

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**Fabricación de Nuevas Películas Delgadas de Sulfuro de Zinc,
Hidróxido de Zinc y Óxido de Zinc y Evaluación de sus
Propiedades Estructurales y de Fotoluminiscencia**



Que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

Fernando Rocha Alonzo

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE	ii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	vii
RESUMEN	viii
OBJETIVOS	x
INTRODUCCIÓN	2
ASPECTOS TEÓRICOS	6
Teoría de bandas	6
Semiconductores	12
Semiconductores intrínsecos	12
Semiconductores extrínsecos	14
Caracterización de Sólidos Inorgánicos	16
Técnicas de difracción	20
Difracción de rayos-X	23
Difracción de rayos-X para polvos: método Debye-Scherrer	32
Técnicas microscópicas	36
Microscopia electrónica	39
Microscopia electrónica de barrido	39
Técnicas espectroscópicas	41
Espectroscopia de absorción óptica	43
Espectroscopia de fluorescencia	46
Mecanismo de la fluorescencia	48
Propiedades de Algunos Sólidos de Interés	51
Sulfuro de Zinc	51
Óxido de Zinc	51

Síntesis de Películas Delgadas de Calcogenuros de Zinc	53
Método de depósito por baño químico	54
PARTE EXPERIMENTAL	62
Materiales	62
Métodos	63
Síntesis de los complejos metálicos	63
Síntesis del complejo $[Zn(en)_3]SO_4$	64
Síntesis del complejo $[Zn(trien)](ClO_4)_2$	64
Síntesis del complejo $[Cu(en)_2](ClO_4)_2$	65
Síntesis de las películas delgadas	65
Tratamiento térmico de los materiales obtenidos	71
Caracterización de los materiales obtenidos	72
Espectroscopia de absorción óptica	72
Espectroscopia de fluorescencia	72
Microscopia electrónica de barrido	72
Difracción de rayos-X	72
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	73
CONCLUSIONES	107
BIBLIOGRAFÍA	110
PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS	112

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diagrama simplificado de niveles de energía de Orbitales Moleculares para una molécula biatómica	8
2	Separación de los niveles de energía de (a) un átomo, (b) una molécula pequeña, (c) una molécula grande y (d) un sólido	9
3	Esquematización de las bandas de energía	10
4	Diagramas simplificados de las bandas de energía para conductores, aislantes y semiconductores	13
5	Representación esquemática de un semiconductor intrínseco	15
6	Representación esquemática de un semiconductor extrínseco tipo n	17
7	Representación esquemática de un semiconductor extrínseco tipo p	18
8	Efecto de la difracción de la luz al pasar por rendijas separadas por una distancia d	22
9	Figura de la difracción producida por el paso de los rayos-X a través de un cristal	24
10	Condiciones de máximos y mínimos para el método de Lowe	26
11	Reflexión de un haz de rayos-X por los planos (hkl) del cristal	27
12	Posibles celdas unitarias en un sistema bidimensional particular ...	29
13	Representación de las redes de Bravais	30
14	Espaciamientos entre los planos atómicos en algunas redes de Bravais	31
15	Patrones de difracción de rayos-X obtenidos por el método de Bragg para algunos planos de los cristales de KCl y de NaCl	33
16	Ejemplo ilustrativo de la notación usada para caracterizar los planos atómicos de un cristal	34
17	Difractómetro de rayos-X (sin la pantalla de rayos-X)	35
18	Ilustración esquemática del método de difracción para el análisis cristalino y de las condiciones necesarias para la difracción	37

19	Gráfica típica del método Debye-Scherrer	38
20	Representación de algunos de los procesos que pueden ocurrir cuando una muestra es bombardeada con electrones (por ejemplo en un microscopio electrónico)	40
21	Principales regiones del espectro electromagnético y las técnicas espectroscópicas asociadas	42
22	Representación de las posibles transiciones electrónicas en un sólido	44
23	Espectro de absorción óptica típico de un sólido	47
24	Descripción esquemática del proceso de excitación y tres diferentes mecanismos de emisión luminiscente en un sólido cristalino	50
25	Representación de las fases cristalinas del ZnS	52
26	Esquema del sistema de reacción utilizado para llevar a cabo las reacciones de depósito por baño químico	66
27	Imagen de microscopia electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 1	74
28	Patrón de difracción de rayos-X del polvo precipitado junto con las películas depositadas a partir de la reacción 1	76
29	Espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 1	77
30	Espectros de absorción óptica de las películas delgadas depositadas sobre vidrio a partir de la reacción 1 para diferentes tiempos de depósito	79
31	Imagen de microscopia electrónica de barrido para una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 2	80
32	Espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 2	82
33	Espectros de absorción óptica de las películas depositadas sobre vidrio a partir de la reacción 2 para diferentes tiempos de depósito.	83
34	Imagen de microscopia electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 3	85
35	Patrón de difracción de rayos-X del polvo precipitado durante el depósito de las películas a partir de la reacción 3	86

36	Espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 3	88
37	Espectros de absorción óptica de las películas delgadas depositadas sobre vidrio a partir de la reacción 3 para diferentes tiempos de depósito	89
38	Imagen de microscopia electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4	91
39	Patrón de difracción de rayos-X de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4	92
40	Patrón de difracción de rayos-X de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4, después de ser tratada térmicamente	94
41	Imágenes de microscopia electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4	95
42	Espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$) de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4, después de haber sido tratada térmicamente	96
43	Espectro de absorción óptica de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4, después de haber sido tratada térmicamente	98
44	Imágenes de microscopia electrónica de barrido de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 5	99
45	Patrón de difracción de rayos-X de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 5	100
46	Espectros de absorción óptica de las películas depositadas sobre vidrio a partir de la reacción 5 para diferentes tiempos de depósito.	102
47	Espectros de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$) de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 5	103

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Caracterización de sólidos y técnicas disponibles	21
2	Condiciones de reacción utilizadas en el depósito por baño químico de las películas delgadas de los compuestos de zinc	69

RESUMEN

Las películas delgadas de compuestos inorgánicos semiconductores han tomado un papel muy importante para el desarrollo de la tecnología que la sociedad moderna demanda, principalmente en el campo de los dispositivos optoelectrónicos. Durante los últimos años se ha generado un especial interés en el desarrollo de nuevos métodos sistematizados, sencillos y económicos, para la síntesis de películas delgadas de calcogenuros metálicos.

Durante la realización de este trabajo se logró desarrollar un nuevo método de depósito por baño químico para la síntesis de películas delgadas de sulfuro de zinc, hidróxido de zinc y óxido de zinc. La temperatura, el tiempo de reacción, el tipo de fuente de iones sulfuro y el tipo de fuente de iones zinc(II), así como el pH, fueron los factores controlados para el desarrollo de estas películas.

La síntesis de las películas delgadas de sulfuro de zinc de mejor calidad se llevó a cabo controlando la velocidad de depósito mediante la liberación lenta de iones sulfuro a partir de tiourea en un medio alcalino (pH alrededor de 13) y por la liberación de los iones zinc(II) a partir del complejo $[Zn(en)_3]SO_4$, cuya estabilidad definió la concentración de iones zinc(II) libres durante el transcurso de la reacción.

Cuando se llevó a cabo la reacción anterior empleando el complejo $[Zn(trien)](ClO_4)_2$ en lugar del complejo $[Zn(en)_3]SO_4$, se obtuvieron películas con menor adherencia a los sustratos y menos homogéneas. Cuando la reacción se desarrolló utilizando el complejo $[Zn(en)_3]SO_4$ como fuente de iones zinc(II) y Na_2S como fuente de iones sulfuro en lugar de tiourea, se obtuvieron películas menos homogéneas, con menor adherencia a los sustratos y más delgadas.

Las películas de sulfuro de zinc desarrolladas presentaron característicamente picos de emisión aproximadamente a 450 nm y a 485 nm.

Cuando la reacción se llevó a cabo a un pH menor, se obtuvieron películas delgadas de hidróxido de zinc que al ser tratadas térmicamente cambiaron a películas delgadas de óxido de zinc.

Se presenta también la síntesis de películas delgadas de muy buena calidad de óxido de zinc, las cuales fueron depositadas mediante la descomposición del complejo $[Zn(en)_3]SO_4$ en presencia del complejo $[Cu(en)_2](ClO_4)_2$ y tiourea; al complejo de cobre se le atribuye una posible actividad catalítica.

Las películas de óxido de zinc desarrolladas presentaron un pico de emisión alrededor de los 420 nm y una transmitancia constante en toda la región ultravioleta-visible del espectro. Por otra parte, las imágenes de microscopia electrónica de barrido mostraron que las películas obtenidas están constituidas por pequeños microcristales en forma de agujas finas, en un arreglo peculiar.

OBJETIVOS

- ❖ Desarrollar un método alternativo de depósito por baño químico para la síntesis de películas delgadas de sulfuro de zinc y óxido de zinc, mediante una reacción química controlada.
- ❖ Establecer las condiciones de reacción óptimas para la síntesis de películas delgadas de sulfuro de zinc y óxido de zinc de buena calidad en cuanto a homogeneidad y adhesión, utilizando vidrio, polietileno y polietiléntereftalato como sustratos.
- ❖ Determinar la composición química y estructural de las películas obtenidas y evaluar sus propiedades fotoluminiscentes y de absorción óptica.
- ❖ Obtener películas de sulfuro de zinc y óxido de zinc con nuevas o mejores propiedades que los materiales actualmente disponibles, con posibilidades de ser utilizadas en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, en particular, de pantallas electroluminiscentes.

INTRODUCCIÓN

Debido a la alta tasa de crecimiento poblacional que desde el siglo pasado se ha venido presentando, se ha hecho cada vez mayor la necesidad de contar con tecnologías de alta eficiencia que satisfagan las expectativas de una sociedad exigente, ávida de nuevas y mejores opciones.

En este sentido, las películas delgadas de compuestos inorgánicos semiconductores han adquirido un papel muy importante para el desarrollo de la tecnología que la sociedad moderna demanda, principalmente debido a que tienen una gran variedad de usos potenciales en el campo de los dispositivos optoelectrónicos⁽¹⁻⁵⁾. En particular, los calcogenuros metálicos semiconductores son de interés para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas. Estos calcogenuros metálicos son generalmente cadmio, zinc, mercurio y/o plomo depositados como sulfuros, selenuros o telururos⁽⁶⁾. Particularmente, se ha encontrado que las películas delgadas de sulfuro de zinc (ZnS) son importantes para aplicaciones en varios dispositivos solares tales como filtros, espejos, cubiertas anti-reflexivas, etc., o en distintos dispositivos luminiscentes, como pantallas fluorescentes⁽⁷⁻⁹⁾. El óxido de zinc (ZnO), por otra parte, es un semiconductor usado en la producción de luminóforos para tubos de televisión, lámparas fluorescentes, dispositivos de emisión óptica azul-violeta, dispositivos de alta potencia de hueco de banda amplia, dispositivos de onda acústica de superficie y memorias ferro-eléctricas entre otras^(10, 11).

Sin embargo, el desarrollo de la sociedad actual exige que las nuevas técnicas implementadas para desarrollar materiales alternativos con mejores características atiendan, entre otras cosas, a una visión tanto económica como ecológica, previendo que en el futuro se incrementará en gran medida la demanda de nuevos materiales de este tipo cada vez más eficientes.

Los métodos para el proceso de películas pueden dividirse en dos grandes grupos: los llevados a cabo en fase gaseosa (procesos secos) y los

llevados a cabo en fase líquida (procesos húmedos). Los procesos secos incluyen técnicas como evaporación a vacío, depósito por vapor químico (CVD por sus siglas en inglés), crecimiento epitaxial por haz molecular, o bombardeo iónico. Estas técnicas, sin excepción, requieren de alto vacío y/o alta temperatura ya que requieren de la producción de precursores gaseosos, sean éstos átomos o moléculas. Sin embargo, además de la elevada energía requerida para el desarrollo de las películas, la emisión de material gaseoso de desecho es otro serio problema que estas técnicas presentan^(5, 6).

Por otra parte, de entre los procesos húmedos, los métodos que emplean reacciones químicas o electroquímicas en agua poseen las mayores ventajas en cuanto a la reducción del costo de producción y del impacto generado al ambiente causado durante la síntesis de las películas. Estas técnicas, las cuales son llamadas depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés) y electro depósito (ED), han sido activamente estudiadas para el depósito de varios tipos de películas delgadas de compuestos semiconductores desde hace pocas décadas.

El método CBD puede considerarse como un análogo del método CVD, ya que ambos cuentan con el mismo principio, utilizando una reacción química entre moléculas precursoras, excepto que en el método CBD, estos eventos toman lugar en solución, con la ventaja de que no se requiere la producción de precursores en fase gaseosa. Idealmente, se espera que el crecimiento de la película ocurra solamente por reacciones químicas heterogéneas en la interfase entre el sustrato y la solución, de forma que puedan obtenerse películas delgadas con estructura y composición homogéneas. Sin embargo, normalmente es difícil evitar reacciones secundarias no deseadas en el volumen de la solución que generen un producto con estructura azarosa y/o no estequiométrico⁽⁵⁾. Por otra parte, todavía no está bien establecido cómo pueden ser controlados los procesos de nucleación y crecimiento del cristal y cómo influyen estos factores en la microestructura de la película. La microestructura y

propiedades de las películas obtenidas a partir del método de CBD son altamente dependientes de las condiciones de reacción utilizadas para el depósito. El sustrato puede también influir en la microestructura de la película⁽⁶⁾.

La técnica de depósito por baño químico implica el uso de soluciones diluidas de los compuestos involucrados en la reacción. Esto ofrece un mínimo de toxicidad y se eliminan los riesgos por manejo de los reactantes en su fase de vapor⁽¹²⁾. Además, los iones que no reaccionaron pueden ser precipitados en el baño en forma de sulfuros o selenuros, y el sólido puede ser separado y almacenado e incluso reciclado o reutilizado. Otra ventaja del método CBD con respecto a otros métodos es que las películas pueden ser depositadas sobre sustratos de diferente tipo, forma y tamaño.

A pesar de la gran cantidad de usos potenciales en que pueden ser aplicadas las películas delgadas de sulfuro de zinc y óxido de zinc, y de las ventajas que el método de CBD representa, en la actualidad se han reportado relativamente pocos artículos acerca del depósito de estos materiales por el método de CBD, probablemente debido a que los mecanismos de los procesos de CBD no están bien entendidos. Las películas delgadas de sulfuro de zinc son más difíciles de depositar por CBD que otros sulfuros de metales. En particular, es evidente que existe un rango muy amplio de condiciones en las cuales puede ocurrir el depósito simultáneo de sulfuro y óxido de zinc. En el caso del depósito de sulfuro de zinc, es posible que en muchos artículos no se reporte estrictamente el crecimiento de sulfuro de zinc, sino más exactamente de un material de hidrosulfuro de zinc. Esta posibilidad se relaciona específicamente con las diferencias relativamente pequeñas de los productos de solubilidad entre sulfuro de zinc ($pK_{sp} = 24$ a 25 °C) y $ZnO/Zn(OH)_2$ ($pK_{sp} = 17$ a 25 °C)⁽¹³⁾. En la literatura se destaca la necesidad de desarrollar métodos donde se tenga un ambiente de crecimiento más controlado con el fin de llevar a cabo avances importantes en este campo.

Lo anterior ha despertado nuestro interés por el desarrollo de nuevos métodos de depósito por baño químico sistematizados, sencillos y económicos para la síntesis de películas delgadas de sulfuro de zinc y óxido de zinc. En este trabajo se presenta el desarrollo de un nuevo método de depósito por baño químico para la síntesis de películas delgadas de sulfuro de zinc y óxido de zinc, así como la caracterización óptica y estructural de estos materiales. Adicionalmente, por este método se obtuvieron películas delgadas de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ las cuales cambiaron a ZnO cuando fueron tratadas térmicamente.

ASPECTOS TEÓRICOS

Por muchos años, debido a su habilidad para conducir la electricidad, los metales fueron el centro de atención de la mayoría de las investigaciones en el campo de la electricidad. Sin embargo, a raíz del descubrimiento del transistor por Bardeen, Shokley y Brattain en 1948, el estudio de las propiedades electrónicas de este tipo de materiales captó fuertemente el interés debido, principalmente, al amplio rango de aplicaciones que proveen (lo más representativo, es el desarrollo de microcircuitos de silicio para computadora)⁽¹¹⁾.

