posible modulación de sus propiedades semiconductoras entre los valores de los compuestos puros binarios correspondientes. Este hecho permite la adecuación de las propiedades de los materiales que requiere un dispositivo en particular.

Un importante semiconductor binario con propiedades electrónicas, ópticas y químicas únicas, el sulfuro de cobre (II) ( $\text{CuS}$ ). Es un material prometedor con gran potencial de aplicaciones, tales como material del cátodo de baterías de litio, material óptico no lineal, catalizador (Li, 2009), regulador solar y absorbente de radiación solar (Pathan, 2002). Las películas delgadas de  $\text{CuS}$  han recibido recientemente una considerable atención, por las numerosas aplicaciones tecnológicas en el rendimiento de las celdas solares, en conversión foto-térmica de la energía solar, así como filtro selectivo de radiación en las ventanas

arquitectónicas. Los estudios ópticos y estructurales muestran una banda prohibida directa de 2.36eV y una estructura cristalina hexagonal (calcosita) en películas delgadas.

El sulfuro de cinc (ZnS) es otro importante material semiconductor con un ancho de banda prohibida o *gap* del inglés ( $E_g$ ) de 3.65 eV, que es el valor más grande de todos los compuestos semiconductores II-VI. El ZnS es un semiconductor tipo-n con un  $E_g$  directo. Por lo tanto, podría ser utilizado para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, como diodos emisores de luz azul, dispositivos dopados con manganeso electroluminiscentes, moduladores electro-óptico y en celdas solares (Yildirim, 2009). Películas delgadas de ZnS se utilizan también como capas de sustrato para la posterior deposición de sulfuro de bismuto II ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ),  $\text{Cu}_x\text{S}$  y películas delgadas de sulfuro de plomo (PbS), debido su buena adherencia al sustrato de vidrio (Makhova, 2005).

Recientemente se ha identificado una escasez de suministro en el mercado de silicio de grado metalúrgico, y se espera que las celdas solares con película delgada bajen de costo, remplazando las celdas solares de Si que comprenden aproximadamente 90% del mercado actual (Taisuke, 2012). Películas delgadas basadas en  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) tienen una eficiencia en celdas solares que excede 19.5 % y un progreso en fotovoltaicas con 19.9 % reportado. Celdas solares de CIGS típicamente son fabricadas usando CdS como capa buffer o capa colchón para proteger regiones de unión de daño por erosión catódica durante una subsecuente deposición de óxido de zinc (ZnO) y para modificar la superficie de CIGS absorbido. Sin embargo la eficiencia cuántica de una celda solar de CdS/CIGS tiene caídas a cortas longitudes de onda debido a pérdidas de absorción óptica desde capas de CdS debido a las longitudes de difusión y procesos llamados de generación-recombinación (Sze, 1981). Al mejorar los dispositivos con películas delgadas implica un mejoramiento adicional en la corriente de un corto circuito ( $J_{sc}$ ). Adicionalmente a estas consideraciones técnicas, se pretende evitar el uso de componentes de cadmio, lo cual no es deseable desde el punto de vista de seguridad ambiental (Qiliu, 2008).

## 1.1 Deposición por Baño químico

La deposición por baño químico (DBQ) o CBD (por sus siglas en inglés Chemical Bath Deposition) de películas delgadas se emplea desde hace más de 150 años, con un enfoque principal en la deposición de calcogenuros (sulfuros, seleniuros y telururos) y poco a los óxidos. Las clases diferentes de reacciones mediante la técnica de DBQ son en función de la naturaleza de los compuestos que se intercambian durante la reacción (Redox, el intercambio de ligandos, reacción de complejos etc.).

Los materiales que crecen en las superficies sólidas son de gran importancia principalmente en muchos campos científicos y tecnológicos. El material de crecimiento puede estar en la forma de una película delgada de hasta unas pocas micras de espesor, con una estructura densa, o puede poseer una estructura abierta y porosa (Hyeong, 2007). 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 depositados son altamente insolubles. Si los iones metálicos no se encuentran acomplejados, existirá una alta concentración de éstos en la mezcla de reacción, y por el principio del producto de solubilidad se tendría una precipitación espontánea y no gradual (Chopra, 1983).

Las películas pueden ser cristalinas o amorfas, de una fase o multifásicas, con composición química diferente o componentes estructurales en una organización compleja para formar materiales híbridos o compuestos. Los líquidos y en particular soluciones acuosas ofrecen oportunidades únicas en esta área. La producción directa de películas delgadas sobre superficies sólidas es también bien conocida en el caso de la electrodeposición y deposición no electrolítica, principalmente para metales y aleaciones metálicas. Sin embargo las soluciones se pueden utilizar para depositar muchos compuestos no metálicos de película delgada tales como calcogenuros, óxidos, haluros, carbonatos etc. Este proceso de deposición se ha llamado deposición por baño químico o depósito químico de disoluciones (CSD).

Cuando se trata de óxidos también se llama deposición en fase líquida (LPD) o impregnación de fase líquida (LPI). El término CSD también se utiliza a menudo cuando un precursor de película líquida se deposita primero sobre un sustrato y además recocido térmicamente para formar la película sólida, como en el proceso sol-gel (Hodes, 2006).

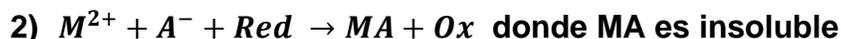
### 1.1.1 Clasificación de DBQ

En contraste a las reacciones de precipitación de soluciones sobresaturadas de materiales a ser depositados, que es conceptualmente más cerca a la deposición física en fase vapor, la DBQ se basa en las transformaciones químicas de precursores y el intercambio definido (puede ser un electrón o un elemento) durante la reacción. La clasificación de la DBQ es ilustrada de manera simplificada en las siguientes reacciones (Eckertová, 1986):

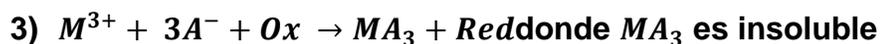
a) Reacción con intercambio de electrones: Redox



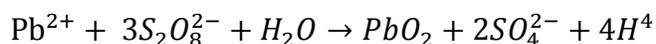
Este tipo de reacción es la base de la deposición no electrolítica de metales con  $M = Ni, Ag, Cu$  y  $Red =$  ión hipofosfito por ejemplo



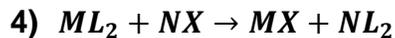
Para compuestos no metálicos como por ejemplo la formación de películas  $Cu_2O$  desde  $Cu^{2+}$  y  $S_2O_3^{2-}$ .



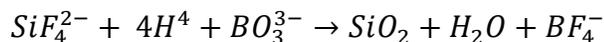
Se extiende a reacciones redox oxidativas



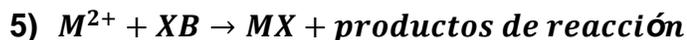
- b) Reacción con intercambio de ligandos (sin cambio de estado de valencia de los elementos): intercambio de ligandos



Por ejemplo M=Si, Zr y L=F<sup>-</sup>



- c) Reacción con la descomposición de las especies precursoras: Reacción con complejo DBQ



Por ejemplo X=S, Se, O y XB= Tiourea, tiosulfato, urea



Esta es la reacción más usada en DBQ.

## 1.2 Semiconductores

Existen diferentes tipos de materiales cada uno con características y propiedades muy particulares de su estructura (Figura 1). De forma general, los materiales que presentan poca resistencia al paso de la corriente eléctrica son conductores; los que ofrecen mucha resistencia al paso de esta, son aislantes (o dieléctricos). Además, existe un tercer tipo de materiales que cambia en cierta forma las características de los anteriores, los semiconductores, sus características principales son la de conducir o no corriente sólo bajo determinadas circunstancias: actualmente es conocido como estos materiales han revolucionado el área de la electrónica más que ninguna otra tecnología, no existe prácticamente ningún circuito, sistema o equipo electrónico moderno que no los utilice (Wolf, 2007).

La propiedad que cuantifica el grado que un material es conductor es llamada conductividad ( $\sigma$ ). El recíproco de la conductividad es la resistividad ( $1/\sigma = \rho$ ). Por ejemplo, para el Al (un conductor) el valor de  $\rho$  es  $2.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ , por el contrario para el  $\text{SiO}_2$  (un aislante) es aproximadamente menor  $1 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ . Así, los semiconductores son materiales que poseen un nivel de resistividad que se localiza entre los extremos de un aislante y de un conductor, es decir,  $\rho = 10^{-2} - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  (Chang, 2007).

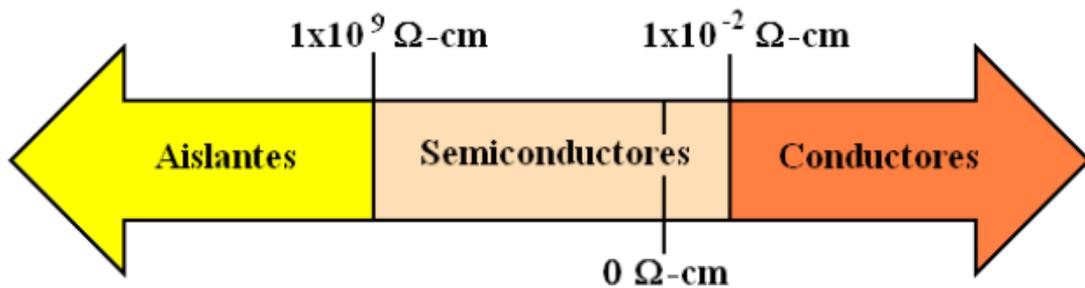


Figura 1. Resistividad eléctrica

### 1.2.1 Teoría de bandas

En todos los conductores y semiconductores, y en muchos materiales aislantes, solamente existe la conducción electrónica, por lo que la magnitud de la conductividad eléctrica es fuertemente dependiente del número de electrones capaces de participar en el proceso de conducción. Sin embargo, no todos los electrones de cada átomo son acelerados por la acción de un campo eléctrico. El número de electrones que pueden participar en la conducción eléctrica en un determinado material está relacionado con la distribución de los estados electrónicos o niveles energéticos y, por tanto, con la manera en que estos estados pueden estar ocupados por electrones. Para cada átomo individual existen niveles de energía discretos que pueden estar ocupados por electrones, dispuestos en niveles y subniveles. Los niveles son designados por números enteros (1, 2, 3, ..) y los subniveles por letras (*s*, *p*, *d*, y *f*). Para cada uno de los subniveles, *s*, *p*, *d* y *f*,

existen, respectivamente, uno, tres, cinco y siete estados. Los electrones en la mayoría de los átomos llenan los estados de menor energía, con dos electrones de espín opuesto por cada estado, de acuerdo con el principio de exclusión de Pauli. La configuración electrónica de un átomo aislado representa la distribución de los electrones dentro de los estados permitidos.