El principal propósito de este capítulo es revisar algunos de los aspectos teóricos fundamentales que deben considerarse al estudiar los materiales semiconductores. La revisión se divide en cuatro partes: 1) se estudian brevemente algunos aspectos básicos relacionados con los materiales semiconductores; 2) se revisan los fundamentos de las técnicas empleadas normalmente para caracterizar este tipo de materiales, enfocando nuestra atención en las técnicas que se utilizaron para el desarrollo de esta investigación; 3) se resumen algunas de las características más generales de dos de los materiales obtenidos durante nuestra investigación (sulfuro de zinc y óxido de zinc); y 4) se estudian las generalidades acerca del método utilizado para la obtención de estos materiales.

Teoría de Bandas

Las estructuras electrónicas de conductores, semiconductores y aislantes se pueden describir por la teoría de bandas. La teoría de bandas está bien apoyada por datos de espectroscopia de rayos-X y por aproximaciones teóricas tanto desde el punto de vista químico como físico. La "aproximación química" para la teoría de bandas se ha tomado de la teoría del orbital molecular, como se aplica usualmente para moléculas pequeñas, finitas y se extiende al

tratamiento de estructuras infinitas, tridimensionales. En la teoría del orbital molecular de moléculas diatómicas, un orbital atómico se traslapa con otro orbital de otro átomo y da lugar a la formación de dos orbitales moleculares. Uno de los orbitales moleculares es “de enlace” y posee menor energía que los orbitales atómicos de los que proviene, el otro es de “antienlace” y es de mayor energía (Figura 1)⁽¹¹⁾.

La extensión de esta aproximación a moléculas más grandes conduce a un incremento en el número de orbitales moleculares. Por cada orbital atómico que es introducido al sistema, se forma un orbital molecular. Cuando N átomos se enlazan, se forma un grupo de N niveles enlazantes y otro grupo de N niveles antienlazantes finamente espaciados. El intervalo entre niveles de energía en cada grupo es tan pequeño que los niveles de cada grupo prácticamente forman un continuo, dando origen a lo que se conoce como banda de energía (Figura 2)⁽¹¹⁾.

Las bandas de energía de un sólido corresponden a los niveles de un átomo, de modo que un electrón en un sólido puede poseer aquellas energías que caen dentro de estas bandas. En unos sólidos, las bandas pueden traslaparse, de tal modo que sus electrones tienen una distribución continua de energías permitidas. En otros sólidos, las bandas no se pueden traslapar y los intervalos entre ellas representan energías que no pueden poseer los electrones, generando lo que se conoce como zona de energía prohibida, o brecha (Figura 3)⁽¹¹⁾.

El comportamiento eléctrico de un sólido cristalino depende de la estructura de sus bandas de energía y de cómo estén normalmente ocupadas por sus electrones. Con base en esta esquema de bandas, podemos explicar teóricamente el hecho de que algunos sólidos sean conductores y otros sean aislantes o semiconductores.

Para que ocurra la conducción eléctrica, al menos algunos de los electrones deben ser acelerados bajo un campo aplicado externo. Tal

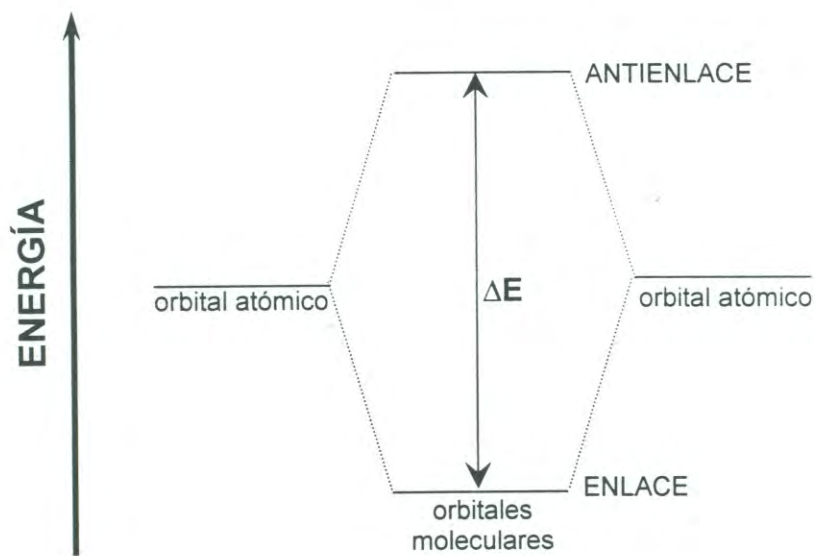


Figura 1. Diagrama simplificado de niveles de energía de Orbitales Moleculares para una molécula diatómica.

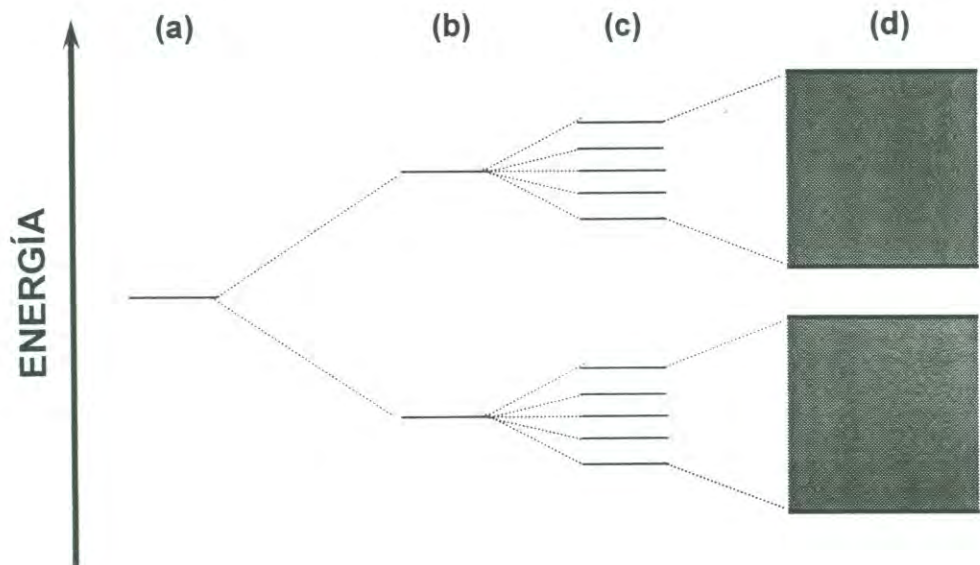


Figura 2. Separación de los niveles de energía de (a) un átomo, (b) una pequeña molécula, (c) una molécula grande y (d) un sólido.

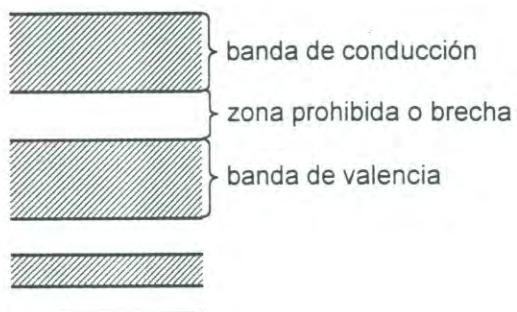


Figura 3. Esquemmatización de las bandas de energía.

aceleración implica la transferencia hacia otros estados cuánticos, que corresponden a cambios, tanto en la posición como en la velocidad. Si la estructura de bandas en un sólido permite la transferencia necesaria de algunos electrones, el sólido es un conductor, en el caso contrario es un aislante.

En los sólidos, al igual que en los átomos aislados, los electrones ocupan preferentemente los estados de menor energía. Por lo tanto, al menos a bajas temperaturas, todas las bandas permitidas de menor energía estarán completamente llenas, hasta llegar a una que puede estar parcialmente llena, o completamente vacía y todas las bandas de mayor energía estarán completamente vacías.

Si una banda está completamente llena, la única manera de que sus electrones puedan acelerarse es mediante su transferencia a un nivel energético superior y como no existe ninguno dentro de la banda en cuestión, la única posibilidad es su transferencia a una banda energética superior en la que sí existen niveles desocupados. Pero, en general, las bandas permitidas están separadas entre sí por zonas energéticas prohibidas por varios electrón-volts.

La probabilidad de que la energía interna del material suministre a un electrón la energía suficiente para realizar este salto es sumamente pequeña y, para fines prácticos, puede decirse que esto nunca ocurre. La única fuente energética disponible es la del campo aplicado, pero para transferir electrones directamente de una banda a otra se requiere una intensidad de campo extraordinariamente elevada. En consecuencia, con las intensidades ordinarias, una banda completamente llena, separada de las bandas vacías por brechas de magnitudes comunes, no puede contribuir a la conducción: sus electrones no pueden ser acelerados. Por razones obvias, una banda completamente vacía tampoco puede contribuir.

Las únicas posibilidades restantes para la conducción son una banda parcialmente llena o una banda llena que se superpone a una banda vacía

superior. Los sólidos en los que se cumple una o ambas de estas condiciones son los conductores (generalmente metales).

A temperaturas de 0 K, ni los aislantes ni los semiconductores conducen la electricidad, ya que ningún electrón tiene la energía suficiente para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Mientras que a 300 K, algunos electrones de los semiconductores alcanzan este nivel, debido a que la brecha en los semiconductores es de amplitud menor que en los aislantes. Al incrementarse la temperatura aumenta la conducción en los semiconductores (al contrario que en los metales). La Figura 4 muestra la representación esquemática de la estructura de bandas de las energías electrónicas para conductores, aislantes y semiconductores.

Semiconductores

Los materiales semiconductores son componentes esenciales en la elaboración de dispositivos relacionados con el aprovechamiento de la energía solar, como celdas solares, y en dispositivos optoelectrónicos, como pantallas electroluminiscentes. Para su estudio, los dividiremos en semiconductores intrínsecos y semiconductores extrínsecos o impurificados.

Semiconductores intrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son semiconductores puros cuya conductividad eléctrica la determinan sus propiedades conductoras mismas. Los elementos silicio y germanio puros son ejemplos característicos de esta clase de material. Estos elementos, que están en el grupo IVA de la tabla periódica, poseen la estructura cúbica del diamante con enlaces covalentes altamente direccionales. Los orbitales híbridos enlazantes sp^3 tetraédricos ocupados por pares de electrones mantienen los átomos enlazados en la celda cristalina. En esta estructura, cada átomo de silicio o germanio aporta cuatro electrones de valencia. Los electrones de enlace son incapaces de moverse a través de la red cristalina y de conducir la electricidad bajo un campo eléctrico aplicado, a menos que se comunique suficiente energía para excitarlos desde sus posiciones de enlace (llamada

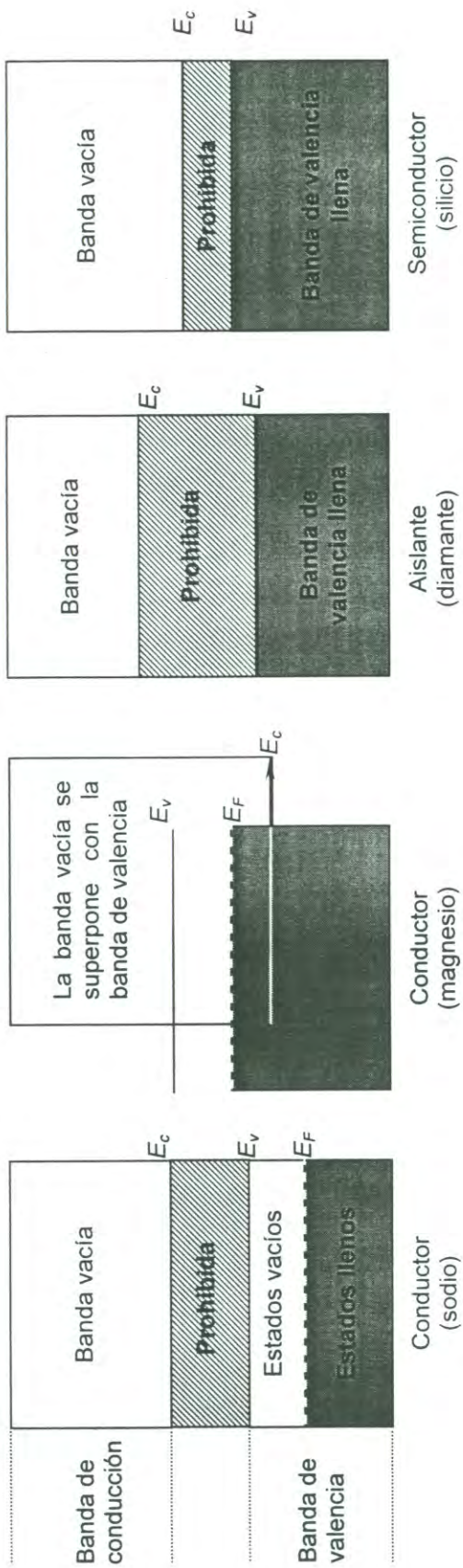


Figura 4. Diagramas simplificados de las bandas de energía para conductores, aislantes y semiconductores.

comúnmente banda de valencia) hasta la banda de antienlace (llamada comúnmente banda de conducción). Cuando se aplica una cantidad crítica de energía a un electrón de la banda de valencia para excitarlo desde su posición de enlace, se convierte en un electrón de conducción o electrón libre y da lugar a un “hueco” cargado positivamente en la red cristalina. En este caso, tanto electrones libres como huecos son portadores de carga y se mueven bajo la influencia de un campo eléctrico externo (Figura 5)^(15, 18).

Semiconductores extrínsecos. Los semiconductores extrínsecos son soluciones sólidas muy diluidas en las que los átomos de las impurezas soluto poseen características de valencia diferentes a la red atómica que actúa como disolvente. La concentración de las impurezas añadidas a estos semiconductores se encuentran normalmente entre 10 y 1000 partes por millón (ppm). Comúnmente, en el lenguaje técnico, cuando un semiconductor presenta impurezas de este tipo, se dice que se encuentra “impurificado” o “dopado” y al proceso de añadir impurezas se le conoce como “impurificación” o “dopaje”.

Al adicionar impurezas, se pueden obtener dos tipos de semiconductores extrínsecos: n y p . Para entender estos materiales, consideremos el efecto de adicionar las diversas impurezas o “dopantes” a un semiconductor intrínseco como el silicio.

Si adicionamos una pequeña cantidad de fósforo a la red de silicio, estos átomos formarán una solución sólida diluida de sustitución con los átomos de silicio; como mencionamos anteriormente, cada átomo de silicio aporta cuatro electrones de valencia, por lo que al mismo tiempo cada átomo de silicio, recibe cuatro electrones de valencia, sin embargo, el fósforo tiene cinco electrones en la capa exterior, de modo que tenemos un electrón adicional. Por lo tanto, el fósforo es un donante de electrones y la estructura recibe el nombre de semiconductor extrínseco tipo n (n se refiere al electrón adicional de carga *negativa*). Los electrones que provienen del fósforo no están exactamente en las mismas posiciones que aquellas que serían producidas por un electrón en la

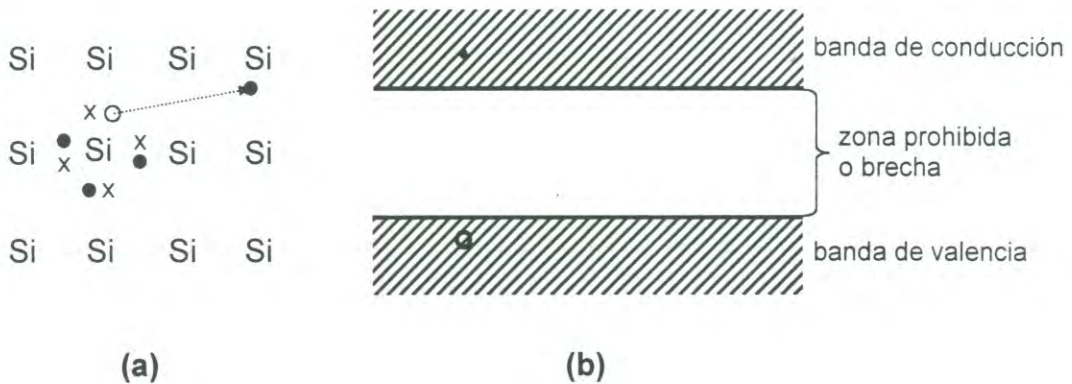


Figura 5. Representación esquemática de un semiconductor intrínseco. (a) Formación de un electrón de conducción y de un hueco electrónico en el silicio puro. Por medio de la adquisición de energía térmica, un electrón logra la suficiente energía para abandonar su posición de valencia. (b) El proceso indicado en (a) ha conducido a la presencia de un electrón en la banda de conducción y de un hueco electrónico en la banda de valencia.

banda de conducción, sino que yacen justamente debajo de ellas en cuanto a energía, sin embargo, a temperatura ambiente, hay suficiente excitación producida por la energía térmica para elevar el electrón hasta la banda de conducción (Figura 6). Al impurificar al silicio de esta forma, podemos aumentar su conductividad hasta 10,000 veces.

Consideremos ahora el efecto de adicionar un elemento con menos electrones de los necesarios para satisfacer los enlaces covalentes del silicio, tal como el aluminio. Debido a que el aluminio posee un electrón menos de los necesarios, este elemento es un elemento aceptor y la estructura se denomina semiconductor extrínseco tipo p (p se refiere a que los portadores de carga producidos son huecos positivos). En la Figura 7 se muestra la estructura de banda de un semiconductor tipo p con los huecos justamente adyacentes a la banda de valencia. En este caso, la conducción se hace principalmente a través de los huecos electrónicos, debido a que con el dopante agregamos huecos y no electrones^(15, 18).

Caracterización de Sólidos Inorgánicos

Partiendo del hecho de que los átomos y las moléculas están constituidos por protones, electrones y neutrones podemos esperar que la medida de los parámetros geométricos, es decir, la posición de los átomos en una molécula, estará directamente relacionada con la interacción de una entidad cualquiera con esas partículas. Una observación evidente es que esa entidad que va a perturbar a las partículas referidas deberá tener dimensiones compatibles con las dimensiones atómico-moleculares. Podemos identificar dos entidades utilizadas para ese propósito: las radiaciones electromagnéticas y las partículas sub-atómicas (protones, neutrones, electrones, etc.)⁽¹¹⁾.

Sabemos que si colocamos una partícula eléctricamente cargada en un campo eléctrico o magnético oscilante, la partícula en cuestión sentirá la

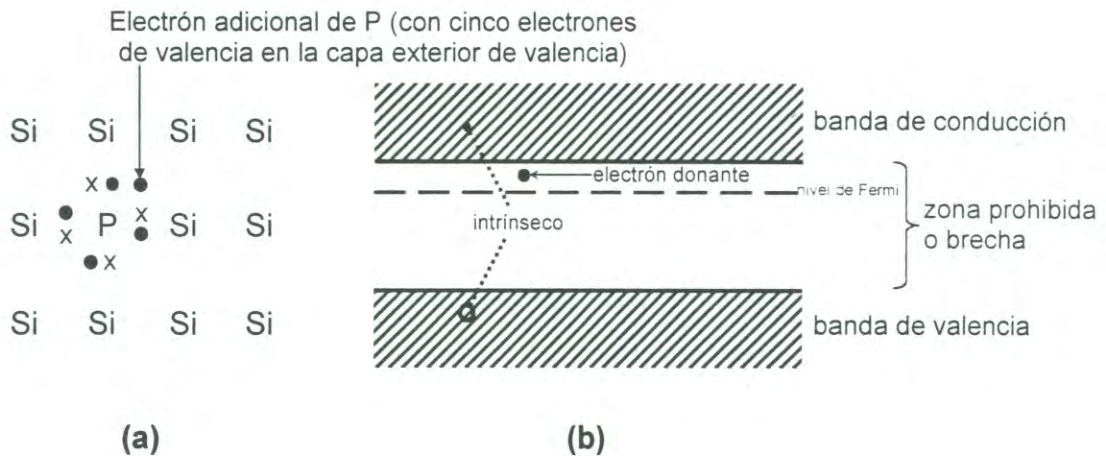


Figura 6. Representación esquemática de un semiconductor extrínseco tipo n. (a) Estructura del silicio con un átomo de fósforo como material dopante, dando lugar a un electrón adicional. (b) El electrón del fósforo indicado en (a) se encuentra justamente debajo de la banda de conducción.

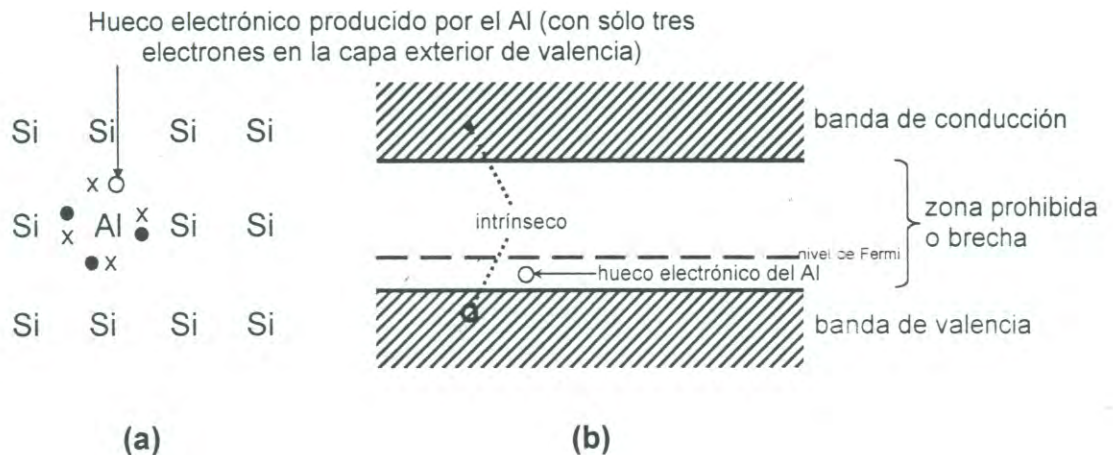


Figura 7. Representación esquemática de un semiconductor extrínseco tipo p. (a) Estructura del silicio con un átomo de aluminio como material dopante, dando lugar a un hueco electrónico adicional. (b) El hueco electrónico producido por el aluminio indicado en (a) se encuentra precisamente por encima de la banda de valencia.

perturbación de una fuerza que variará en función de las oscilaciones del campo aplicado. Las radiaciones electromagnéticas son aquéllas constituidas por la composición de campos eléctricos y magnéticos que pueden ejercer perturbaciones en sistemas eléctricamente cargados. En 1860, el investigador James C. Maxwell mostró matemáticamente que la luz exhibe las características de una radiación electromagnética. Por consiguiente, podemos esperar que la luz pueda ser utilizada como instrumento de medida de la posición aproximada de los átomos en cualquier sistema material⁽¹⁹⁾.

Sobre la utilización de partículas sub-atómicas debemos decir que es el carácter ondulatorio de las mismas (dualidad onda-partícula de De Broglie) el factor más importante en la determinación de la geometría molecular.

El método experimental básico utilizado, tanto en el caso de radiaciones electromagnéticas como en el de partículas sub-atómicas, es prácticamente una copia de uno de los experimentos más geniales ya realizados: el experimento de Rutherford. En resumen, generalmente tendremos una fuente de radiación o de partículas que incidirán sobre la muestra a ser analizada, atravesándola o reflejándose en su superficie y un detector para determinar cuánta radiación fue absorbida o dónde se encuentran las mayores concentraciones de partículas dispersadas. Lo que lleva a la diferenciación de las diversas técnicas experimentales existentes son refinamientos del método de Rutherford, con el propósito de mejorar la precisión de las medidas obtenidas.

Por otro lado, generalmente una sola técnica no es suficiente para lograr una caracterización completa de un sólido. Más bien, se utiliza en combinación una variedad de técnicas. Algunas veces, sin embargo, se está interesado en solamente un aspecto estructural, en cuyo caso el empleo de una sola técnica puede proporcionar la información de interés.

Las técnicas físicas que se pueden utilizar para caracterizar sólidos pueden ser agrupadas en tres categorías: *técnicas de difracción*, *técnicas microscópicas* y *técnicas espectroscópicas*. Adicionalmente, otras técnicas tales

como análisis térmico, mediciones magnéticas y mediciones de otras propiedades físicas permiten obtener información valiosa en ciertos casos. En la Tabla 1 se enlistan algunas técnicas junto con la información estructural que cada una es capaz de proveer⁽¹¹⁾.

Técnicas de Difracción

Los métodos de difracción más conocidos son aquellos que utilizan rayos-X, electrones y neutrones. Para este tipo de métodos, el aspecto más importante a considerarse es que, independientemente de usarse radiaciones electromagnéticas o partículas sub-atómicas, las propiedades de interés para identificar la posición de los átomos en las moléculas son los efectos de interferencia y difracción de ondas. Siguiendo la metodología propuesta por Huygens, sabemos que si un frente de ondas incide sobre un conjunto de rendijas o una red de difracción (placas con una serie de ranuras paralelas y equidistantes), el resultado será lo que se conoce como un patrón de difracción. Este patrón presenta áreas de intensidad máxima de radiación, intercaladas con áreas de intensidad mínima. La naturaleza de este efecto se fundamenta en el principio de superposición de ondas. En la Figura 8 se muestra el efecto de la difracción después del paso de un haz de radiación por rendijas separadas por una distancia d ⁽¹⁹⁾.

El primer máximo de difracción es el que presenta mayor intensidad, el segundo presenta una intensidad menor y así en adelante. En resumen, cuanto menor es el ángulo θ en el que aparece el máximo de intensidad, mayor será su intensidad. El máximo en el área central se denomina máximo de orden cero, el primer máximo vecino al de orden cero se denomina de primer orden, al siguiente máximo se le llama de segundo orden y así sucesivamente. Matemáticamente, Huygens mostró que en la interferencia de ondas se satisface la relación

$$n\lambda = d\sin\theta, \quad (2)$$

Tabla 1. Caracterización de sólidos y técnicas disponibles.

	Tipo de enlace	Estructura electrónica	Análisis elemental	Textura policristalina	Estructura de superficie	Defectos de cristal	Estructura local, NC, etc.	Estructura del cristal espacial	Celda unitaria, grupo espacial	Amorficidad o cristalinidad	Identificación de fase
Difracción de rayos X	✓			✓		✓	✓	✓	✓	✓	✓
Microscopía y difracción electrónica			✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓
Difracción de neutrones						✓		✓	✓	✓	✓
Microscopía óptica				✓	✓	✓				✓	✓
Espectroscopia de IR	✓		✓		✓		✓				✓
Espectroscopia de UV-VIS	✓	✓	✓			✓	✓				
Espectroscopia de NMR y ESR (siglas del inglés)	✓	✓	✓			✓	✓				✓
Espectroscopia electrónica —ESCA, XPS, UPS, AES, EELS (siglas del inglés)	✓	✓	✓		✓	✓	✓				
Espectroscopia de rayos X —XRF, AEFS, EXAFS (siglas del inglés)	✓	✓	✓		✓	✓	✓				
Espectroscopia Mössbauer	✓		✓				✓				

IR: infrarrojo, UV-VIS: ultravioleta-visible, NMR: nuclear magnetic resonance, ESR: electron spin resonante, ESCA: electron spectroscopy for chemical analysis, XPS: X-ray photoelectron spectroscopy, UPS: ultraviolet photoelectron spectroscopy, AES: Auger electron spectroscopy, EELS: electron energy loss spectroscopy, XRF: X-ray fluorescence, AEFS: absorption edge fine structure, EXAFS: extended X-ray absorption fine structure.

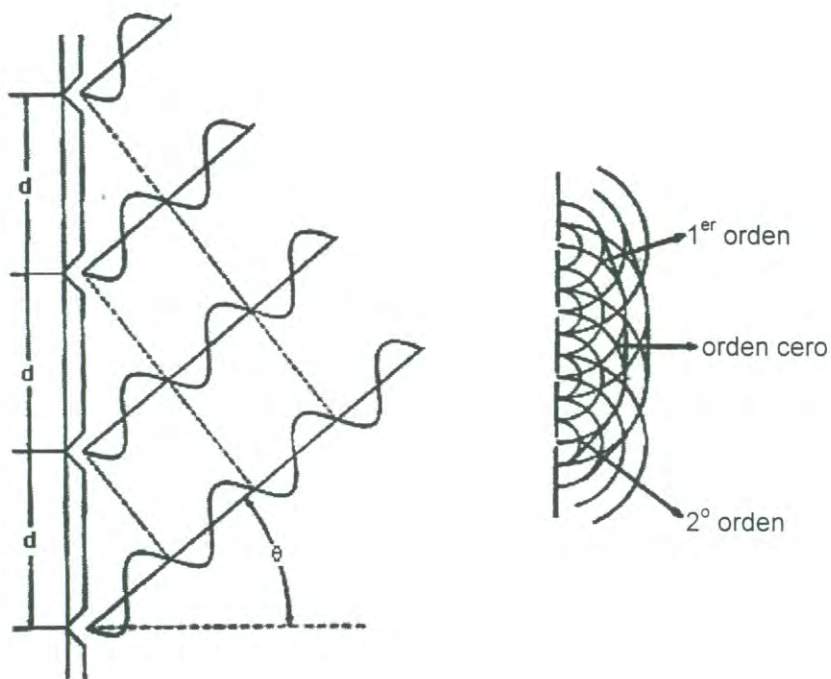


Figura 8. Espectro de difracción de la luz al pasar por rendijas separadas por una distancia d .

donde n representa el orden de intensidad máxima, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, d es la separación de las rendijas o entre las líneas de las redes de difracción y θ el ángulo definido en la Figura 8. De esta expresión observamos que si mantuviéramos λ constante y aumentáramos d , el $\sin \theta$ se aproxima a cero, lo que muestra que sólo habrá diagramas de difracción si el valor de d mostrase las mismas dimensiones de λ .

Una vez que revisamos los aspectos que gobiernan los procesos de difracción, vamos a pasar inmediatamente a los métodos que utilizan tal fenómeno para determinar distancias y ángulos interatómicos. Particularmente revisaremos la técnica de difracción de rayos-X, por ser ésta la empleada para el desarrollo de esta investigación.

Difracción de rayos-X. En 1784, René J. Hauy sugirió que la forma regular de los cristales debería reflejar un arreglo interno regular de cubos pequeños o poliedros, a los cuales denominó "moléculas integrantes" de la substancia. Por otra parte, en 1912, Max von Laue propuso que si los rayos-X tuvieran carácter ondulatorio, se podría regular su longitud de onda en una dimensión tan pequeña como la distancia entre los átomos en los cristales, de tal forma que haciéndose atravesar un haz de rayos-X por un cristal, debería observarse un patrón de difracción. La Figura 9 ilustra que la hipótesis de von Laue es correcta⁽¹⁹⁾.

Las manchas en la Figura 9 presentan posiciones definidas y, por más fotografías que registremos del cristal en la misma posición, encontraremos siempre el mismo conjunto de manchas. Si aceptamos que los rayos-X presentan un carácter ondulatorio y por lo tanto producen interferencia constructiva y destructiva, ésta deberá obedecer la relación dada por la ecuación 2, de acuerdo a la cual para que aparezcan máximos de intensidad en un diagrama de difracción, dos haces deben estar desfasados en un número entero de longitudes de onda. Pero, en un cristal, sólo podremos obtener tal efecto si los rayos-X fuesen dispersados por puntos fijos en el cristal, que serían átomos,

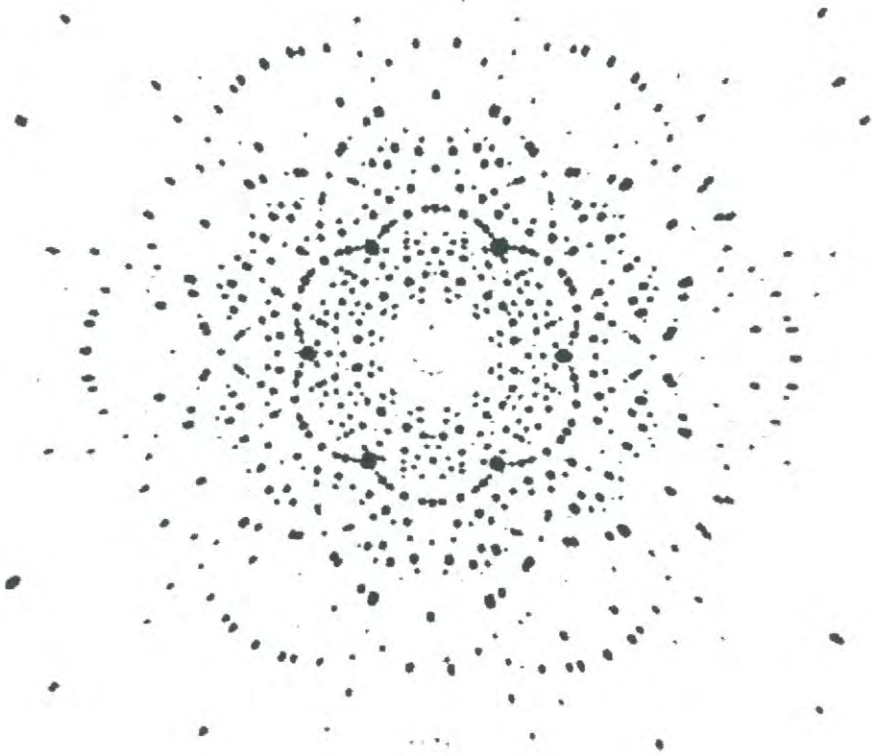


Figura 9. Figura de la difracción producida por el paso de rayos-X a través de un cristal.

iones o moléculas. En la Figura 10, podemos comprobar que estos máximos y mínimos aparecen en un arreglo cristalino bidimensional que obedece la relación $a(\cos \phi_1 - \cos \phi_0) = h\lambda$, la cual para un arreglo cristalino tridimensional sigue las relaciones:

$$\begin{aligned} a(\cos \phi_1 - \cos \phi_0) &= h\lambda, \\ b(\cos \phi_2 - \cos \phi_0') &= k\lambda, \\ c(\cos \phi_3 - \cos \phi_0'') &= l\lambda, \end{aligned} \quad (3)$$

donde ϕ_0 , ϕ_0' y ϕ_0'' son los ángulos de incidencia; ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 son los ángulos de dispersión, λ la longitud de onda de los rayos-X; h , k y l corresponden a números enteros de longitudes de onda y a , b y c son las distancias entre los puntos regulares del cristal⁽¹⁹⁾.