Consideremos ahora la extrapolación de algunos de estos conceptos a los materiales sólidos. Un sólido puede ser imaginado como formado por un gran número de átomos,  $N$ , inicialmente separados, que después de acercarse unos a otros se van enlazando para formar la disposición atómica ordenada que se encuentra en el material cristalino.

Para separaciones relativamente grandes, cada átomo es independiente de todos los otros y tendrá los niveles de energía atómicos y la configuración electrónica que tendría si estuviera aislado. Sin embargo, si los átomos se aproximan unos a otros, los electrones son perturbados por los electrones y los núcleos de los átomos adyacentes. Esta influencia es tal que cada nivel de energía del átomo se divide o desdobra en una serie de estados electrónicos distintos pero muy próximos que forman lo que se denomina una banda de energía de los electrones. El grado de desdoblamiento depende de la separación interatómica (Figura 2.) y empieza con los niveles electrónicos más exteriores, puesto que éstos son los primeros en ser perturbados a medida que los átomos coalescen.

Dentro de cada banda, los estados de energía son discretos, aunque la diferencia de energía entre estados adyacentes es muy pequeña. Para la separación de equilibrio, la formación de bandas no puede ocurrir para los niveles cercanos al núcleo, tal como se ilustra en la Figura 3.

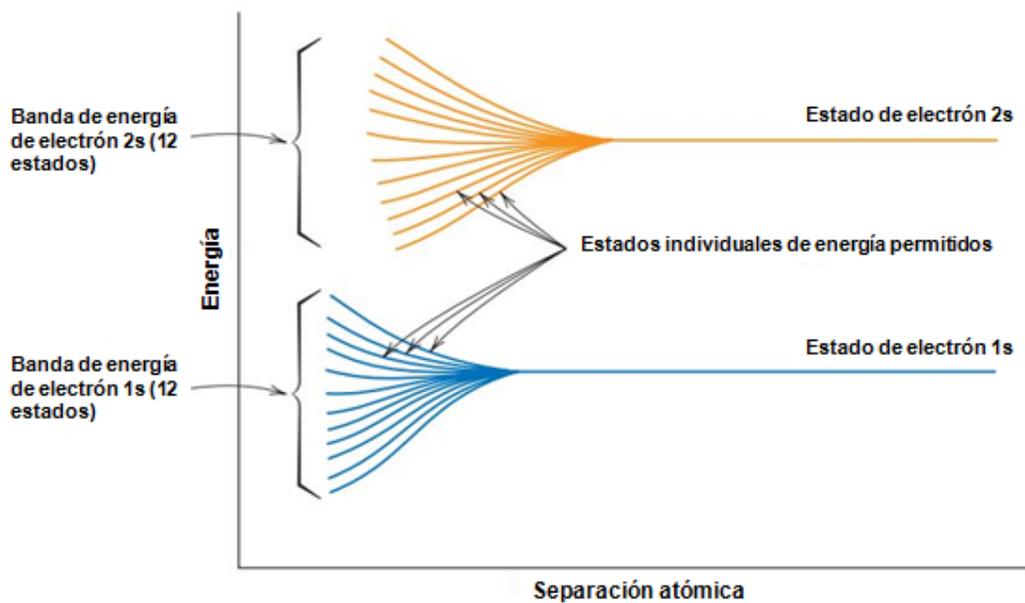


Figura 2. Energía de los electrones en función de la separación interatómica

Además, pueden producirse intervalos prohibidos entre bandas de energía, tal como se ilustra en dicha figura; normalmente, los estados de estos intervalos no pueden ser ocupados por electrones. El método convencional de representar las estructuras de bandas de energía de los electrones se muestra en la Figura 3a. (Callister, 2007).

La banda de energía denominada como banda de valencia (BV) está constituida por una serie de niveles energéticos que contienen a los electrones de valencia, de ahí su importancia. Sobre ésta se encuentra una banda de mayor energía denominada como banda de conducción (BC), ya que los electrones que ocupen los niveles de esta banda pueden moverse a través del material. La conducción se da cuando los electrones se mueven de la banda de valencia hacia la banda de conducción bajo la influencia de una diferencia de potencial.

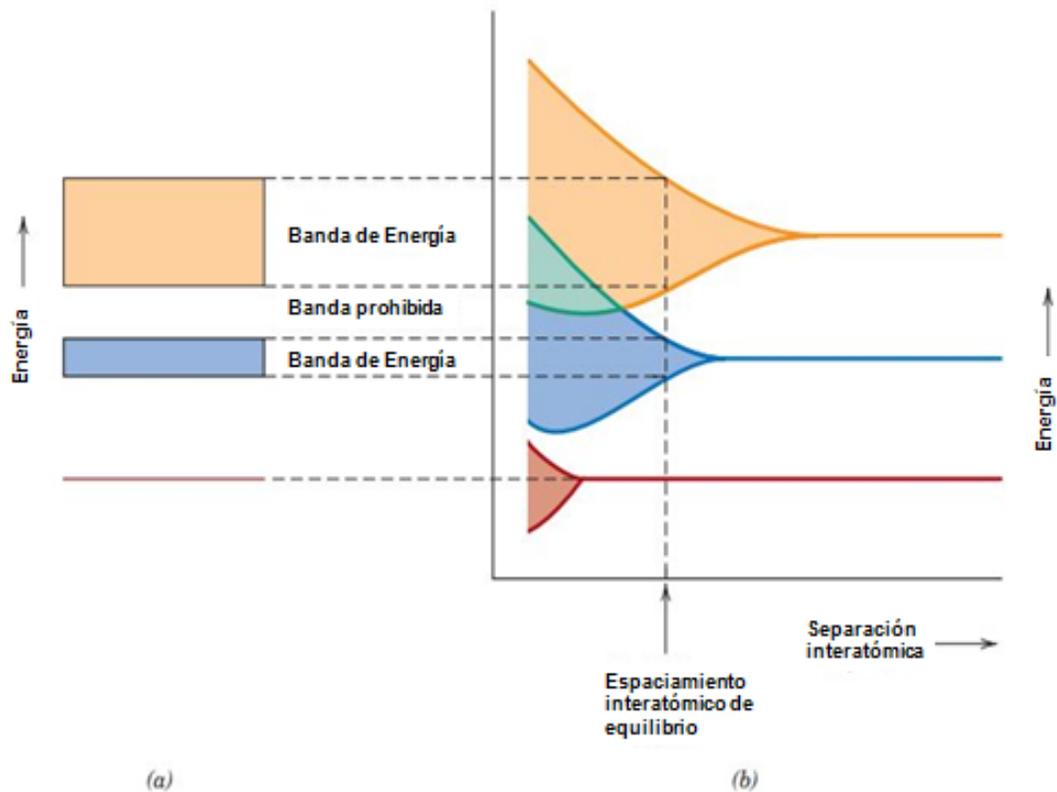


Figura 3. Estructura de las bandas de energía de los materiales sólidos en la separación interatómica de equilibrio

La separación en energía entre ambas bandas, se llama banda de energía prohibida o gap ( $E_g$ ). Porque en ella (en el caso de los sólidos cristalinos ideales) no hay niveles de energía permitidos, por tanto, no puede haber electrones. El ancho de banda prohibida determina si el material es conductor, semiconductor o aislante (Askeland, 2004).

En los metales (Figura 4.) la banda de conducción se superpone a la de valencia, por lo que la banda prohibida no existe. Por tanto, los metales son conductores. Por otro lado, en los aislantes la diferencia existente entre las bandas de valencia y de conducción es mayor de 3 eV. Esto impide, en condiciones normales, el salto de electrones hacia la banda de conducción.

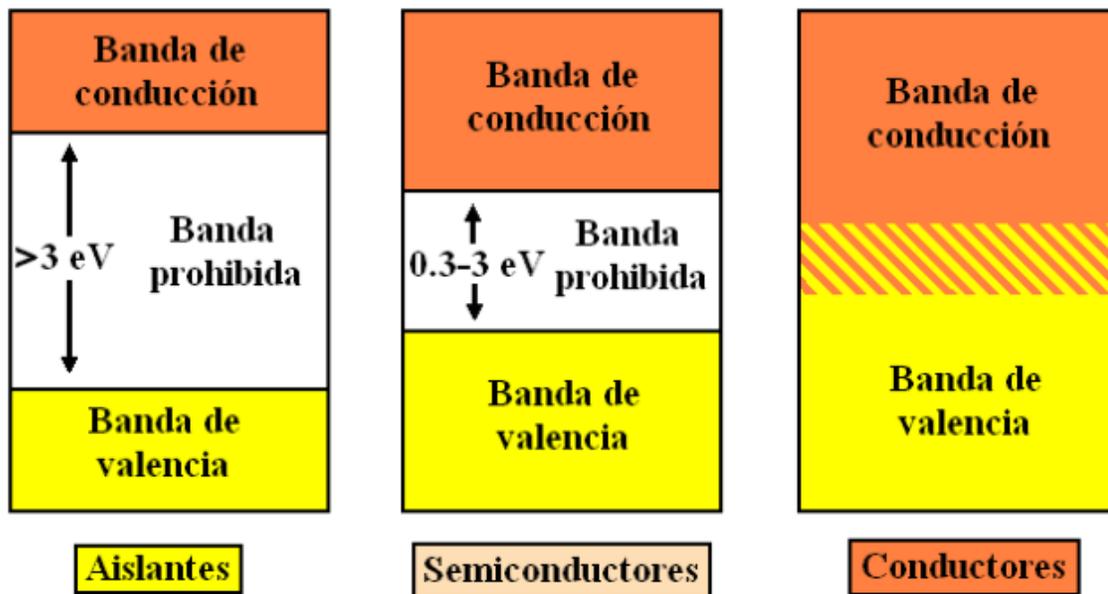


Figura 4. Bandas de energías

Por su parte, en los semiconductores el salto de energía desde la banda de valencia a la de conducción es pequeño, desde 0.3 hasta 3 eV, por lo que suministrándoles energía se les puede hacer pasar de aislantes a conductores. Además, la conductividad de los semiconductores puede ser regulada, puesto que bastará disminuir la energía aportada para que sea menor el número de electrones que salte a la banda de conducción, característica que no tienen los metales, cuya conductividad es constante (Sandoval, 2004).