En 1915 William Henry Bragg y William Lawrence Bragg realizaron ciertas modificaciones en el método de análisis de cristales por rayos-X. La primera modificación fue detectar el haz de rayos-X usando una cámara de ionización; en el método de Laue se utilizaban placas fotográficas. El detector de los Bragg, a pesar de ser más preciso, era más lento y, consecuentemente, más incómodo, lo que llevó al método de Laue a popularizarse más, a mediados de 1960. Otra modificación fue el uso de un haz monocromático de rayos-X y la detección de los haces que no atravesaban el cristal, pero que eran reflejados por la superficie del mismo (Figura 11)⁽¹⁵⁾.

En la Figura 11c podemos apreciar que la condición para que se de un máximo en la intensidad de difracción (rayos-X en fase) es que la distancia extra de recorrido del rayo 2, igual a $MP + PN$, debe ser un número entero de longitudes de onda. De este modo:

$$n\lambda = MP + PN, \quad (4)$$

donde $n = 1, 2, 3, \dots$, y se conoce como orden de difracción. Puesto que MP y PN son iguales a $d_{hkl}\sin\theta$, donde d_{hkl} es la distancia interplanar de los planos cristalinos con índices (hkl) , la condición para interferencia constructiva debe satisfacer la relación

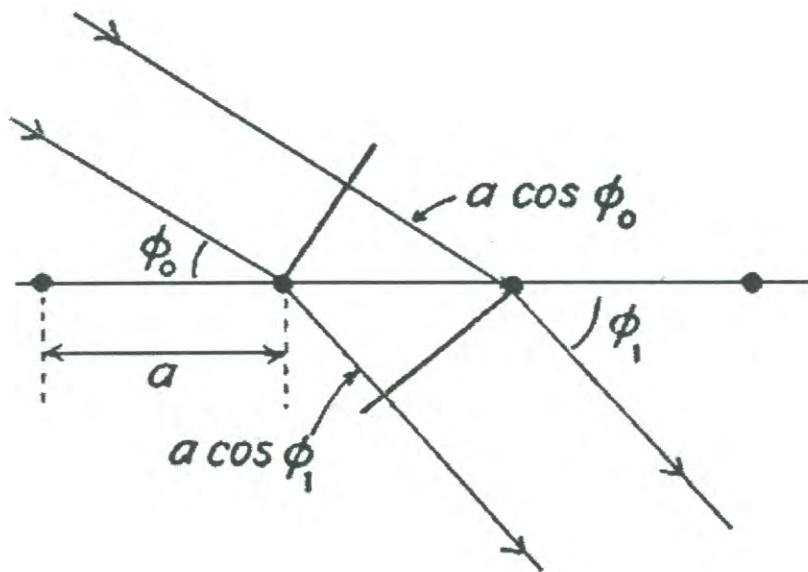


Figura 10. Condiciones de máximos y mínimos para el método de Lowe.

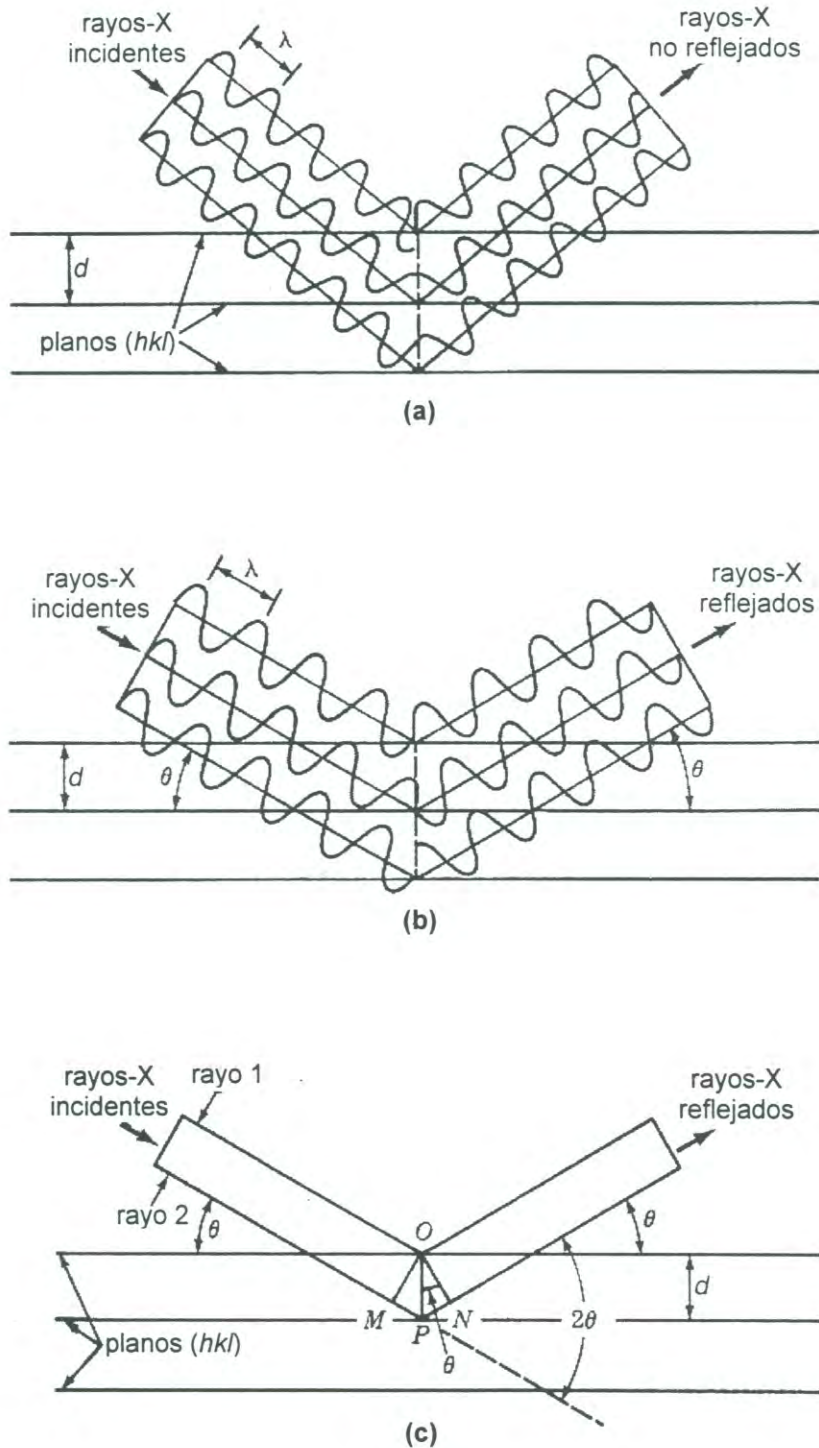


Figura 11. Reflexión de un haz de rayos-X por los planos (hkl) del cristal. (a) Para ángulos arbitrarios de incidencia no se produce haz reflejado alguno. (b) Para el ángulo de Bragg, θ , los rayos reflejados están en fase y se refuerzan mutuamente. (c) Similar a (b) con la representación de la onda suprimida y varios puntos y ángulos etiquetados.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta, \quad (5)$$

conocida como ley de Bragg^(11, 15-18, 19, 20).

Podemos notar que, tanto en la ecuación 3 como en la ecuación 5, las medidas de distancias aparecen entre planos que contienen átomos, moléculas o iones. Esos planos están definidos en base a modelos cristalográficos. Retomando el pensamiento de Hauy, se intentó crear un sistema donde hubiese ciertas repeticiones en las posiciones de sus partículas, una unidad que pudiese ser repetida indefinidamente en cualquier dirección y reproducir la estructura de un cristal. En un sistema bidimensional, una de las posibilidades del plano cristalino sería el presentado en la Figura 12. Cualquiera de las celdas (a,b), (a',b') o (a'',b'') serían las posibles celdas unitarias.

Fue estipulado para admitirse como celda primitiva, aquella que presentase área más pequeña. Sin embargo, un cristal siempre presenta una estructura tridimensional que se repite indefinidamente en cualquier dirección del espacio. Este problema ya había sido resuelto por Bravais en 1848, quién demostró que todas las posibles redes espaciales podían agruparse en 14 tipos. La Figura 13 muestra las 14 redes de Bravais.

Por estas redes podremos pasar una serie de planos que se caracterizan por índices llamados de Miller y denotados por las letras *h*, *k* y *l*. En la Figura 14 se muestran los planos que caracterizan los espaciamientos en algunas de las redes de Bravais.

Utilizando la geometría euclidiana se puede mostrar que para una red cúbica la distancia entre dos planos paralelos está dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}, \quad (6)$$

que combinada con la ecuación 5 produce:

$$n\lambda = \frac{2a_0 \text{sen}\theta}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}. \quad (7)$$

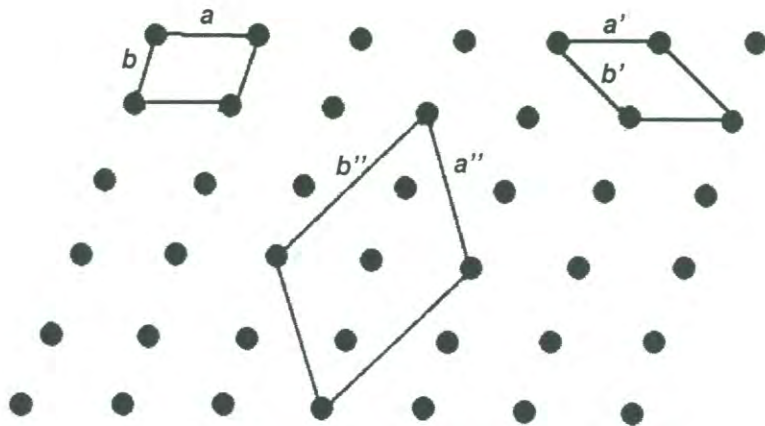


Figura 12. Posibles celdas unitarias en un sistema bidimensional particular.

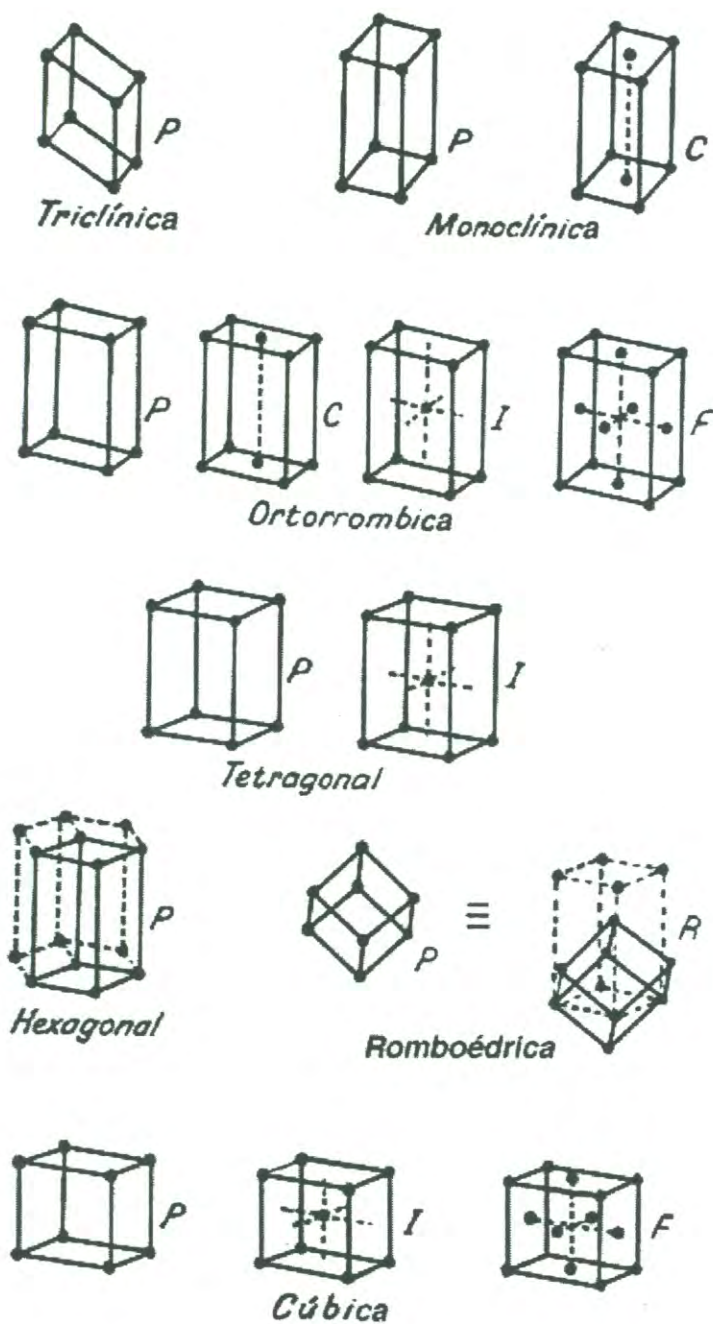


Figura 13. Representación de las redes de Bravais.

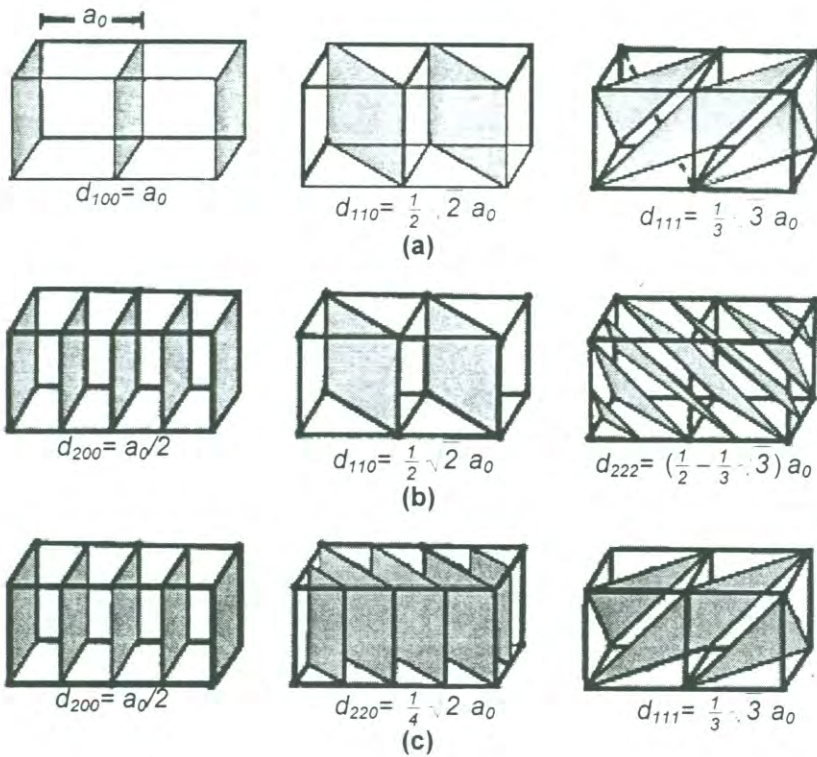


Figura 14. Espaciamientos entre los planos atómicos en algunas redes de Bravais.

De esta manera, se puede caracterizar cada máximo de difracción con un conjunto de valores (hkl) y de ahí conocer la distancia entre los átomos en las celdas unitarias.

Para explicar cómo caracterizar una celda unitaria, analizaremos el caso clásico del NaCl y del KCl. Escogemos un monocristal de NaCl y hacemos incidir sobre éste un haz monocromático de rayos-X. Hacemos variar el ángulo de incidencia y detectamos los máximos de difracción de los planos del cristal (Figura 15).

Utilizando la ecuación 7 obtendremos una serie de intervalos como función de a_0 . Por ejemplo, el plano 100 (representado en las Figuras 14 y 16) presenta máximos equidistantes en un valor de a_0 . Para el plano 110 observamos que esta medida es de $(\sqrt{2}/2)a_0$ y para el plano 111 la distancia observada es de $(\sqrt{3}/3)a_0$, pero éstas son exactamente las relaciones entre los planos que interceptaron una red cúbica de cara centrada (ver Figura 14). Ahora, escogiendo los valores apropiados de h , k y l , tendremos el valor de a_0 que nos proporcionará las longitudes de las distancias interatómicas. Haciendo el mismo análisis para el KCl verificaremos que presenta una red cúbica. De esta manera, conseguimos valores de la posición de los átomos en el cristal.

Difracción de rayos-X para polvos: método Debye-Scherrer. Una alternativa a la técnica de von Laue fue la desarrollada por Peter Debye y Paul Scherrer e independientemente por Hull^(19, 20). Ellos utilizaron una radiación monocromática y una muestra pulverizada. Cuando la muestra es un polvo, se tiene una orientación al azar de muchos cristales y al menos algunos de los cristales estarán orientados en el haz de rayos-X para satisfacer las condiciones de difracción de la ley de Bragg. Los análisis modernos de cristalografía utilizan un difractómetro de rayos-X que tiene un contador de radiación para detectar el ángulo y la intensidad del haz difractado (Figura 17). Un detector representa automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se mueve a lo largo de un goniómetro (instrumento para la medición de ángulos) de círculo

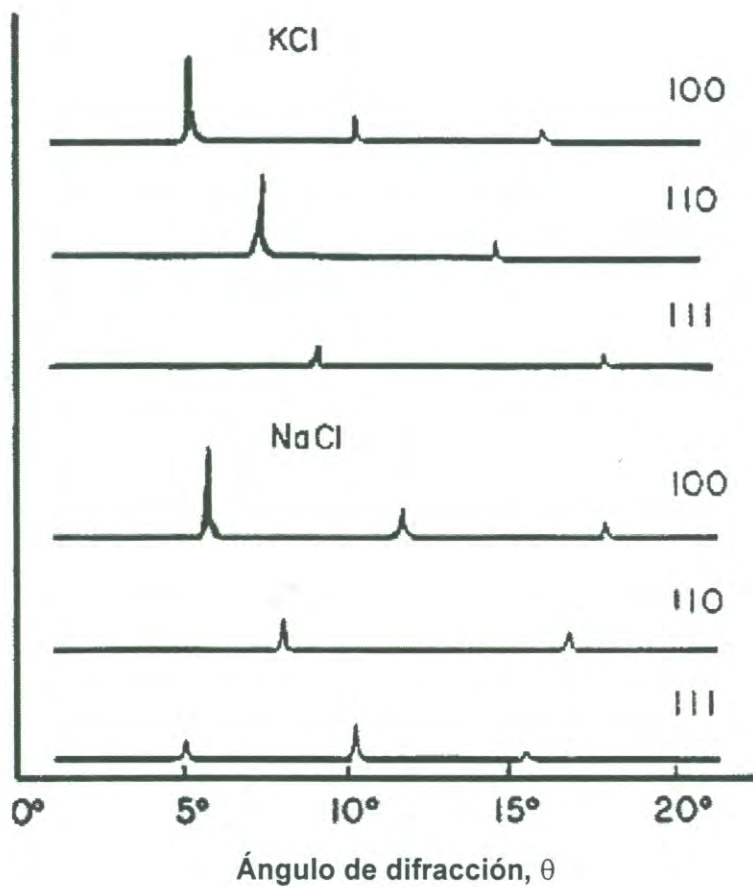


Figura 15. Patrones de difracción de rayos-X obtenidos por el método de Bragg para algunos planos de los cristales de KCl y de NaCl.

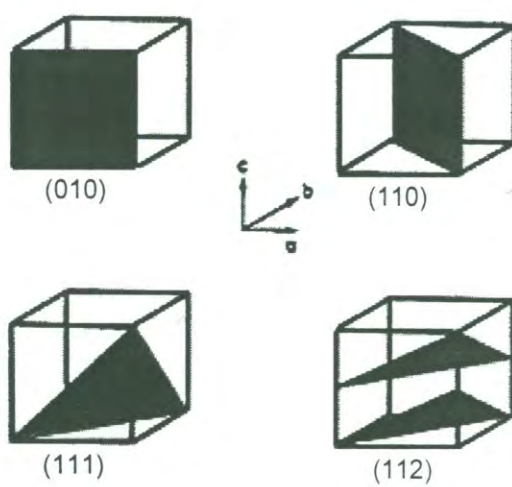


Figura 16. Ejemplo ilustrativo de la notación usada para caracterizar los planos atómicos de un cristal.

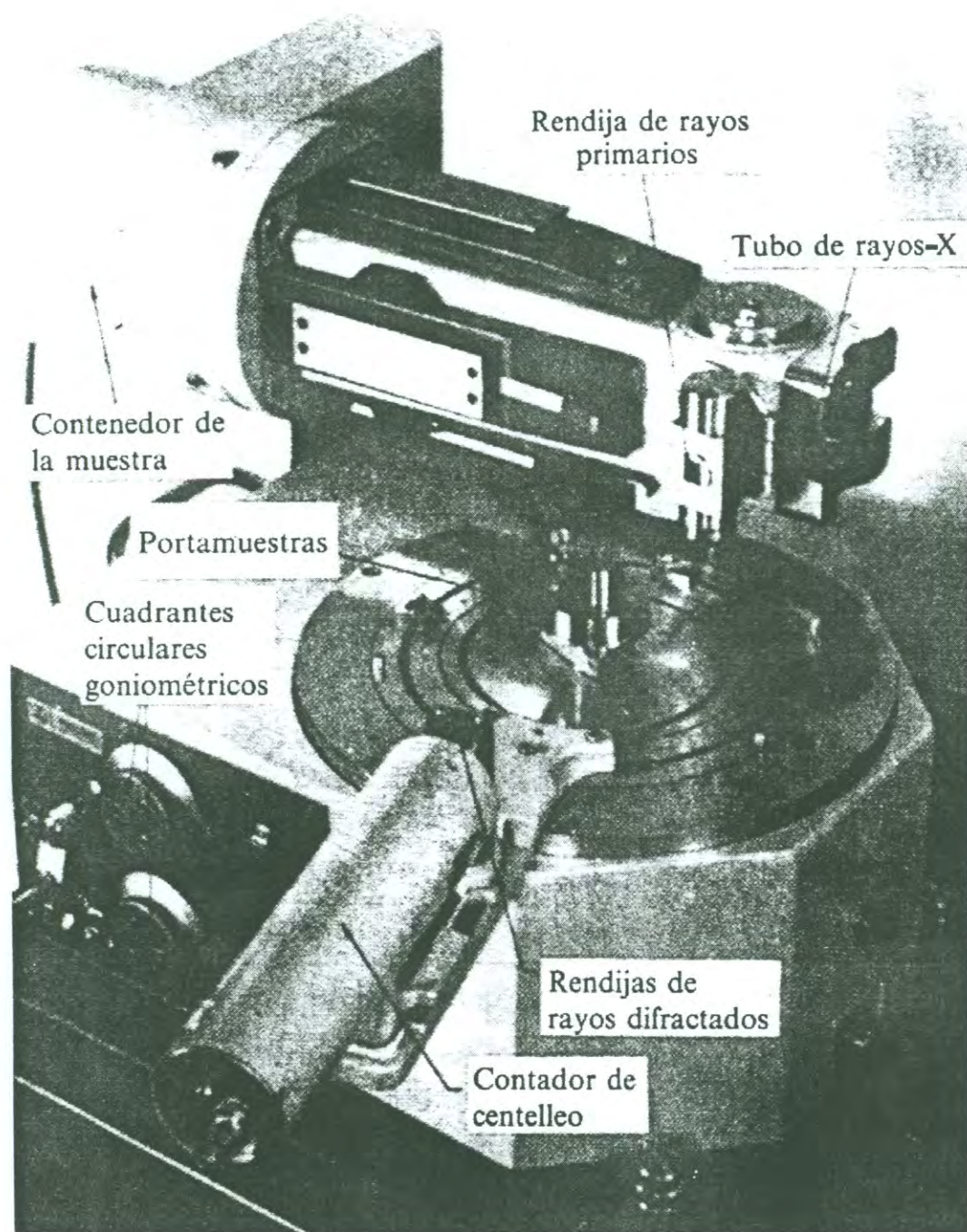


Figura 17. Difractómetro de rayos-X (sin la pantalla de rayos-X).

que está sincronizado con la muestra en un rango próximo a valores 2θ (Figura 18). De esta forma, los ángulos de los haces difractados y sus intensidades pueden ser registrados a la vez (Figura 19).

Frecuentemente, se usan las técnicas de difracción para identificar una muestra de una substancia sólida comparando las posiciones de las líneas de difracción y sus intensidades con una base de datos (El archivo de difracción de polvos, *The powder diffraction files*, el cual es mantenido por el ICDD, siglas en inglés para Centro Internacional para los Datos de Difracción y contiene información de más de 50,000 fases cristalinas). Los datos del patrón de difracción se utilizan también para determinar diagramas de fases y para determinar la cantidad relativa de cada fase presente en una mezcla.

Técnicas Microscópicas

Como primer paso al examinar un sólido, resulta conveniente poder observar su morfología bajo amplificación. Materiales que a simple vista parecen ser hasta cierto punto similares, resultan ser muy distintos al observarlos en una imagen suficientemente amplificada.

Actualmente, se dispone de varios tipos de microscopio y se pueden dividir en dos grupos: ópticos y electrónicos. Con microscopios ópticos, se pueden observar partículas de unos cuantos micrómetros de diámetro. El límite inferior es alcanzado cuando el tamaño de la partícula se aproxima a la longitud de onda de la luz visible, en el rango de 400 a 700 nm. Para partículas de tamaño submicroscópico es esencial utilizar microscopía electrónica. Con esta técnica es posible observar características que tienen diámetros tan pequeños como unos cuantos ángstroms. Tanto la microscopía óptica, como la electrónica, usan dos tipos de instrumentos en los que la muestra puede ser vista en el modo de transmisión (por ejemplo el haz de luz o electrones pasa a través de la muestra) o en el modo de reflexión o barrido (el haz de luz o electrones es reflejado fuera de la superficie de la muestra). Particularmente revisaremos los

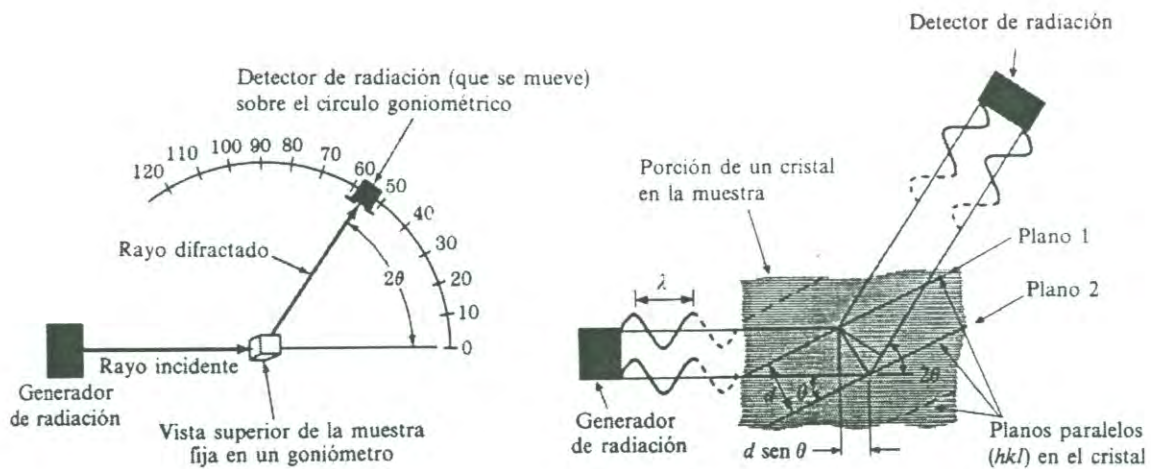


Figura 18. Ilustración esquemática del método de difracción para el análisis cristalino y de las condiciones necesarias para la difracción.

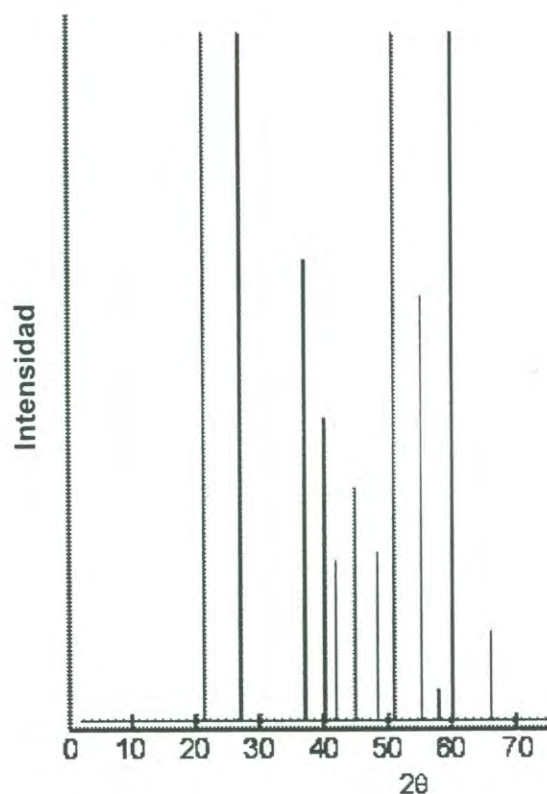


Figura 19. Gráfica típica del método de Debye-Scherrer. Un haz de rayos-X monocromático es difractado por una muestra pulverizada. Los cristalitas dan lugar a conos de intensidad, los cuales son detectados electrónicamente para dar un patrón de cómo el que se muestra aquí.

aspectos concernientes a la microscopía electrónica, siendo ésta la utilizada en el presente trabajo⁽¹¹⁾.

Microscopía electrónica. La microscopía electrónica es una técnica extremadamente útil, capaz de proveer información estructural gracias a su gran poder de amplificación. La capacidad para ampliar una imagen de los diferentes tipos de microscopio electrónico depende de su poder de resolución. Por ejemplo, con la microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) pueden observarse detalles, como textura y topografía, que con la microscopía óptica no pueden ser apreciados; el poder de resolución de los aparatos de SEM actuales puede llegar hasta ~ 3 nm; por otro lado, con la microscopía electrónica de alta resolución (HREM, por sus siglas en inglés) es posible, en determinadas muestras, obtener información a escala atómica, observando incluso la red directa. El poder de resolución de los aparatos de HREM llega hasta unos cuantos angstroms, de tal manera que actualmente es posible “ver” átomos individuales con la ayuda de esta técnica.

Los microscopios electrónicos pueden ser de transmisión o de barrido. Para el estudio de los materiales desarrollados en este trabajo, se utilizó la microscopía electrónica de barrido como parte de la caracterización, por lo que a continuación revisaremos brevemente algunos aspectos relacionados con esta técnica.