### 1.3 Técnicas de caracterización

#### 1.3.1 Difracción de rayos x

En un experimento de difracción de rayos X (DRX), los rayos X que inciden sobre una muestra interactúan con los electrones de ésta dando lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, ocurren interferencias (constructivas y destructivas) entre los haces dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación (generalmente se utiliza radiación del Cu con

$\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ). Sólo en ciertas direcciones los haces adyacentes están en fase uno con el otro y ocurre interferencia constructiva para dar un haz difractado resultante en esa dirección. Las condiciones necesarias para que se produzca difracción están determinadas por la Ley de Bragg (West, 1994).

Si sobre una familia de planos con índices de Miller (hkl) y espaciado  $d_{hkl}$  incide un haz de rayos X monocromático (Figura 5.), con longitud de onda  $\lambda$ , en una dirección que forma un ángulo  $\theta$  con la superficie de los planos, sólo se producirá interferencia constructiva cuando el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación y el espaciado de la familia de planos cumplan la relación

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo  $\theta$  con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo  $2\theta$  con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Además, la dirección del haz incidente y la dirección del haz difractado están contenidas en un plano que es perpendicular a la familia de planos que difractan. Los haces difractados son detectados de tal manera que se miden sus posiciones en el espacio y sus intensidades.

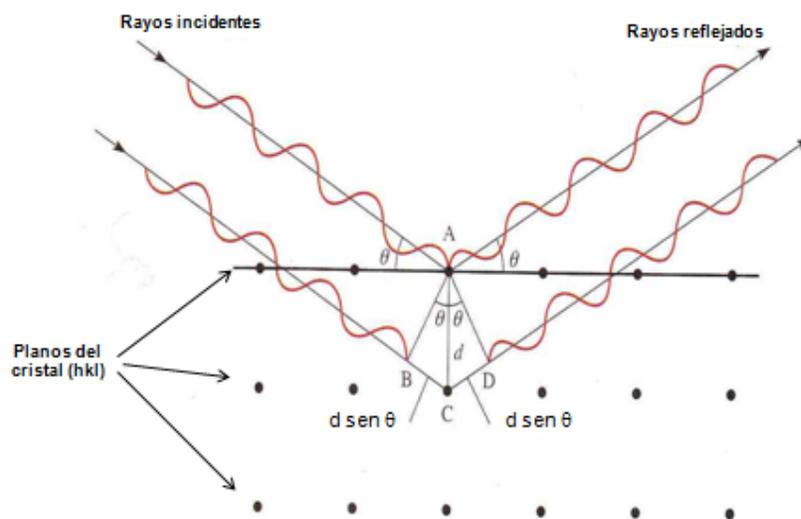


Figura 5. Difracción de los rayos X por los planos de un cristal (Chang, 2007).

Como en un cristal hay distintas familias de planos, con distintos espaciados, existirán también distintas direcciones de difracción. El conjunto de espaciados de un cristal es particular de cada especie cristalina por lo que cada especie cristalina tiene un diagrama de difracción característico. Se dice que el diagrama de difracción es la huella dactilar de las sustancias cristalinas. La DRX es la técnica más precisa para estudiar la estructura cristalina de los sólidos, se usa cuando se requieren mediciones precisas de los parámetros de red, puede usarse para identificar las fases presentes en una muestra y determinar su abundancia relativa, y también puede emplearse para estudiar los esfuerzos mecánicos en películas. Generalmente no requiere una preparación elaborada de la muestra y es esencialmente no destructiva (Kittel, 2003).

### 1.3.2 Microscopia electrónica de barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) o por sus siglas del inglés SEM (Scanning Electron Microscope) se basa en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen que representa las características topográficas de su superficie. Cuando un haz de electrones (con un diámetro  $<1\text{nm}$ ) impacta la muestra, se generan varios tipos de señales, como se muestra en la Figura 6.

Los electrones absorbidos nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones transmitidos y difractados usan la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Los electrones Auger y rayos X dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella.

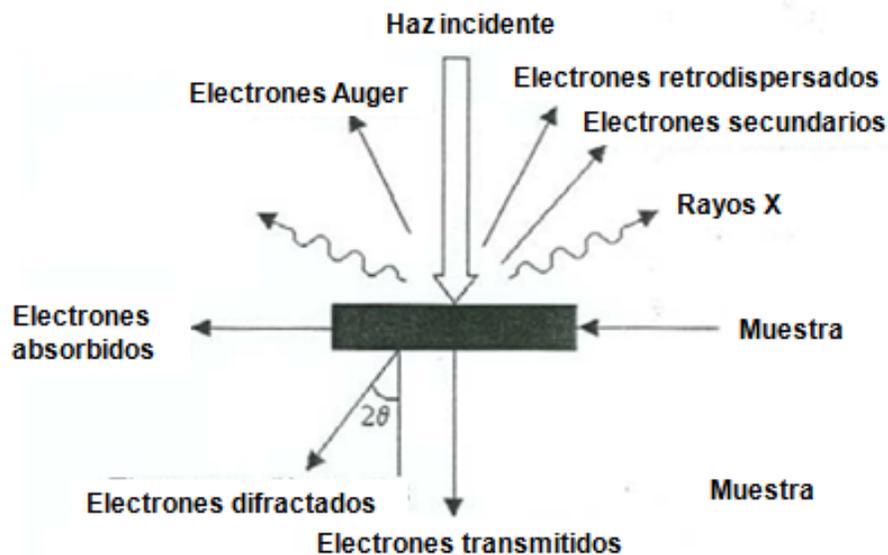


Figura 6. Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella, estos son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido. Las imágenes con mayor resolución se obtienen utilizando electrones secundarios, esto se debe a que la profundidad de penetración de estos electrones en la muestra es menor que para el caso de los retrodispersados, estos últimos nos dan el contraste de la muestra (Poole, 2003).

### 1.3.3 Espectroscopia ultravioleta- visible (UV-Vis)

Las propiedades ópticas de los materiales están relacionadas con los fenómenos que ocurren al interaccionar con radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o partículas (fotones). Existen varias fuentes que emiten fotones, cada una de ellas con frecuencia, longitud de onda y energía diferentes; por ejemplo, se produce rayos gamma mediante cambios en la estructura del núcleo del átomo, por otro



Donde  $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente  $I$  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.

$$A = \log T = \log \frac{I}{I_0}$$

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

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

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:

$$E_g = h\nu - \frac{\alpha^2}{A^2}$$

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

$$E_g = hc\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

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

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

### 1.3.4 Resistividad por cuatro puntas

Existen diversos métodos para la medición de conductividad eléctrica. El método utilizado en este trabajo es un método de 4 puntas desarrollado por Van der Pauw y que lleva su mismo nombre. Es una técnica de cuatro electrodos para la medición de conductividad de un sólido. Ésta técnica está soportada por el teorema de Van der Pauw el cual establece que:

$$e^{-\pi h R_{ad,bc} \sigma} + e^{-\pi h R_{ab,cd} \sigma} = 1$$

donde  $h$  es el espesor del material,  $\sigma$  la conductividad,  $R_{ad,bc}$  es la resistencia entre los electrodos  $b$  y  $c$  dividida entre la corriente que circula por los electrodos  $a$  y  $d$ , y  $R_{ab,cd}$  es la resistencia entre los electrodos  $c$  y  $d$  dividida por la corriente que circula por los electrodos  $a$  y  $b$  (Figura 8.).

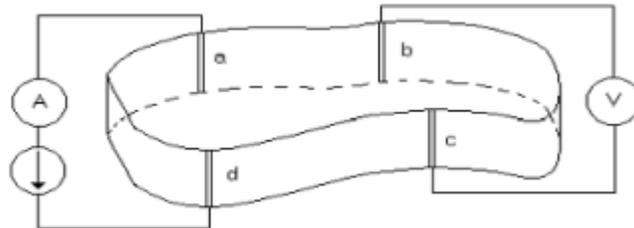


Figura 8. Posición de los electrodos en una de las configuraciones de la técnica de Van der Pauw

Una buena aproximación utilizada para el cálculo de la conductividad eléctrica consiste en realizar un promedio de las resistencias y multiplicarlo por un cociente  $f$  de la siguiente manera:

$$R_m = f(R_{ad,bc} + R_{ab,cd})/2$$

donde  $f$  depende de la relación

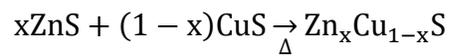
$$R_{ad,bc}/R_{ab,cd}$$

Siendo  $R_m$  la nueva resistencia a utilizar en el teorema.

Cuando las medidas de resistividad se realizan en muestras con forma definida, ya sea circular o cuadrada, se utiliza este método. 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.

## 2. HIPÓTESIS

Materiales ternarios pueden ser formados mediante la reacción de estado sólido a temperaturas moderadas entre capas de compuestos binarios de los elementos correspondientes, obtenidos por la técnica de depósito por baño químico mediante la siguiente reacción:



### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 General

Obtención del material ternario  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  mediante la técnica de baño químico a partir de sus compuestos binarios y tratamiento térmico en diferentes atmósferas.

#### 3.2 Específicos

- ❖ Preparar capas binarias alternadas (vidrio/ZnS/CuS,) mediante la técnica de baño químico.
- ❖ Realizar tratamientos térmicos en atmósferas reductora, oxidante e inerte variando la temperatura del tratamiento.
- ❖ Caracterizar las películas obtenidas para determinar las condiciones óptimas de obtención de compuestos ternarios del tipo  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  .

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1 Materiales

- ❖ Microespátulas
- ❖ Micropipeta (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 (10, 50, 100, 200 y 600 mL).

### 4.2 Equipo

- ❖ Balanza analítica
- ❖ Baño de ultrasonido
- ❖ Campana de extracción
- ❖ Horno para tratamiento térmico con atmosfera
- ❖ Horno para tratamiento térmico sin atmosfera
- ❖ Plato caliente con agitación magnética
- ❖ Reactores de baño químico con tapones esmerilados

### 4.3 Reactivos

- ❖ Acetato de sodio ( $\text{NaCOOCH}_3$ )
- ❖ Ácido clorhídrico (HCl)
- ❖ Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )
- ❖ Ácido Sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- ❖ Agua desionizada
- ❖ Agua destilada

- ❖ Argón (Ar)
- ❖ Cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )
- ❖ Formingas (96%V de  $\text{N}_2$  y 4%V de  $\text{H}_2$ )
- ❖ Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )
- ❖ Jabón Dextran
- ❖ Mezcla crómica
- ❖ Nitrógeno de alta pureza
- ❖ Sulfato de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ )
- ❖ Sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )
- ❖ Thiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ )
- ❖ Tioacetamida ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ )
- ❖ Trietanolamina ( $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$ )

#### 4.4 Limpieza de sustratos (porta objetos)

- ❖ Se toman los portaobjetos a utilizar los cuales se lavan con jabón Dextran (libre de fosfatos) y una esponjase van colocando de manera cuidadosa en un vaso de precipitados de 600 mL evitando el contacto entre las caras para cuidar que no se rallen.
- ❖ Cada portaobjetos se enjuaga con agua destilada y después se van colocando ordenadamente en una caja coplin, se llena la caja con mezcla crómica y se deja reposar durante 24 horas.
- ❖ Después se enjuagan con agua destilada y se colocan en un vaso de 600 mL de modo que no sufran daño las superficies, se vierte al vaso una solución de ácido nítrico hasta cubrir totalmente los portaobjetos.
- ❖ Se ponen a ebullición durante 3 horas, este proceso sirve para que la superficie de los sustratos tengan la rugosidad requerida que permita la adhesión del material a depositar.
- ❖ Dejar que la solución se enfríe y retirar los sustratos cuando estén a temperatura ambiente. Posteriormente enjuagar con agua desionizada (la

manipulación de los sustratos es con pinzas de disección) y se almacenan en un vaso de vidrio limpio con tapa inmersos en agua desionizada.

#### 4.5 Obtención de capa de ZnS sobre el sustrato

- ❖ El material a utilizar debe de estar lavado con jabón Dextran y enjuagado con agua desionizada para evitar algún tipo de contaminación. Después que el material este limpio y seco, se coloca sobre un plato caliente el reactor de baño químico dentro de la campana de extracción y se agrega un volumen de 340 mL de agua desionizada.
- ❖ Se colocan sustratos dentro del reactor sobre el soporte. Se pone la tapa del reactor y se calienta a una temperatura de 75°C con una velocidad de agitación de 4.5. En el Cuadro 1. se muestran los reactivos a utilizados con sus respectivas concentraciones, se pesan y/o miden cada reactivo en la balanza analítica o con la micropipeta.

Cuadro 1. Reactivos utilizados en la deposición de ZnS

Nombre del reactivo	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Concentración [mol/L]
Sulfato de zinc	ZnSO <sub>4</sub>	287.56	0.28
Trietanolamina	C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub>	149.18	0.41
Cloruro de amonio	NH <sub>4</sub> Cl	53.49	0.21
Tioacetamida	CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub>	75.13	0.004
Hidróxido de amonio	NH <sub>4</sub> OH	35.04	0.83

- ❖ Una vez que el baño en el reactor alcanza la temperatura se empiezan a agregar los reactivos en el siguiente orden:
  - Sulfato de zinc

- Trietanolamina
  - Cloruro de amonio disuelto con el hidróxido de amonio
- ❖ La temperatura baja y hay esperar a que vuelva a llegar a 75 °C y se empieza a agregar las tres alícuotas de tioacetamida, las primeras 2 de 10 mL y la última de 11 mL con un espacio de 30 min entre alícuotas. Cuidando que la temperatura no varíe mucho alrededor de los 75°C.
  - ❖ Esperar 30 min después de agregar la última alícuota, enjuagar con agua destilada y llevar a baño por ultrasonido durante 10 min. Colocando los sustratos dentro de vasos de 50 mL con agua destilada. Se enjuagan los sustratos con agua desionizada y se secan con N<sub>2</sub> para evitar residuos y un mal secado.

#### 4.6 Depósito de capa de CuS sobre la capa de ZnS

- ❖ Se coloca en el plato caliente un reactor de baño químico para CuS. Se utiliza otro distinto para evitar contaminación y nucleaciones no deseadas. Se agrega 440 mL de agua desionizada, colocando los sustratos obtenidos en la sección anterior (4.5) agitando a una velocidad de 7. La temperatura del baño debe de ser de 40°C. En el Cuadro2 se muestran los reactivos utilizados con sus respectivas cantidades.
- ❖ Una vez que el baño en el reactor alcanza la temperatura se empiezan a agregar los reactivos en el siguiente orden:
  - Sulfato de cobre
  - Trietanolamina
  - Acetato de sodio
- ❖ Esperar hasta que el baño alcance los 40°C, se empieza a agregar las tres alícuotas de thiourea, las primeras 2 de 10 mL y la última de 11 mL con un espacio de 20 min entre alícuotas. Cuidando que la temperatura no varíe mucho alrededor de los 40°C.

Cuadro 2. Reactivos utilizados en la deposición de CuS

Nombre del reactivo	Formula	Peso molecular (g/mol)	Cantidad (g)
Sulfato de cobre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.68	1.3389
Trietanolamina	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$	149.18	5.8182
Acetato de sodio	$\text{NaCOOCH}_3$	82.03	0.4354
Thiourea	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	76.12	0.4

- ❖ Esperar 20 min después de agregar la última alícuota, enjuagar con agua destilada y llevar a baño por ultrasonido durante 10 min. Colocando los sustratos dentro de vasos de 50 mL con agua destilada. Se enjuagan los sustratos con agua desionizada y se secan con  $\text{N}_2$  para evitar residuos y un mal secado. Se guardan en papel para evitar que se rallen.

#### 4.7 Tratamiento térmico

Las películas obtenidas se sometieron a diferentes temperaturas en diferentes atmósferas (gases) de acuerdo al Cuadro 3.

Cuadro 3. Gases y temperaturas utilizadas en el tratamiento térmico

Gases	T(°C)						
Aire	150	200	250	300	350	400	450
Argón (Ar)							
Formingas ( $\text{N}_2:\text{H}_2$ , 96:4)							

## 4.8 Caracterización

La caracterización de las películas se llevo a cabo por medio de las técnicas de rayos X, Uv-Vis, SEM, espesor y resistividad.

- ❖ Para la técnica DRX se utilizo un equipo marca RIGAKU, con una  $D_{\max}$  2100 y utilizando una radiación del Cu con  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ .
- ❖ En la medición de resistividad de utilizo un equipo marca LORESTA – 6P modelo MCP – T600.
- ❖ El espesor se midió mediante la utilización de un perfilómetro de marca SLOAN DEKTAK II, con una resolución de  $100 \text{ \AA}$ .
- ❖ Para tomar las imágenes en el microscopio electrónico de barrido, se utilizo un equipo de marca FEI modelo NOVA NANO SEM 200.
- ❖ Para la técnica de Uv-Vis se utilizo un equipo marca PERKIN ELMER. Con los datos obtenidos de transmitancia y utilizando el modelo de Tauc de bandas parabólicas calculándose el ancho de banda prohibida o gap ( $E_g$ ), mediante el software Origin 8.0.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Transmisión

En la Figura 9. se muestran los resultados de las medidas de transmisión de películas de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  con tratamiento térmico en atmósfera reductora ( $\text{N}_2:\text{H}_2$ , 96:4). La temperatura fue variada desde 150 hasta 450 °C en pasos de 50 grados. En esta figura se puede observar como la transmisión se incrementa de manera general conforme se incrementa la temperatura del tratamiento térmico (de 30 a 55 %). Además, se puede ver como el borde de absorción se corre hacia menores longitudes de onda con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico, o en otras palabras hacia mayores energías.

Para las películas con tratamiento térmico a 150 y 200 °C se puede percibir como la transmisión disminuye para longitudes de onda mayores a 600 nm hasta 800 nm. A partir de una longitud de onda de 800 nm la transmisión casi disminuye a 0. Para tratamiento térmico a temperaturas iguales o mayores a 250 °C se observa como la transmisión es mayor para longitudes de onda mayores a 600 nm, esta transmisión se va incrementando conforme se incrementa la temperatura del tratamiento térmico en atmósfera reductora.