Microscopía electrónica de barrido. En la microscopía electrónica de barrido, los electrones de la fuente de electrones son enfocados a un pequeño sitio, de 5 a 10 nm de diámetro, sobre la superficie de la muestra. El haz de electrones es barrido sistemáticamente sobre la muestra, como en una pantalla de televisión. Cuando los electrones del haz de incidente (llamados electrones primarios) chocan con la muestra ocurren varios fenómenos como se observa en la Figura 20. Dependiendo del tipo de accesorios con que cuente el aparato de SEM, es posible realizar estudios tanto de morfología como de análisis elemental. Por ejemplo, tanto rayos-X como electrones secundarios son emitidos

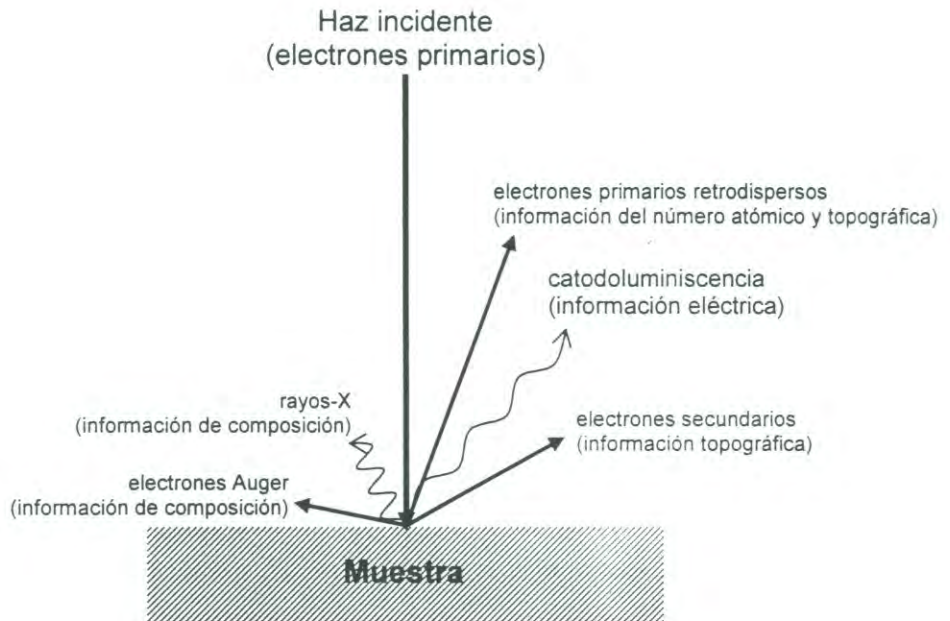


Figura 20. Representación de algunos de los procesos que pueden ocurrir cuando una muestra es bombardeada con electrones (por ejemplo en un microscopio electrónico).

por la muestra; los primeros pueden ser utilizados para análisis químico y los segundos para construir una imagen de la superficie de la muestra la cual es mostrada sobre una pantalla.

Técnicas Espectroscópicas

Las mediciones espectroscópicas en sólidos complementan bien los resultados de difracción ya que la espectroscopia provee información local del sistema como el número de coordinación, los sitios de simetría, las impurezas, etc., mientras que la difracción trata principalmente en un nivel más general del sistema, como el tipo de red cristalina del material.

Existe un gran número de técnicas espectroscópicas y todas trabajan bajo el mismo principio, esto es, que bajo ciertas condiciones, los materiales son capaces de absorber o emitir energía, la cual puede tomar varias formas, como puede ser radiación electromagnética, ondas de sonido o partículas de materia. Los resultados experimentales se presentan en una gráfica, llamada espectro, de la intensidad de la absorción o emisión como función de la energía. Frecuentemente la energía se expresa en términos de la frecuencia o de la longitud de onda asociada a la energía correspondiente, de acuerdo a

$$E = h\nu = hc / \lambda,$$

donde h es la constante de Planck (6.6×10^{-34} J·s), c es la velocidad de la luz en el vacío (2.998×10^8 m/s), ν es la frecuencia (en hertz, ciclos por segundo) y λ es la longitud de onda. En química normalmente se prefiere utilizar joules por mol para las unidades de E , en tal caso, la ecuación anterior se multiplica por el número de Avogadro, N ($1 \text{ J/mol} = 1.04 \times 10^{-5} \text{ eV/partícula}$)^(11, 15, 16, 18-20).

El espectro electromagnético cubre una enorme extensión de energía; las diferentes técnicas espectroscópicas operan dependiendo de los cambios energéticos de los procesos involucrados (Figura 21). Por ejemplo, en la región de las ondas de radio, los cambios de energía asociados son pequeños, < 1 J/mol, pero pueden ser suficientes para inducir la inversión del espín de núcleos o de electrones bajo un campo magnético aplicado. Así, las técnicas de

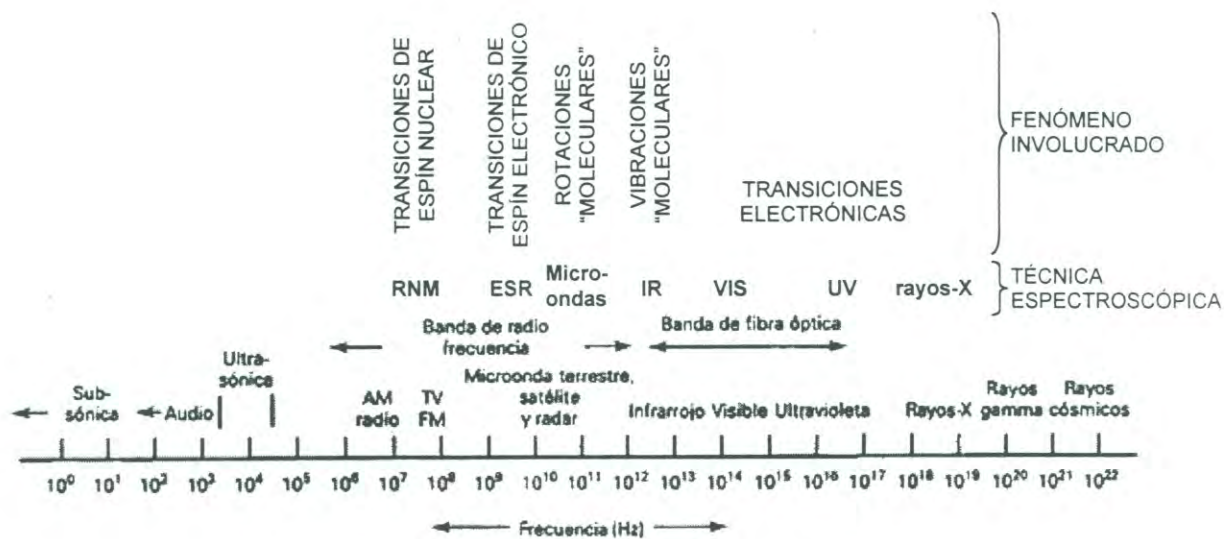


Figura 21. Principales regiones del espectro electromagnético y las técnicas espectroscópicas asociadas.

resonancia magnética nuclear pueden operar en esta región del espectro y detectar cambios de estado en el espín nuclear.

A pesar de que muchas de las técnicas espectroscópicas fueron desarrolladas y aplicadas inicialmente en los materiales moleculares, a menudo líquidos y gases, han encontrado muchas aplicaciones en los estudios del estado sólido. En nuestro trabajo se utiliza la espectroscopia de absorción óptica (espectroscopia de UV-VIS) y la espectroscopia de fluorescencia como técnicas de caracterización de los materiales, por lo que a continuación se revisan brevemente algunos aspectos relacionados con estas importantes técnicas espectroscópicas.

Espectroscopia de absorción óptica. Las transiciones electrónicas entre los niveles de energía más externos están relacionados con cambios energéticos en el rango de $\sim 10^4$ a 10^5 cm^{-1} o $\sim 10^2$ a 10^3 KJ/mol ($1 \text{ cm}^{-1} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ KJ/mol}$). Estas energías se extienden desde el cercano infrarrojo, pasando por el visible, hasta el ultravioleta. Varios tipos de transiciones pueden ocurrir y ser detectadas espectroscópicamente; algunas de ellas se muestran esquemáticamente en la Figura 22. En esta figura, los dos átomos A y B son átomos vecinos en algún tipo de estructura sólida; estos pueden ser, por ejemplo, un anión y un catión en un cristal iónico. Los electrones de las capas internas están localizados en los átomos individuales. Las capas más externas forman bandas deslocalizadas de niveles de energía. Los cuatro tipos de transiciones posibles son:

- (i) Promoción de un electrón desde un orbital localizado en un átomo a un orbital de mayor energía pero todavía localizado en el mismo átomo. La banda de absorción asociada con esta transición es conocida normalmente como banda excitón. Las transiciones en esta categoría incluyen (a) transiciones $d-d$ y $f-f$ en compuestos con metales de transición, (b) transiciones de las capas superiores en metales pesados, por ejemplo $6s-6p$ en plomo, (c) transiciones asociadas con defectos tales como electrones

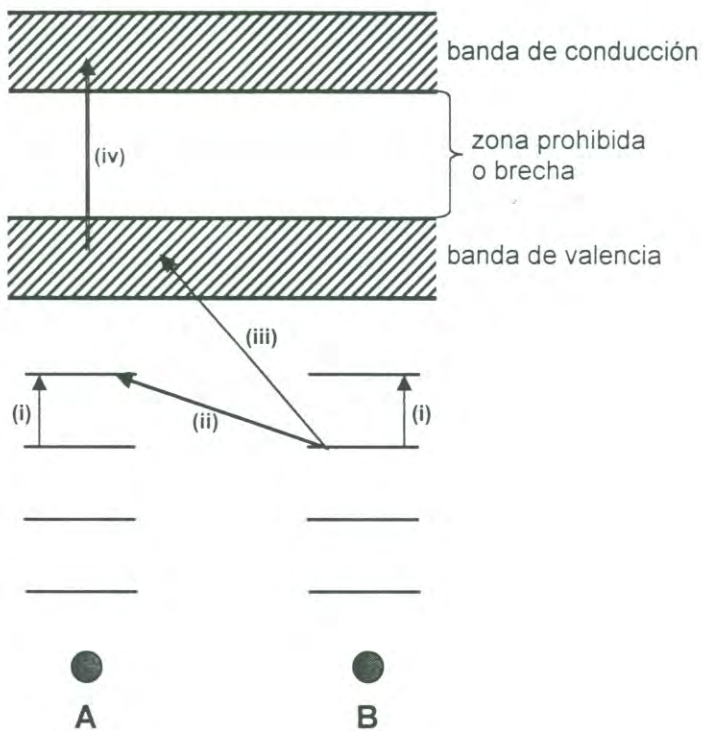


Figura 22. Representación de las posibles transiciones electrónicas en un sólido. Éstas involucran electrones en orbitales localizados y/o en bandas deslocalizadas.

- atrapados o huecos, por ejemplo centros de color (F, H, etc.) en haluros alcalinos y (d) transiciones involucradas, por ejemplo, con átomos de plata en vidrios fotocromáticos: la plata coloidal es precipitada inicialmente gracias a la fotoirradiación y subsecuentemente las transiciones electrónicas ocurren con los átomos de plata reducidos.
- (ii) Promoción de un electrón desde un orbital localizado en un átomo a un orbital de mayor energía pero todavía localizado en un átomo adyacente. Las bandas de absorción asociadas a esta transición se conocen como *espectros de transferencia de carga (charge transfer spectra)*. Las transiciones son usualmente “transiciones permitidas” de acuerdo con las reglas de selección espectroscópicas y de ahí que estas bandas de absorción sean intensas. Los procesos de transferencia de carga son, por ejemplo, los responsables del color amarillo intenso de los cromatos; un electrón es transferido desde un átomo de oxígeno en el anión complejo tetraédrico $(\text{CrO}_4)^{2-}$ a un átomo central de cromo.
- (iii) Promoción de un electrón desde un orbital localizado en un átomo a una banda de energía deslocalizada, la banda de valencia, la cual es característica del sólido completo. En muchos casos la energía requerida para promover una transición de este tipo es muy alta pero en otros, especialmente aquellos que contienen elementos pesados, la transición ocurre en la región ultravioleta-visible y los materiales son fotoconductores, por ejemplo los calcogenuros.
- (iv) Promoción de un electrón desde una banda de energía (banda de valencia) a otra banda de energía más alta (banda de conducción). La magnitud de la banda de energía prohibida en semiconductores puede determinarse espectroscópicamente; un semiconductor típico tiene una banda de energía prohibida de 1 eV, 96 KJ mol^{-1} , la cual se encuentra entre las regiones visible y ultravioleta.

En la Figura 23 se muestra un espectro de absorción óptica típico de un sólido, en el cual podemos observar dos características principales: 1) a energías altas se presenta una absorbancia, A , intensa. La transmitancia, T , de la muestra cae esencialmente a cero ($T = -\log_{10} T$) en lo que se conoce como *borde de absorción*, esto delimita el rango espectral que puede ser investigado. Si se desea ir a frecuencias superiores al borde de absorción deben emplearse técnicas de reflectancia. Las transiciones de tipo (ii) y (iii) son responsables de la aparición del borde de absorción. La región de este varía considerablemente entre los diferentes materiales. En aislantes iónicos este borde puede presentarse en la región ultravioleta, mientras que en semiconductores puede hallarse en la región visible o incluso en la región del cercano infrarrojo. 2) la aparición de picos de absorción anchos o bandas a energías menores al borde, que se asocian, generalmente, con las transiciones de tipo (i).

La espectroscopia de ultravioleta-visible tiene una amplia variedad de aplicaciones asociadas con la estructura local de los materiales, ya que las posiciones de las bandas de absorción son sensibles al ambiente de coordinación y al carácter del enlace.

Espectroscopia de fluorescencia. La luminiscencia puede definirse como el proceso por el cual una sustancia absorbe energía y después espontáneamente emite radiación en el rango visible o cercano a él. En este proceso, la energía incidente excita electrones de un material luminiscente desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Este fenómeno puede ser estimulado por el bombardeo con fotones (fotoluminiscencia), electrones (catodoluminiscencia), un campo eléctrico (electroluminiscencia), o por una reacción química (quimioluminiscencia).

La fotoluminiscencia se denomina fluorescencia o fosforescencia, dependiendo del tiempo transcurrido entre la excitación del electrón y la emisión de luz. Si la emisión se produce dentro del orden de 10^{-8} segundos después de

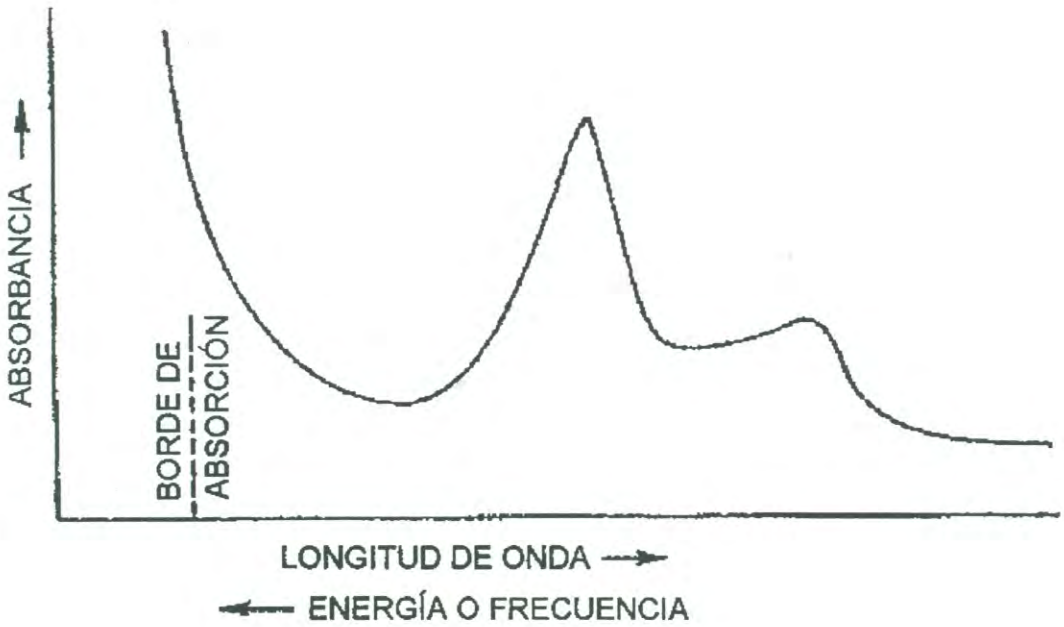


Figura 23. Espectro de absorción óptica típico de un sólido.

la excitación, el material luminiscente se denomina *fluorescente*. Si la emisión se demora más, el material se denomina *fosforescente*.

La luminiscencia se produce en materiales llamados luminóforos, que son capaces de absorber radiación de onda corta y alta energía y emitir espontáneamente radiación luminosa de menor energía. Se señalan como materiales fluorescentes típicos algunos sulfuros, silicatos, óxidos, tungstatos y al antraceno entre los compuestos orgánicos. En algunos de estos materiales se colocan cantidades controladas de impurezas para producir estados localizados en la brecha; estas impurezas se denominan *activadores*. Los activadores proporcionan niveles de energía discreta en la brecha entre las bandas de conducción y de valencia del material huésped.

Mecanismo de la fluorescencia. El proceso luminiscente se inicia con la excitación de electrones de la muestra. Si la energía del fotón es suficientemente grande, este electrón podrá ser transferido de su estado base a un estado excitado de mayor energía.