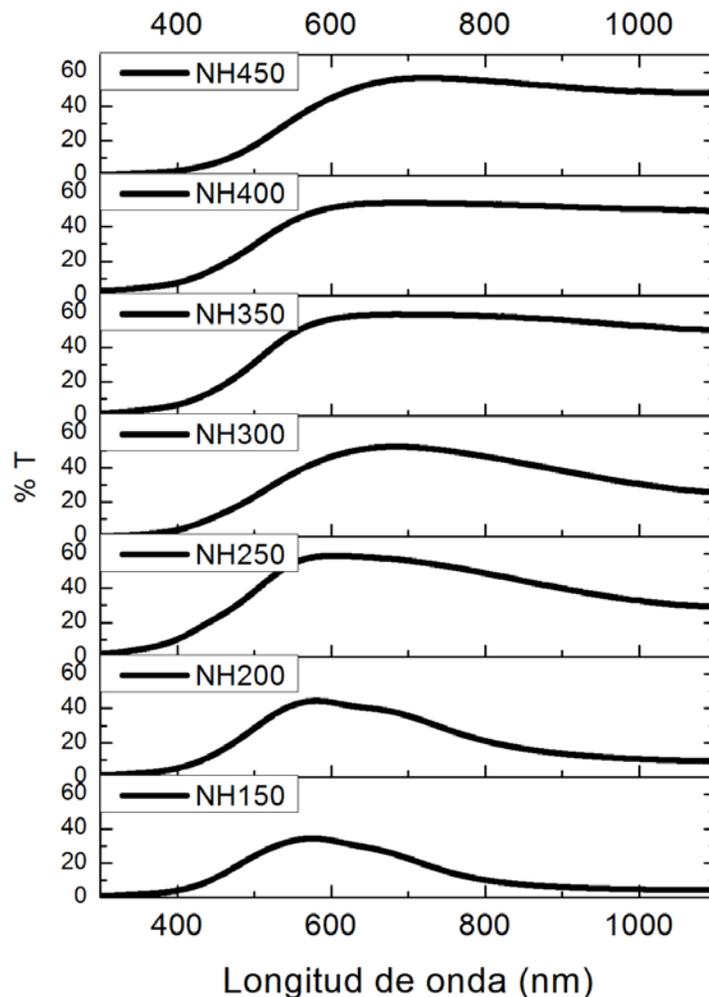


Figura 9. Espectros de transmisión de las películas de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  tratadas térmicamente en atmosfera reductora  $\text{N}_2:\text{H}_2$

En la Figura 10. se muestran los espectros de transmisión de películas de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  con tratamiento térmico en atmósfera inerte (Argón). La temperatura fue variada desde 150 hasta 300 °C en pasos de 50 grados. Se observó que para temperaturas superiores a 300 °C la película perdía espesor considerablemente por el efecto de la temperatura, además de no ser uniforme. Se puede observar como la transmisión para el tratamiento térmico a 150 °C es de 40 % aproximadamente, mientras que para los tratamientos a 200 y 250 disminuye a valores entre 25 y 28

% respectivamente, para el tratamiento térmico a 300 °C la transmisión se incrementa a 60 %. Además, se puede observar que el borde de absorción se corre ligeramente hacia mayores energías con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico.

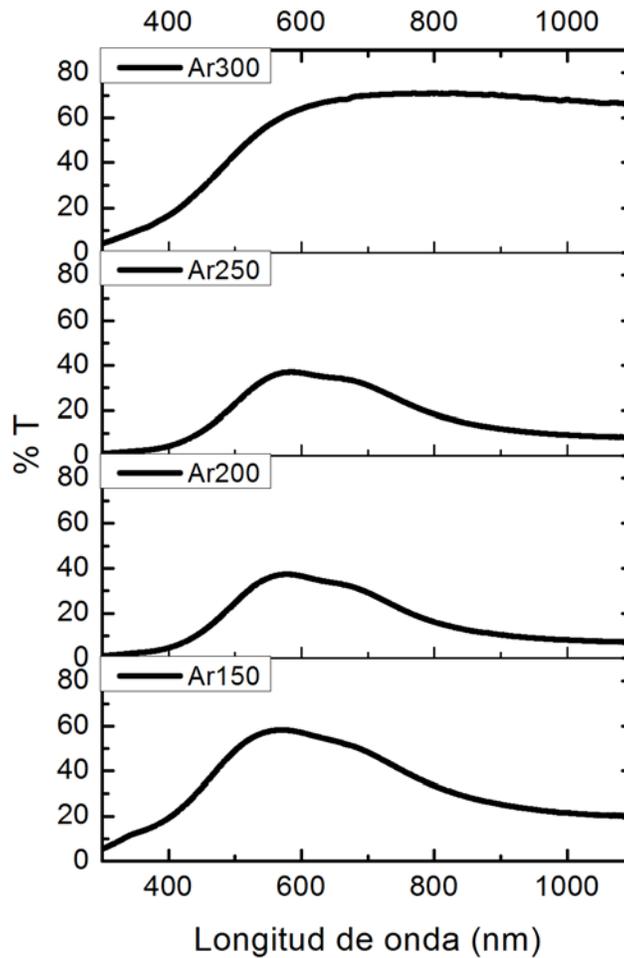


Figura 10. Espectros de transmisión de las películas de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  tratadas térmicamente en atmosfera inerte de argón

En la Figura 11. se presentan espectros de transmisión correspondientes a las películas de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  con tratamiento térmico en atmósfera oxidante (aire o atmósfera abierta). La temperatura fue variada desde 150 hasta 300 °C en pasos de 50 grados. Se observó que para temperaturas superiores a 300 °C la película se

adelgazaba mucho y no uniforme. Se puede apreciar como la transmisión se incrementa en función del incremento de temperatura desde 150 hasta 250 °C, va de 60 hasta 75 % aproximadamente. Para el tratamiento a 300 °C la transmisión disminuye hasta el 50 %, con transmisiones de 20 a 50 % de 300 a 600 nm, después de 600 nm la transmisión se va incrementando ligeramente hasta 90 % conforme se incrementa la longitud de onda. Por otra parte, se puede observar como el borde de absorción se corre ligeramente hacia mayores energías con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico.

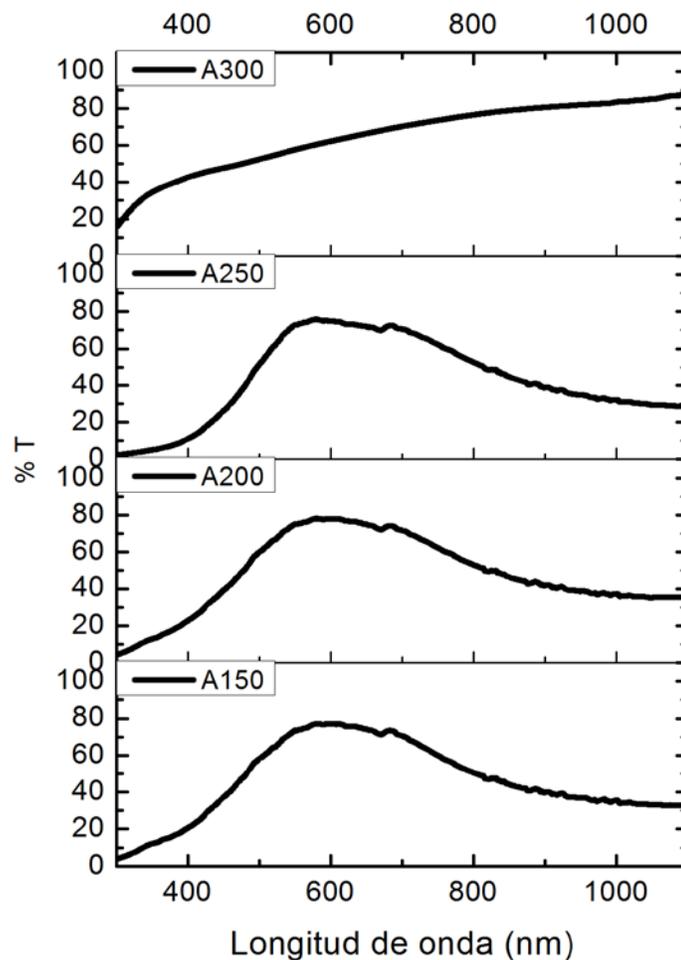


Figura 11. Espectros de transmisión de las películas de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  tratadas térmicamente en aire

## 5.2. Energía de banda prohibida

De los datos de transmisión obtenidos y haciendo uso del modelo de Tauc de bandas parabólicas se calculó el ancho de banda prohibida o gap ( $E_g$ ), estos datos se grafica ( $\alpha hv$ ) vs ( $hv$ ) y extrapolando la parte lineal al eje de las abscisas se encuentra el  $E_g$ , donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $h$  la constante de Planck y  $\nu$  la frecuencia. En la Figura 12. se muestran los valores de  $E_g$  como función de la atmósfera y de la temperatura de tratamiento térmico. Para las películas delgadas tratadas en atmósfera de aire (oxidante) se puede observar como  $E_g$  disminuye de 2.46 a 2.27 eV conforme la temperatura se incrementa de 150 a 250. Para la temperatura de 300 °C hay un incremento, el valor que se alcanza es de 2.73 eV. Lo anterior puede ser debido a que a la temperatura de 300 °C la película sufrió oxidación por el tratamiento en aire.

Para las películas delgadas tratadas en atmósfera de hidrógeno-nitrógeno (reductora) Figura 12. se puede observar como el  $E_g$  se incrementa de 2.63 a 2.71 eV conforme la temperatura se incrementa de 150 a 250. Posteriormente  $E_g$  nuevamente disminuye hasta 2.51 eV para las temperaturas de 300 a 450 °C. Cabe resaltar que en ésta atmósfera las películas tratadas hasta 450 °C fueron uniformes no así las de temperatura superior. El  $E_g$  pudo haber disminuido debido a una posible formación de un compuesto más metálico, dicho de otra forma la atmósfera y la temperatura favorecen la reducción de la película formando películas posiblemente con menor cantidad de azufre.