La posterior relajación del exceso de energía adquirido por el electrón puede ocurrir a través de mecanismos que no emiten luz (no radiativos), por ejemplo, el electrón puede disipar el exceso de energía a la red cristalina, haciéndola vibrar (excitando modos vibracionales de la misma), o por medio de procesos radiativos, es decir, que implican la emisión de luz. Un electrón que ha sido excitado a un nivel de energía superior puede regresar al estado basal simplemente emitiendo al azar un fotón de la longitud de onda adecuada después de un tiempo de haber sido excitado, proceso conocido como emisión espontánea. Por otra parte, también podría llegar un segundo fotón y, en lugar de absorberse, podría inducir al fotón a emitir. Esto se conoce como emisión inducida o estimulada y desempeña un papel muy importante en la acción de los láseres. Cuando el fotón emitido está en fase con el fotón que induce la emisión, viaja en la misma dirección que él y se dice que el haz de luz resultante es coherente.

En la Figura 24 se muestran tres posibles mecanismos luminiscentes que pueden ocurrir en un sólido cristalino^(14-16, 18, 20, 21). Como ya se revisó antes, en estos sólidos los estados de energía permitidos para un electrón forman bandas de energía. Los electrones del sólido llenan estas bandas empezando por aquellas de menor energía. La última banda en llenarse se conoce como banda de valencia y la primera banda vacía o parcialmente llena es conocida como la banda de conducción. En esta figura se representan de manera esquemática el tope de la banda de valencia y el fondo de la banda de conducción. Los defectos del cristal pueden introducir estados localizados de energía entre éstas dos bandas, al igual que sucede cuando se introducen impurezas en el cristal. Estos estados los representamos como pequeñas líneas en la zona prohibida.

El primer mecanismo luminiscente se conoce como recombinación de banda a banda debido a que un electrón, previamente excitado desde la banda de valencia al fondo de la banda de conducción, se recombina con un hueco en la banda de valencia. En este mecanismo, el electrón puede también ser atrapado en un estado localizado cercano al fondo de la banda de conducción y, de ahí, recombinarse con un hueco en la banda de valencia (emisión de borde de banda). El segundo mecanismo es una recombinación compuesta que consiste en el atrapado no radiativo de un electrón de la banda de conducción a un estado localizado en la banda prohibida y, posteriormente, una recombinación radiativa a un estado localizado cerca del tope de la banda de valencia, o bien con un hueco en la banda de valencia misma. El tercer mecanismo corresponde a una excitación de un electrón en un centro luminiscente a un estado excitado del mismo centro; al desexcitarse, este centro emite luz con un espectro característico.

De estos tres mecanismos luminiscentes el primero ofrece la posibilidad de obtener emisiones con mayor energía. Sin embargo, resulta ser el proceso menos probable; para que sea posible observarlo generalmente requiere que los

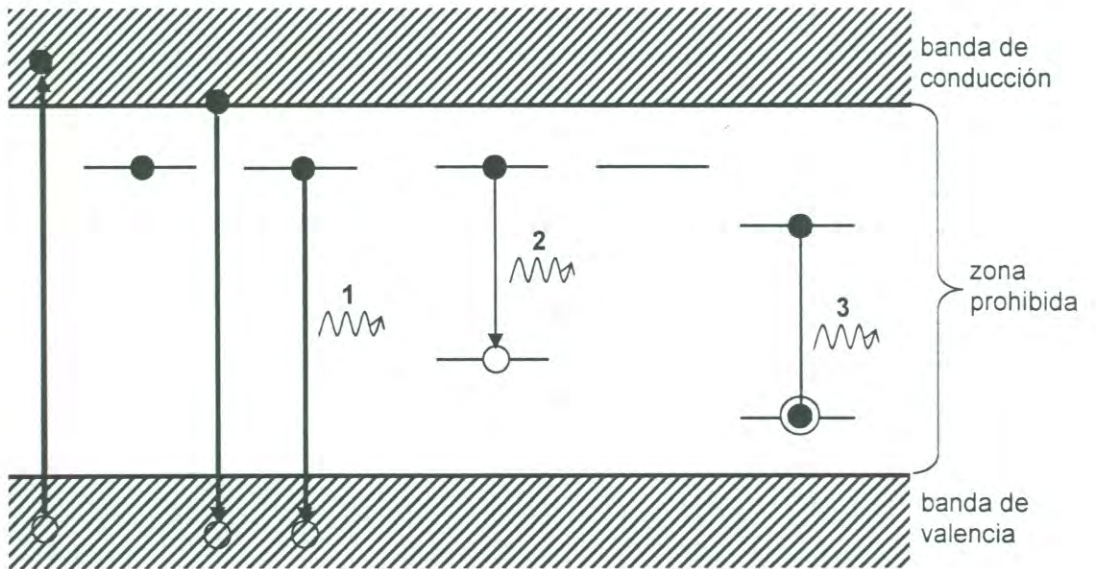


Figura 24. Descripción esquemática del proceso de excitación y tres diferentes mecanismos de emisión luminiscente en un sólido cristalino.

procesos radiativos y no radiativos de otro tipo, que compiten con él, sean minimizados mediante el enfriamiento de la muestra.

Propiedades de Algunos Sólidos de Interés

Sulfuro de Zinc

El sulfuro de zinc, ZnS, es uno de los compuestos más importantes del zinc. Debido a que el zinc es un elemento localizado en el grupo IIB y el azufre, en el grupo VIB, en la tabla periódica, el ZnS es uno de los denominados *semiconductores II-VI*^(7, 11, 14, 22).

El sulfuro de zinc es un compuesto que presenta dos fases cristalinas. Una de ellas es la estructura de *esfalerita* o *blenda de zinc*, la cual corresponde a una estructura con empaquetamiento cúbico compacto (como en la estructura cúbica centrada en las caras, fcc), con una constante de red de 0.5410 nm. En esta estructura, los iones Zn^{2+} se hallan en el centro de tetraedros formados por cuatro iones S^{2-} y, a su vez, los iones S^{2-} se hallan coordinados con cuatro iones Zn^{2+} , formando también estructuras tetraédricas.

La otra estructura del sulfuro de zinc es la estructura hexagonal compacta *wurtzita*, con las constantes de red $a = 0.3822$ nm y $c = 0.6260$ nm. En esta estructura, el ión Zn^{2+} forma tetraedros con cuatro iones S^{2-} y, de igual manera, el S^{2-} forma tetraedros coordinándose con cuatro iones Zn^{2+} .

En la estructura de *blenda de zinc*, las capas de tetraedros forman una secuencia de apilamiento ABC y la orientación de los tetraedros con cada capa es idéntica. En la *wurtzita*, sin embargo, las capas forman una secuencia AB y las capas alternantes se hallan rotadas por 180° alrededor de c , relativo a cada una de las capas, tal como se ilustra en la Figura 25.

Óxido de Zinc

El óxido de zinc, ZnO, es también uno de los compuestos más importantes del zinc. Está formado por un elemento del grupo IIB y otro del VIB,

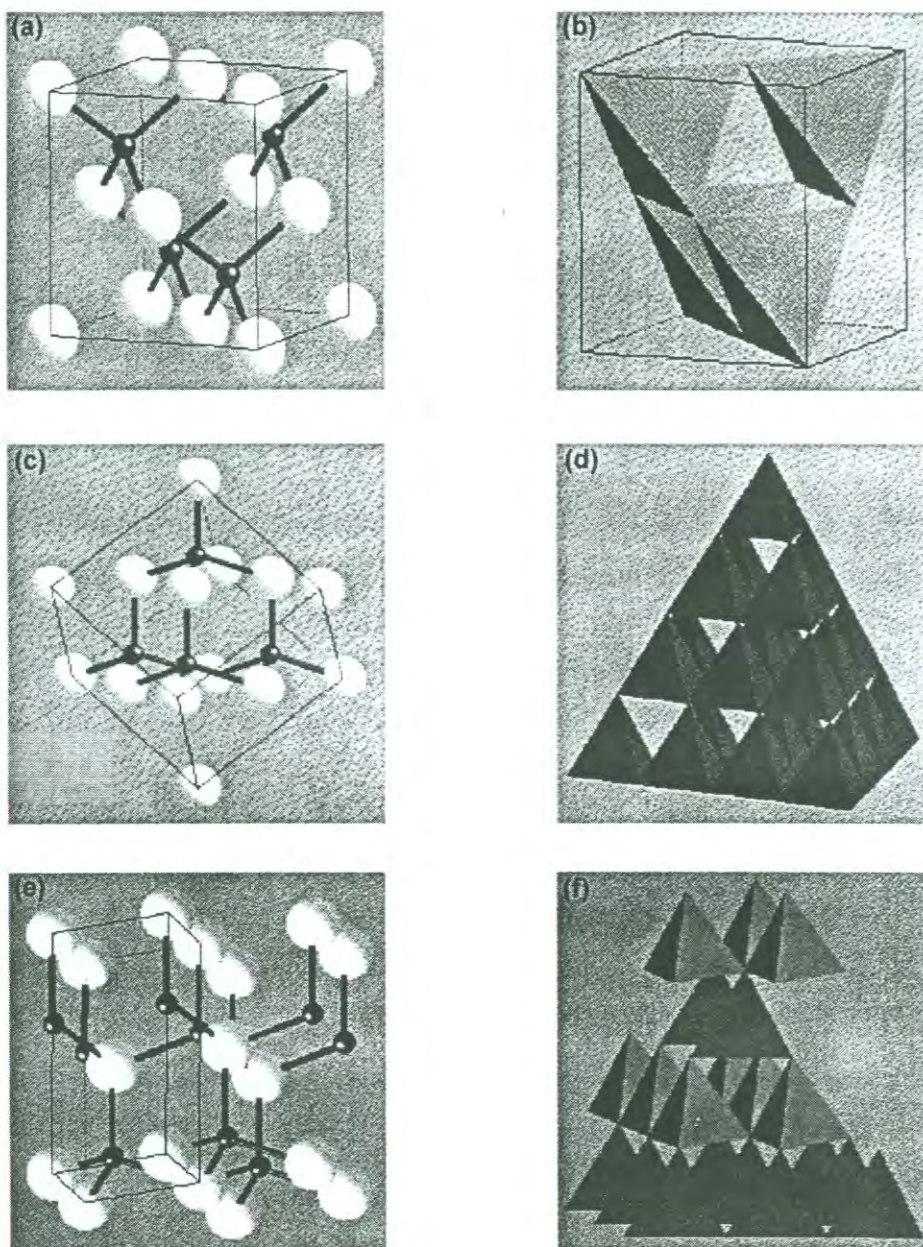
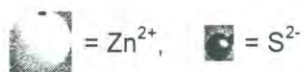


Figura 25. Representación de las fases cristalinas del ZnS. (a) Estructura de la blenda de zinc; (b) tetraedros formados por los iones S^{2-} en (a); (c) el mismo que (a) pero con la dirección (111) en la vertical; (d) capas de los tetraedros de iones S^{2-} formadas a partir de (c); (e) estructura de la wurtzita; (f) capas de los tetraedros de iones S^{2-} formadas a partir de (e).

por lo que al igual que el ZnS es un semiconductor II-VI^(4, 8, 11, 14). Debido a su alta conductividad y capacidad calorífica, el óxido de zinc se incorpora frecuentemente al caucho como dispersor calórico.

En el cristal del óxido de zinc, la red es abierta de forma que los iones zinc e iones oxígeno ocupan un 44 por ciento del volumen. El óxido de zinc puede presentar tanto la estructura cúbica como la hexagonal, sin embargo, la de mayor abundancia es la hexagonal (similar a la *wurtzita* del ZnS). Las constantes de red de esta estructura son $a = 0.32495$ nm y $c = 0.52060$ nm.

Se pueden crear defectos en la red por medio de tratamientos específicos, tales como la introducción de átomos distintos o átomos de zinc en las vacancias de la red. Estos tratamientos generan varias propiedades eléctricas, fotoeléctricas y catalíticas. Como resultado, el óxido de zinc se usa como semiconductor en la producción de luminóforos para tubos de televisión y lámparas fluorescentes. Además, debido a que bajo la influencia de la luz la conductividad eléctrica del óxido de zinc puede incrementarse varias veces, se emplea en ciertos procesos de fotocopiado.

Síntesis de Películas Delgadas de Calcogenuros de Zinc

Existe una gran variedad de técnicas y métodos susceptibles de ser utilizados para la obtención de películas de calcogenuros de metales. Básicamente, las tecnologías de fabricación de películas delgadas son, ya sea puramente físicas, tales como los métodos de evaporación, o puramente químicas tales como los procesos químicos de fase líquida y fase gaseosa. Un número considerable de procesos que se basan en descarga en gas y bombardeo iónico reactivo (*sputtering*) combinan ambos procesos físicos y químicos, por lo que pueden ser considerados como métodos fisico-químicos^(5, 6, 9).

Las tecnologías de fabricación de películas delgadas se pueden agrupar en forma general en 4 distintos procesos: evaporación, descarga en gas, químicos en fase gaseosa y químicos en fase líquida.

Dentro de los múltiples métodos existentes para el depósito de películas delgadas, sobresale una tecnología química llamada método de depósito por baño químico, gracias a varias consideraciones tales como simplicidad, conveniencia para el depósito de áreas grandes y por ser un método relativamente barato.

Método de Depósito por Baño Químico

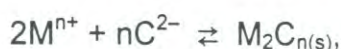
El método de depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés) también se conoce como *depósito químico*, *crecimiento en solución* y *precipitación controlada*. Éste método no requiere de instrumentos sofisticados como sistemas de vacío u otros equipos caros, se puede llevar a cabo en un vaso de vidrio y el equipo mínimo necesario exige solamente una placa de calentamiento y agitación. Los materiales utilizados para el depósito químico son, por lo general, baratos y fácilmente disponibles. Otra ventaja adicional del método de depósito por baño químico es el hecho de que un gran número de substratos pueden ser revestidos en una misma corrida con un apropiado diseño, además, permite el uso de substratos de área grande^(2, 3, 7, 10, 13).

En el método de CBD se llevan a cabo reacciones químicas controladas con el fin de obtener películas delgadas de numerosos compuestos. Para la obtención de películas delgadas de calcogenuros metálicos, la técnica generalmente se lleva a cabo sumergiendo substratos en una solución alcalina, la cual contiene una fuente de iones calcogenuro y, posteriormente, se añade la fuente del ión metálico.

El proceso de CBD se basa en la baja solubilidad del calcogenuro metálico formado y en el riguroso control de su formación; se puede llevar a cabo un control preciso de la formación de calcogenuro metálico sólido controlando la concentración de los iones calcogenuro y metálico dentro de la

solución. La concentración de ión metálico libre se controla utilizando como complejos metálicos como fuente de iones metálicos. El suministro de iones calcogenuro se controla por la descomposición lenta de un compuesto orgánico en medio básico.

En forma general, cuando todos los elementos para la formación de la película delgada de calcogenuro metálico están en el equilibrio, se establece la siguiente relación:



donde M^{n+} , C^{2-} y $M_2C_{n(s)}$ corresponden a las concentraciones de ión metálico, ion calcogenuro y calcogenuro metálico sólido en el equilibrio, respectivamente, estableciéndose:

$$K_{eq} = \frac{[MC_s]}{[M^{n+}]^2 [C^{2-}]^n}, \quad (11)$$

donde K_{eq} es la constante de equilibrio para esta reacción. Reordenando términos tenemos:

$$[M^{n+}]^2 [C^{2-}]^n = \frac{[MC_s]}{K_{eq}} = K_s. \quad (12)$$

La concentración de una fase sólida pura es un número constante, por lo que la relación $[MC_s]/K_{eq}$ se considera también constante y es llamada *producto de solubilidad* (K_s), mientras que a la expresión $[M^{n+}]^2 [C^{2-}]^n$ se le llama *producto iónico*.

Cuando el producto iónico es menor que el producto de solubilidad, la solución es insaturada. Para que la solución esté saturada, el producto iónico debe ser igual al producto de solubilidad. Cuando el producto iónico excede al producto de solubilidad, la solución está sobresaturada y la precipitación tiene lugar.

Existen dos posibles caminos que llevan a la formación del material sólido: precipitación homogénea, que se lleva a cabo dentro del volumen de la solución y precipitación heterogénea, que se lleva a cabo en una superficie, ya

sea sobre un sustrato, o sobre la superficie del propio vaso de reacción. Por otro lado, el mecanismo que conduce a la formación de la película delgada aún no está bien claro y, en la literatura actual, se discute este proceso en términos de dos mecanismos distintos⁽¹³⁾.

1) Proceso ión por ión, donde los iones se condensan en la superficie de reacción para formar la película.

2) Proceso grupo por grupo (*cluster by cluster*), donde la aglomeración de partículas coloidales preformadas en solución, por reacción homogénea, conduce a la adsorción de películas en la superficie del sustrato.