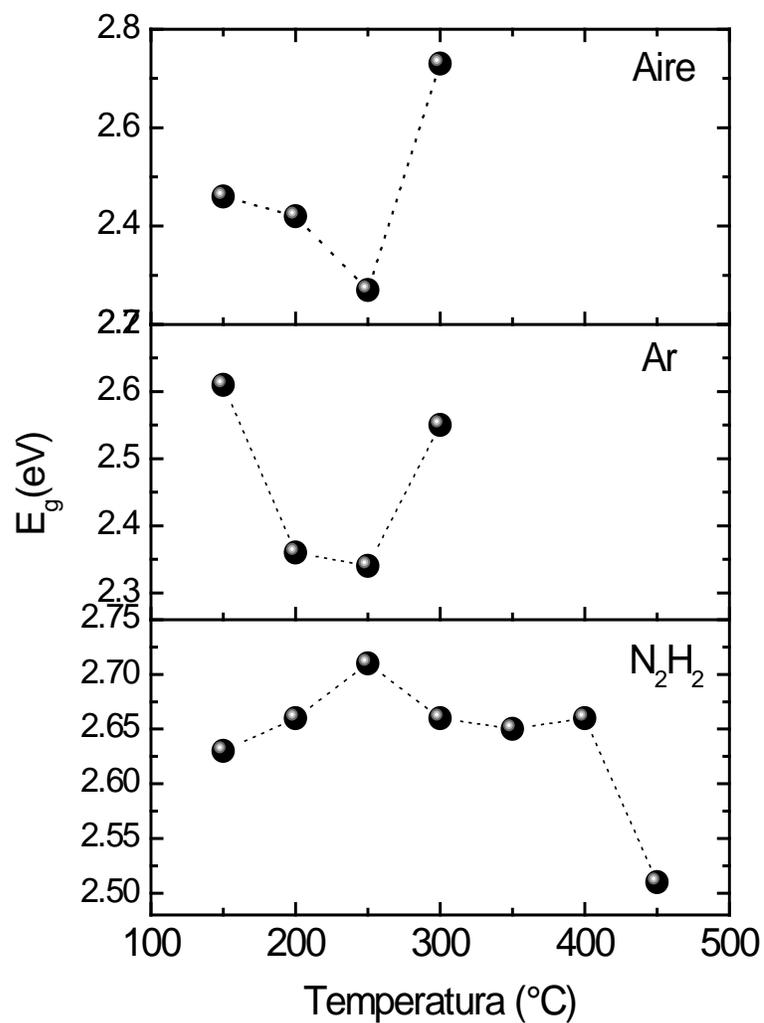


Figura 12. Ancho de banda ( $E_g$ ) como función de temperatura y atmósfera de tratamiento térmico.

### 5.3. Difracción de rayos x

En la Figura 13. se presentan patrones de difracción de las mediciones de rayos X de las películas con tratamiento térmico en atmósfera abierta (aire). Se muestran dos temperaturas de tratamiento térmico 200 y 250 °C. Se puede observar mediante los patrones de difracción que las películas son preferencialmente amorfas, aunque en ambas se pueden observar pequeños picos correspondientes

a la película de  $\text{Cu}_2\text{S}$  que corresponde al plano (110) de la estructura hexagonal conocida también como calcocita. Se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas más altas pero no se logró evidenciar la existencia de picos por lo que no se presentan los resultados.

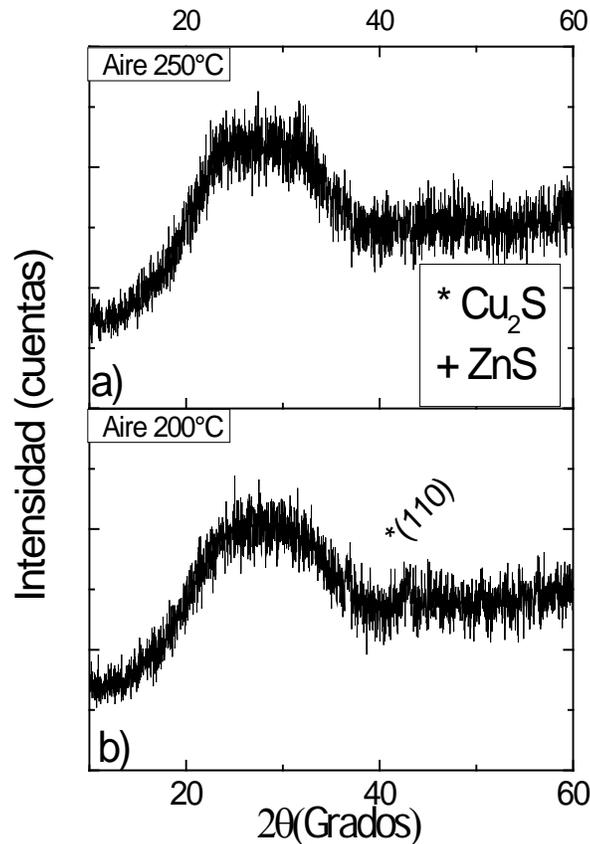


Figura 13. Patrones de difracción de rayos X de las películas tratadas en atmósfera de aire a) 250 °C y b) 200 °C.

En la Figura 14. se presentan patrones de difracción de rayos X de las películas vidrio/ $\text{ZnS}/\text{Cu}_2\text{S}$  con tratamiento térmico en atmósfera inerte (argón), para dos temperaturas de tratamiento térmico 250 y 300 °C. Se puede observar que también son preferencialmente amorfas, y que aparecen pequeños picos correspondientes a la película de  $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{ZnS}$  que corresponde al plano (110) y (1013) respectivamente, ambas con estructura hexagonal. Igualmente se realizaron

tratamientos térmicos a temperaturas más altas pero no hay evidencia de picos por lo que no se presentan los resultados.

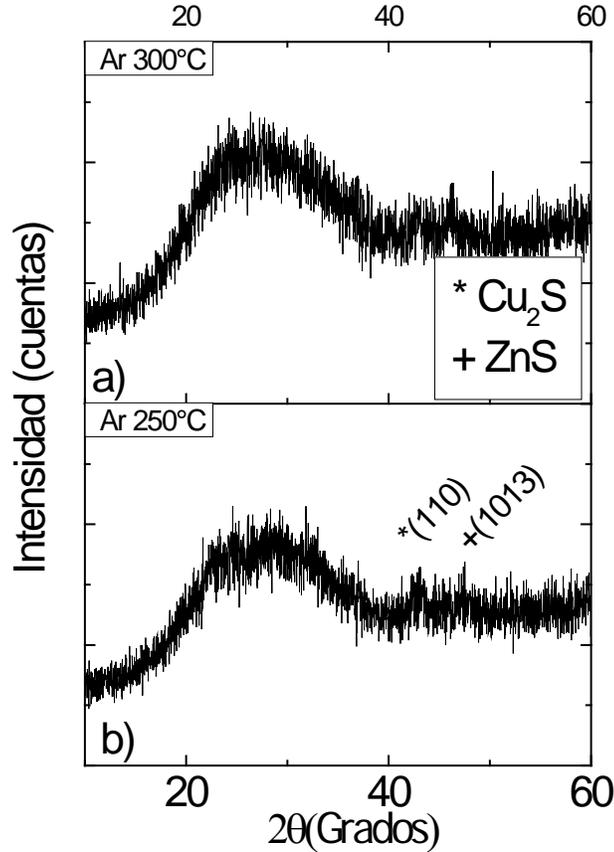


Figura 14. Patrones de difracción de rayos X de las películas tratadas en atmósfera de argón a) 300 °C y b) 250 °C.

En la Figura 15. se presentan los patrones de difracción de rayos X de las películas vidrio/ZnS/Cu<sub>2</sub>S con tratamiento térmico en atmósfera reductora (mezcla N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> 96:4), para dos temperaturas de tratamiento térmico 350 y 400 °C. Se puede observar de los patrones de difracción, que las películas son muy amorfas y que en ambas, se puede observar pequeños picos correspondientes a la película de Cu<sub>2</sub>S y ZnS que corresponde al plano (110) y (1013) respectivamente, ambas con estructura hexagonal. A estas películas se realizaron tratamientos térmicos a

temperaturas más altas pero no mejoró la cristalinidad por lo que no se presentan los resultados.

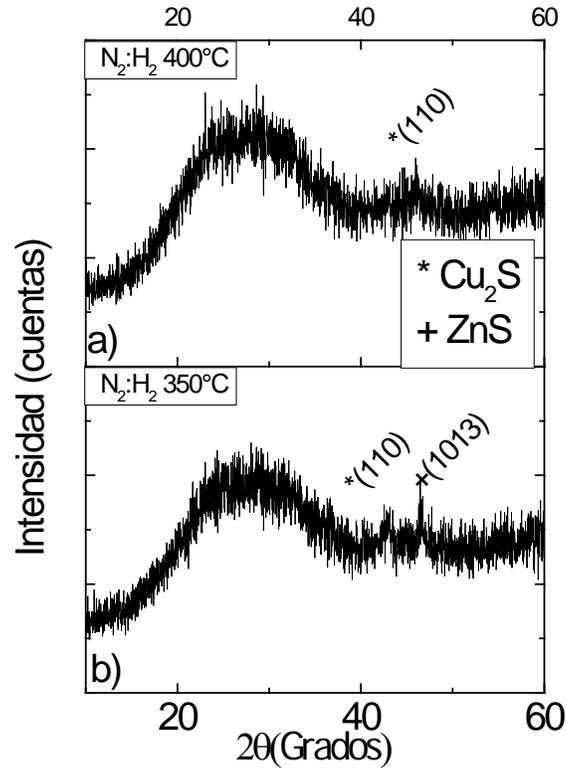


Figura 15. Patrones de difracción de rayos X de las películas tratadas en atmósfera de  $N_2:H_2$  a) 300 °C y b) 250 °C.

En la literatura no se encontraron patrones de difracción correspondientes a compuestos  $Zn_xCu_{1-x}S$ , solamente reportan mezcla de los dos compuestos ZnS y  $Cu_xS$  por esta razón no se puede concluir sobre la estructura exacta. En este sentido se pueden realizar otras caracterizaciones en equipos más sofisticados como XPS (Espectroscopia Fotoelectronica de Rayos X) o UPS (Espectroscopia Fotoelectronica de Ultravioleta).

#### 5.4. Resistividad

En la Figura 16. se muestran los resultados de resistividad de las películas de ZnS/Cu<sub>2</sub>S con tratamiento térmico en las tres atmósferas utilizadas en el presente trabajo de investigación, oxidante en aire (Ar), inerte argón (Ar) y reductora (N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>). En atmósfera de aire se puede observar que la resistividad disminuye con el incremento de temperatura (de 150-250 °C), siendo la temperatura de 250 °C la temperatura con la resistividad más baja ( $2.6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ). A temperaturas más altas de 250 °C la resistividad se incrementa a valores mayores a  $10^7 \Omega\text{-cm}$ .

En atmósfera de argón se puede observar una tendencia similar a la anterior. La menor resistividad es para la temperatura de 250 °C nuevamente, con una resistividad de  $4.225 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ . A temperaturas más altas de 250 °C la resistividad se incrementa a  $1.478 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$  para la temperatura de 300 °C, posteriormente a temperaturas mayores de 300 °C los valores de resistividad se incrementan a valores mayores de  $10^7 \Omega\text{-cm}$ .

En atmósfera reductora N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> se puede observar que la resistividad se incrementa en función de la temperatura de tratamiento térmico casi de manera lineal. En este caso la resistividad más baja corresponde a la temperatura de 150 °C con un valor de  $4.11 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ ,  $4.779 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  para 200 °C, para 250 °C  $5.575 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ , para 300 °C  $6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ , para 350 °C  $7 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  para temperaturas mayores a 350 °C la resistividad se incrementa hasta valores mayores a  $10^7 \Omega\text{-cm}$ . Es importante resaltar que en atmósfera reductora la resistividad se mantiene en valores de  $10^{-4} \Omega\text{-cm}$  para temperaturas de 150 hasta 350 °C, lo anterior podría indicar que se pudiera estar formando películas más metálicas o dicho de otra forma que existe una deficiencia de azufre.

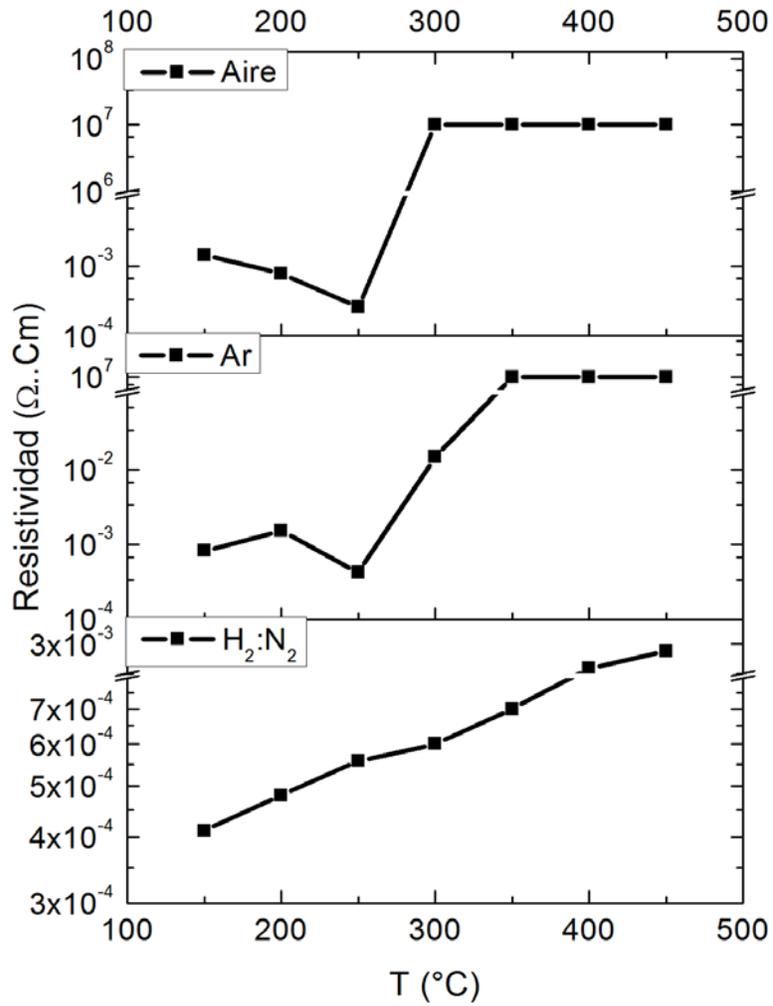


Figura 16. Resistividad de las películas tratadas en diferentes atmósferas oxidante (aire), inerte argón (Ar) y reductora ( $\text{N}_2:\text{H}_2$ ) como función de la temperatura de tratamiento térmico.

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

En la Figura 17. se presentan los resultados de las imágenes obtenidas por SEM de las películas de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  tratadas térmicamente en atmósfera inerte de Argón. Se puede observar la existencia de agregados o aglomerados de forma más o

menos esférica, en donde se puede apreciar que en la superficie hay partículas más grandes y en el fondo agregados más pequeños. La morfología anterior es típica en películas delgadas obtenidas por la técnica de baño químico. Adicionalmente podemos apreciar cómo se mantiene la misma estructura variando la temperatura lo cual corrobora los resultados obtenidos en rayos X, al ser películas delgadas amorfas o con tamaño de grano o agregado muy pequeño, también se puede inferir la naturaleza de nanocristales o películas nanométricas.

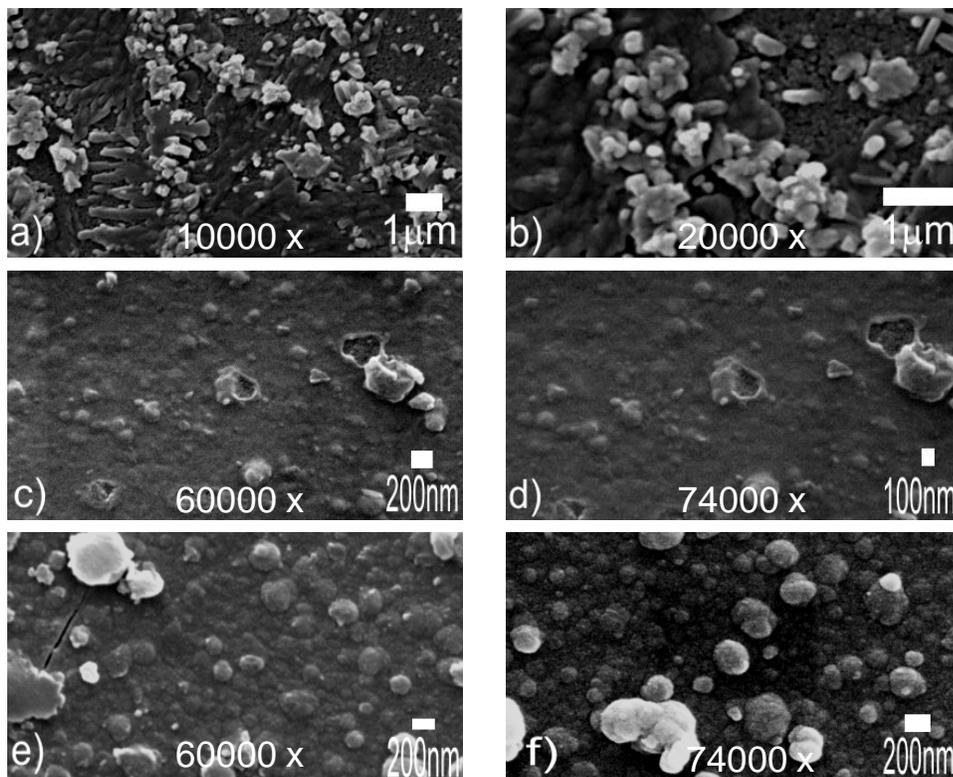


Figura 17. Imágenes de SEM de las películas de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  tratadas térmicamente en atmósfera inerte de Argón: a) A 150 °C, b) A 150 °C, c) A 200 °C, d) A 200 °C e) A 250 °C, f) A 250 °C.

En la Figura 18. podemos apreciar las imágenes de SEM de las películas de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  tratadas térmicamente en atmósfera inerte de argón y atmósfera

oxidante de aire. Se mantiene la misma morfología en cuanto a la estructura amorfa o formando materiales nanocrystalinos., en diferentes atmósferas y a temperaturas iguales de 300°C. De manera similar se puede observar aglomerados en la superficie y en el fondo aglomerados con una distribución más uniforme. En especial llama la atención la nanoestructura en la película delgada tratada a 300 °C en atmósfera de aire Figura 18. e).

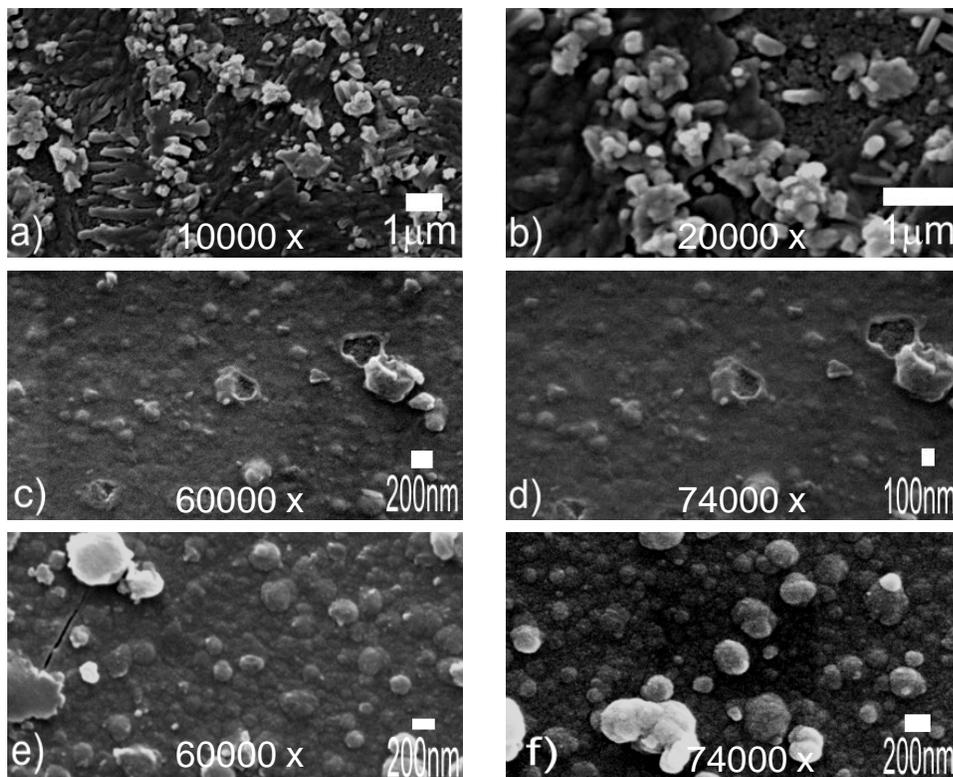


Figura 18. Imágenes de SEM de las películas de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  tratadas térmicamente en Argón a) A 300 °C, b) A 300 °C, c) A 350 °C, d) A 350 °C. Aire e) A 300 °C f) A 300 °C.

En la Figura 19. se aprecian las imágenes de SEM de las películas de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  sin tratamiento térmico y en atmósfera oxidante de aire. De igual manera se obtienen agregados con estructuras no definidas en la superficie, Figuras 19. a) y b).

Podemos apreciar cómo la película sin tratamiento térmico posee un tamaño de agregado menor que la película con tratamiento térmico (Ver Fig. 19 c) y d)) ya que la primera está a casi 60,000 aumentos mientras que la segunda fue tomada a tan solo 15,000. Se puede inferir como el tratamiento térmico ayuda en el crecimiento del tamaño del agregado.

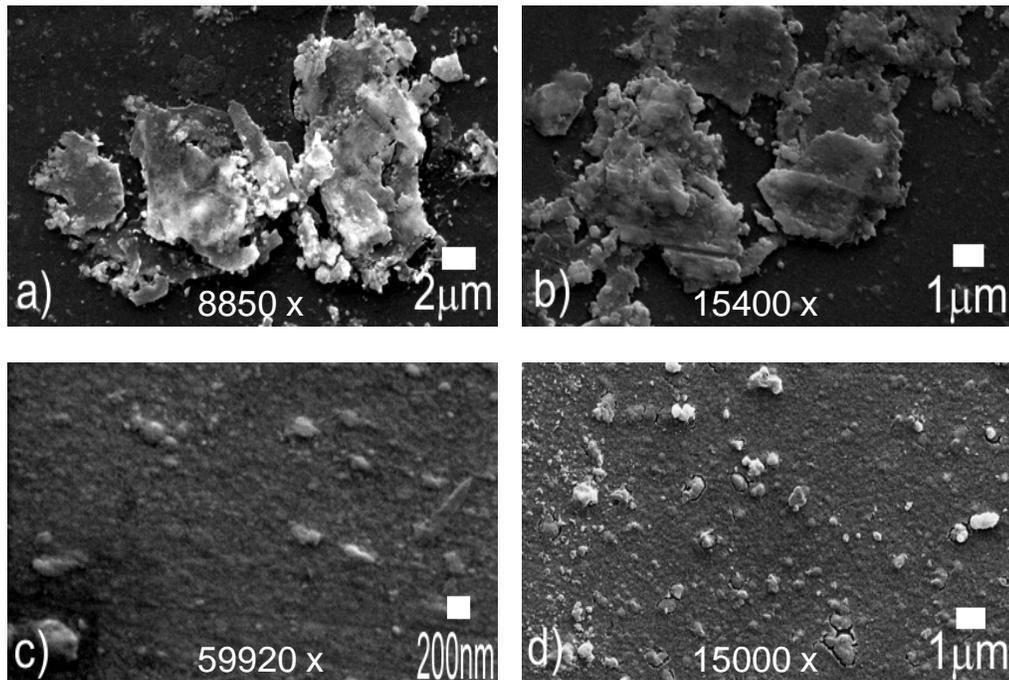


Figura 19. Imágenes de SEM de las películas de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ . Sin tratamiento. a),b) y c).En Aire d) A 300 °C

## 6. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas delgadas ternarias de  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  por la técnica de deposición por baño químico, a partir de capas binarias de vidrio/ZnS/CuS, y su posterior tratamiento térmico en tres diferentes atmósferas, con depósitos uniformes y con buena adherencia al sustrato.

Mediante tratamientos térmicos en tres atmósferas, oxidante, reductora e inerte, se calcularon los gaps del compuesto por espectroscopía de UV-Vis y se obtuvieron resultados en el intervalo de 2.75-2.25 eV, 2.73-2.5 eV y 2.6-2.35 eV respectivamente.

De los resultados de difracción de rayos X, se observó que las películas delgadas obtenidas fueron amorfas, por lo cual no se pudo identificar la fase y estructura obtenida, independientemente del tratamiento térmico y atmósfera, aún para los tratamientos a temperaturas de 450 °C.

Las películas delgadas presentaron propiedades eléctricas buenas, como lo es la resistividad, obteniéndose valores mínimos de  $4.225 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  y  $2.6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  para las atmósferas de Ar y aire respectivamente, ambos valores fueron a temperatura de 250 °C. En la atmósfera reductora se obtuvo un valor mínimo de resistividad para el tratamiento a 150 °C con un valor de  $4.11 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ . Adicionalmente en esta atmósfera se obtuvieron valores del orden de  $10^{-4} \Omega\text{-cm}$  en el intervalo de temperatura de  $150 \text{ °C} < T < 350 \text{ °C}$ .

Con base a los resultados de caracterización obtenidos, se corrobora la obtención de un material ternario  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  mediante la reacción de estado sólido de compuestos binarios ZnS/CuS y tratamientos térmicos. Las películas con las mejores propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas fueron las que se obtuvieron con el tratamiento térmico en atmósfera reductora (96:4)  $\text{N}_2:\text{H}_2$ .

## 7.- BIBLIOGRAFÍA

- Askeland** R. Donald. Ciencia e ingeniería de los materiales, 4a. edición, Missouri: editorial Thomson, **2004**;811-820
- Callister** D. Jr. William. Materials science and engineering an introduction. 7a.edición. Utah: John Wiley, **2007**;663-680.
- Chang** Raymond. Química General. 9a. edición. New York: McGraw-Hill, **2007**;876-878, 469-473.
- Chopra** K. L, Das S. Thin Film Solar Cells, New York: Plenum Press, **1983**; 19-20, 52-58,221-233.
- Eckertová** L. Physics on thin films. 2a. edición. Plenum Press, **1986**; 32-36, 160-161,181.
- Hodes** Gary, D Lincot, Chemical solution deposition of semiconductor and non-metallic films. Massachusetts: Marcel Dekker, **2006**;1-15
- Hyeong** Lee Jae. Influence of substrates on the structural and optical properties of chemically deposited CdS films. Thin Solid Films 515.**2007**;5:6089-6093.
- Jaimes** S.A., J.P. Valencia. Diseño de un medidor de conductividad electrolítica, para operar en el rango de conductividad eléctrica del tejido humano. IFMBE proceedings. **2007**;4:456-459
- Jean-Claude** O. Jr. François. Crecimiento de películas semiconductoras de ZnS por la técnica de baño químico. Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma de Querétaro. Querétaro, México. **2012**: 20-25.
- Kittel** Charles. Introducción a la física del estado sólido. 3a. edición. New York: Reverté, **2003**;34-40.
- Li** Fei, Kong Tao, Synthesis and optical properties of CuS nanoplate-based architectures by a solvothermal method. Applied surface science 255.**2009**;5:6285-6289.
- Makhova** V. Liudmila, konovalov Igor. Composition and properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition from acidic and basic solutions, WILEY-VCH. **2005**;6:1206-1211.

**Pathan** H.M, J.D. Desai, Modified chemical deposition and physic-chemical properties of copper sulphide ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) thin films. Applied surface science 202. **2002**;10:47-56.

**Poole** P. Charles, Frank J. Owens, Introduction to Nanotechnology. New Jersey: John Wiley & Sons, **2003**;51-60.

**Qiliu**, Mao Guobing, Ao Jianping, Chemical bath-deposited ZnS thin films: Preparation and characterization, Applied surface science 254. **2008**; 4: 5711-5714

**Sandoval** Paz M. G. Películas delgadas de  $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  depositadas por baño químico, caracterización óptica y estructural. Tesis de Maestría. Universidad de Sonora. Hermosillo. Sonora, México, **2004**;15-20.

**Skoog** A. Douglas. Principios de análisis instrumental.6a. edición. California: CENGAGE Learning, **2008**;594-615.

**Skoog** A .Douglas. Fundamentos de química analítica.8a. edición. California: Thomson, **2005**;723-727,737-745.

**Sze** S.M., Physics of semiconductor and devices. 2a. edición. New York: Jhon Wilwy & Sons, **1981**;27-38.

**Taisuke** Iwashita, Shizutoshi Ando. Preparation and characterization of ZnS thin films by the chemical bath deposition method. Thin solid films 520.**2012**;7:7076 - 7082.

**West** A. R. Solid State Chemistry and its Applications.6a. edición. New York: John Wiley and Sons, **1994**;115-123.

**Wolf** Stanley. How solar cells work, solar cells technology part one. Vacuum Technology and Coating, **2007**;43-50.

**Yildirim** M. Ali, Ates Aytunc. Annealing and light effect on structural, optical and electrical properties of CuS, CuZnS and ZnS thin films grown by the SILAR method. Physica E 41. **2009**;7:1365-1372.