En la práctica, ambos procesos pueden ocurrir o interactuar. Se ha propuesto también que en la formación de la película delgada a partir de un baño químico se hallan involucrados cuatro pasos o etapas fundamentales:

1) Etapa de incubación. Durante este tiempo se establecen los diferentes equilibrios químicos en la mezcla recién preparada.

2) Etapa de nucleación. En esta fase, el sustrato sobre el cual será depositada la película delgada, se cubre inicialmente con una capa de núcleos del precipitado, los cuales son generalmente hidróxidos del metal en estudio. Esta capa de hidróxidos es removida por una de calcogenuro, que involucra sus respectivos iones de calcogenuro. Cuanto mayor sea la sobresaturación en el baño químico, mayor será la velocidad de formación de los núcleos, trayendo como consecuencia un aumento en la velocidad de nucleación.

3) Etapa de crecimiento. Durante este periodo, los iones metálicos y calcogenuro presentes en la mezcla se depositan sobre la capa primaria del sustrato catalítico de calcogenuro metálico; de este modo, se incrementa finalmente el grosor de la película. Como se mencionó, cuanto mayor sea el grado de sobresaturación, mayor será el número de núcleos formados inicialmente; sin embargo, una cantidad mayor de núcleos conduce a un menor crecimiento debido a que la cantidad de materia prima (iones metálicos y

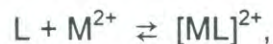
calcogenuro) estará "repartida", por así decirlo, entre un número mayor de centros de crecimiento, dando lugar a una suspensión coloidal.

4) Etapa final o de terminación. Durante este periodo los iones metálicos y calcogenuro del baño químico se agotan debido a la formación de la película sobre el sustrato y a la formación de precipitado en forma de polvo fino del mismo material. El grosor de la película ya no muestra incremento y, en algunos casos, hay un desprendimiento de ésta del sustrato.

El crecimiento y espesor de las películas delgadas depende de algunos factores importantes como son la concentración de los reactantes, el pH, el tipo y la concentración de agente complejante, la temperatura, el tipo de sustrato, el tiempo de reacción, el tipo y la concentración de impurezas, entre otros. A continuación, se describe el efecto de algunos de estos factores sobre la formación de las películas delgadas.

pH. Cuando el valor de este parámetro se eleva, la concentración de iones OH^- en la solución se incrementa y esto conduce a la formación de hidróxido metálico, de forma que la concentración neta de ión metálico libre en la solución disminuye. Sin embargo, a pesar de que la $[\text{M}^{2+}]$ se halla disminuida, el producto iónico sigue siendo mayor que el de solubilidad, por lo que la precipitación ocurrirá, aunque de una manera más lenta, de modo que la formación de película tendrá lugar⁽³⁾.

Agente complejante. Un agente de este tipo, es aquél que forma un complejo de coordinación con el ión metálico, de forma que se establece lo siguiente:



donde L corresponde al agente complejante (también llamado agente quelante o ligando) y $[\text{ML}]^{2+}$ corresponde al complejo metálico formado.

La concentración del ión metálico libre decrece con el incremento en la concentración del agente complejante; consecuentemente, la velocidad de reacción y por lo tanto la precipitación se reduce, dando lugar a un espesor mayor en la película final⁽³⁾.

Temperatura. La disociación del complejo metálico y de la fuente de iones calcogenuro depende de la temperatura. A altas temperaturas, la disociación es mayor y la concentración de iones metálicos y calcogenuro se incrementan, lo que resulta en velocidades de depósito mayores. El espesor de la película se incrementa o decrece con el incremento de la temperatura del baño dependiendo de las condiciones bajo las cuales las películas son preparadas. Así, a valores bajos de pH, la sobresaturación de los iones metálicos es alta, aún a baja temperatura y se incrementa con el incremento de la temperatura. Lo anterior produce una rápida precipitación y, consecuentemente, se obtienen bajos espesores de las películas⁽³⁾.

Concentración de la fuente de iones calcogenuro. El incremento de la concentración de la fuente de iones calcogenuro produce un incremento en su concentración, obteniéndose una película con mayor espesor. Sin embargo, arriba de una cierta concentración, la velocidad de reacción se vuelve alta y la precipitación también se vuelve importante. Debido a lo anterior, se deposita una menor cantidad de película sobre el substrato, por lo que la película alcanza un espesor menor⁽³⁾.

Substrato. Existen ciertos tipos de materiales semiconductores que solo se pueden depositar sobre cierto tipo de placas o superficies⁽³⁾. Cuando la red y los parámetros de red del material depositado se acoplan a los del substrato, el cambio de energía libre de la nucleación es más pequeño, lo cual facilita este proceso; consecuentemente, se observa una velocidad de depósito y un grosor terminal más altos para estos substratos.

Impurezas. Al desarrollar el depósito de una película de cualquier material se pretende que sea de alta pureza; sin embargo, esto se encuentra limitado debido a las impurezas de los reactivos con los cuales se prepara el baño químico. En algunos casos, se agrega de manera conciente un componente como impureza en el material incorporado en la película, esto se puede llevar a cabo si las impurezas forman compuestos insolubles bajo las mismas condiciones de

depósito (cuando su producto iónico es mayor que su producto de solubilidad). Como ya se trató anteriormente, la impurificación modifica las propiedades de las películas resultantes⁽³⁾.

Hablando particularmente del sulfuro de zinc, muchos han sido los intentos por obtener películas delgadas de buena calidad de este material a partir del método de depósito por baño químico. Por ejemplo, Biswas y colaboradores han reportado el depósito químico de sulfuros de zinc en forma de películas delgadas⁽²³⁾. Este grupo de investigación logró el depósito de sus películas en medios alcalinos usando trietanolamina (TEA) como agente acomplejante, mezclando volúmenes iguales de cloruro de zinc 1 M, TEA 7.4 M, solución de NaOH 7.5 M y adicionando 2 mL de hidracina hidratada (80%) seguida por 10 mL de una solución de tiourea. A 55 °C la velocidad de crecimiento fue alta y el grosor después de 8 horas fue de 0.1 μm . A temperatura ambiente, la velocidad de crecimiento fue baja y el grosor fue de 0.2 μm después de 24 horas. El valor de pH óptimo para las reacciones reportadas fue de 8.

Por otro lado, Nair y colaboradores también han reportado el depósito de películas delgadas de ZnS por el método de depósito por baño químico⁽²⁴⁾. Ellos prepararon soluciones de ZnSO_4 1 M, soluciones buffer de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{OH}$ con pH de 10, solución de trietanolamina al 50% (3.7 M), solución 1 M de tioacetamida y agua deionizada. Prepararon diferentes baños utilizando estas soluciones. Los depósitos fueron realizados a diferentes temperaturas, en un rango de valores que varió desde la temperatura ambiente (≈ 25 °C) hasta los 80 °C y a tiempos de reacción que variaron de 1 a 158 horas. Las películas, de 0.06 μm de espesor presentaron brillo plateado y, progresivamente, cambiaron a bronce, violeta, verdosa, etc., al ir aumentando el grosor hasta 0.22 μm . En algunos casos, los substratos con las películas depositadas fueron introducidas dentro de otro baño de depósito fresco para producir películas más gruesas, de espesores arriba de 0.45 μm . Las películas que este grupo de investigadores obtuvo presentaban

una superficie o apariencia áspera debido a la adsorción de partículas de ZnS precipitadas.

Bayer y colaboradores obtuvieron películas delgadas de ZnS por el método de CBD empleando ZnCl_2 (0.02 M), urea (0.5 M) y tioacetamida (0.3 M)⁽²⁵⁾. Ellos trabajaron a 80 °C, en un rango de pH de 2.0 a 5.0. A partir de sus reacciones, Bayer y colaboradores, obtuvieron películas uniformes de ZnS de hasta 110 nm cuando el depósito tuvo un tiempo de reacción de 2 horas.

Recientemente, Yamaguchi y colaboradores reportaron la síntesis de películas delgadas de ZnS por el método de CBD a partir de acetato de zinc(II) y tioacetamida (TAA) en un medio acuoso⁽²⁶⁾. Ellos hicieron experimentos manejando un volumen final de 30 mL, fijaron la concentración de acetato de zinc a 0.1 M y variaron la concentración de TAA (0.025, 0.1, 0.2 y 0.4 M) en la mezcla final. El experimento también se llevó a cabo fijando la concentración de acetato de zinc y variando la concentración de TAA. El pH de las soluciones fue de alrededor de 6.5. También se variaron la temperatura del baño (de 50 a 90 °C). El tiempo de depósito fue de 120 minutos. Yamaguchi y colaboradores obtuvieron películas con espesores que variaron de 480 nm [$\text{Zn(II)}/\text{TAA} = 0.4 \text{ M}/0.1 \text{ M}$] a 180 nm [$\text{Zn(II)}/\text{TAA} = 0.1 \text{ M}/0.4 \text{ M}$], ellos sugieren que la formación de las películas se lleva a cabo por la acumulación de nanocristales de 4 nm de ZnS, de acuerdo a un mecanismo cluster by cluster.

El análisis de los ejemplos anteriores permite notar que existe una gran variedad de fórmulas o combinaciones susceptibles a ser utilizadas, en el intento de sintetizar películas delgadas de calcogenuros metálicos de buena calidad. A pesar de que cada vez se tiene un mayor conocimiento de la influencia de los parámetros de reacción (pH, concentración, temperatura, etc.) sobre el producto final, el predecir que alguna combinación de parámetros dará o no buenos resultados es todavía difícil.

En el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales hemos desarrollado un nuevo método de depósito por baño químico para la síntesis de

películas delgadas de sulfuro de zinc. El método consiste en llevar a cabo una reacción química controlada mediante la utilización de complejos metálicos con estabilidades apropiadas y una fuente de iones sulfuro adecuada. En el siguiente capítulo detallaremos el trabajo experimental llevado a cabo en el presente trabajo.

PARTE EXPERIMENTAL

Típicamente, el método de depósito por baño químico reportado en la literatura para la síntesis de películas delgadas de sulfuro de zinc consiste en sumergir un substrato en una solución alcalina que contiene la fuente de ión calcogenuro y el ión metálico. Se adiciona también un agente acomplejante para el control de la hidrólisis del ión metálico⁽¹³⁾. En este trabajo se llevó a cabo una reacción química más controlada, partiendo de complejos estables de zinc(II), sintetizados previamente, cuyas constantes de estabilidad determinan la concentración de iones zinc(II) libres durante todo el desarrollo de la reacción. Tiourea en un medio básico libera lentamente iones sulfuro bajo un proceso de hidrólisis alcalina. Los iones zinc(II) liberados reaccionan a una velocidad apropiada con los iones sulfuro. A continuación se presenta la metodología seguida para la síntesis y caracterización de las películas delgadas de sulfuro de zinc, óxido de zinc e hidróxido de zinc.

Materiales

Los reactivos utilizados para llevar a cabo este trabajo se enlistan a continuación:

1. Sulfato de zinc heptahidratado, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, marca J.T. Baker, con una pureza de 99.81 %, utilizado tal y como proviene de fábrica.
2. Perclorato de cobre hexahidratado, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, marca Aldrich, con una pureza de 98 %, utilizado tal y como proviene de fábrica.
3. Etiléndiamina, en, marca Aldrich, con una pureza del 99 %, utilizada tal y como proviene de fábrica.
4. Trietiléntetraamina, trien, marca Sigma, con una pureza del 95 %, utilizada tal y como proviene de fábrica.

5. Tiourea, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, marca Aldrich, con una pureza del 99 %, utilizada tal y como proviene de fábrica.
6. Sulfuro de sodio nona hidratado, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, marca Aldrich, con una pureza de 98 %, utilizado tal y como proviene de fábrica.
7. Hidróxido de sodio, NaOH , marca Merck, con una pureza de 99 %, utilizado tal y como proviene de fábrica.
8. Perclorato de zinc hexahidratado, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, marca Aldrich, utilizado tal y como proviene de fábrica
9. Etanol absoluto, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, marca Merck, grado analítico, con una pureza del 99.8 %, utilizado tal y como proviene de fábrica.
10. Acetona, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, marca Merck, grado analítico, con una pureza del 99.5 %.
11. Películas de polietileno (PE), polietiléntereftalato (PET) y portaobjetos de vidrio, obtenidos comercialmente.

Métodos

El desarrollo experimental de la presente investigación se puede dividir en tres etapas fundamentales: la primera consiste en la síntesis de complejos metálicos con estabilidades apropiadas, esto con el fin de tener un mayor control en la reacción de depósito químico. La segunda etapa consiste en la síntesis de las películas delgadas de calcogenuros de zinc por el método citado. Adicionalmente, algunas de las películas delgadas obtenidas fueron tratadas térmicamente. Finalmente, la tercera etapa consiste en la caracterización de todos los materiales obtenidos por técnicas espectroscópicas, microscópicas y de difracción.

Síntesis de los Complejos Metálicos

Los complejos metálicos se prepararon mediante la adición de un agente acomplejante, etiléndiamina (en) o trietiléntetraamina (trien), a una solución de la sal del ión metálico zinc(II); las reacciones llevadas a cabo fueron las siguientes:



adicionalmente, se llevó a cabo la síntesis de un complejo de cobre(II) con etiléndiamina, de acuerdo a la siguiente reacción:



En todos los casos, el complejo metálico obtenido se purificó mediante la técnica de recristalización. Los detalles particulares de cada síntesis fueron los siguientes.

Síntesis del complejo $[\text{Zn(en)}_3]\text{SO}_4$. Se disolvieron 3.4507 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en 40 mL de agua deionizada y se mezclaron con 2.6 mL de etiléndiamina disueltos en 40 mL de agua deionizada. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente. La mezcla de reacción permaneció en agitación magnética durante 30 minutos con el fin de asegurar que la reacción se completara.

La solución obtenida se concentró mediante evaporación del solvente en baño de agua a 60 °C hasta obtener los primeros cristales (aproximadamente 24 horas). Cuando los primeros cristales aparecieron, la solución fue introducida en un baño de agua-hielo, con el fin de favorecer la cristalización. Los cristales obtenidos fueron filtrados a vacío, lavados con aproximadamente 2 mL de etanol frío y secados a vacío por 3 horas.

Síntesis del complejo $[\text{Zn(trien)}](\text{ClO}_4)_2$. Se disolvieron 1.86180 g de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 25 mL de etanol y se mezclaron con 1.3 mL de trietiléntetraamina disueltos en 10 mL de etanol. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente. La mezcla de reacción permaneció en agitación magnética durante 30 minutos.

La suspensión obtenida se filtró a vacío y el precipitado blanco recuperado se disolvió en 60 mL de agua deionizada. La solución resultante se concentró mediante evaporación del solvente en baño de agua a 40 °C hasta obtener los primeros cristales. Cuando los primeros cristales aparecieron, se

introdujo la solución en un baño de agua-hielo, con el fin de favorecer la cristalización. Los cristales obtenidos fueron filtrados a vacío, lavados con aproximadamente 4 mL de etanol frío, y secados a vacío por 3 horas.

Síntesis del complejo $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$. Se disolvieron 2.26855 g de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 50 mL de etanol y se mezclaron con 0.8 mL de etiléndiamina disueltos en 20 mL de etanol. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente. La mezcla de reacción permaneció en agitación magnética durante 30 minutos.

La suspensión obtenida se filtró a vacío y el precipitado púrpura recuperado fue disuelto en 60 mL de agua deionizada. La solución obtenida se concentró mediante evaporación del solvente en baño de agua a 40 °C por aproximadamente 36 horas, hasta obtener los primeros cristales. Cuando se presentaron los primeros cristales, se duplicó el volumen con etanol, con el fin de favorecer la cristalización. Los cristales obtenidos se filtraron a vacío, se lavaron con aproximadamente 4 mL de etanol y se secaron a vacío por 3 horas.

Síntesis de las Películas Delgadas

La síntesis de las películas delgadas se realizó mediante la técnica de depósito por baño químico haciendo reaccionar soluciones de la fuente de iones zinc(II) y de la fuente de iones sulfuro. Se llevaron a cabo reacciones con diferentes combinaciones de complejos y fuente de iones sulfuro, variando los parámetros de temperatura, tiempo, pH y concentración de reactantes. Se observó, además, que la presencia de un complejo de cobre con etiléndiamina en concentraciones determinadas promovía la formación de películas delgadas de óxido de zinc.

Para llevar a cabo la reacción de síntesis de las películas delgadas se utilizó el sistema que se muestra en la Figura 26, el cual consta de (a) un vaso de precipitados, (b) un baño de agua para el control de la temperatura, (c) un agitador mecánico y (d) los substratos.

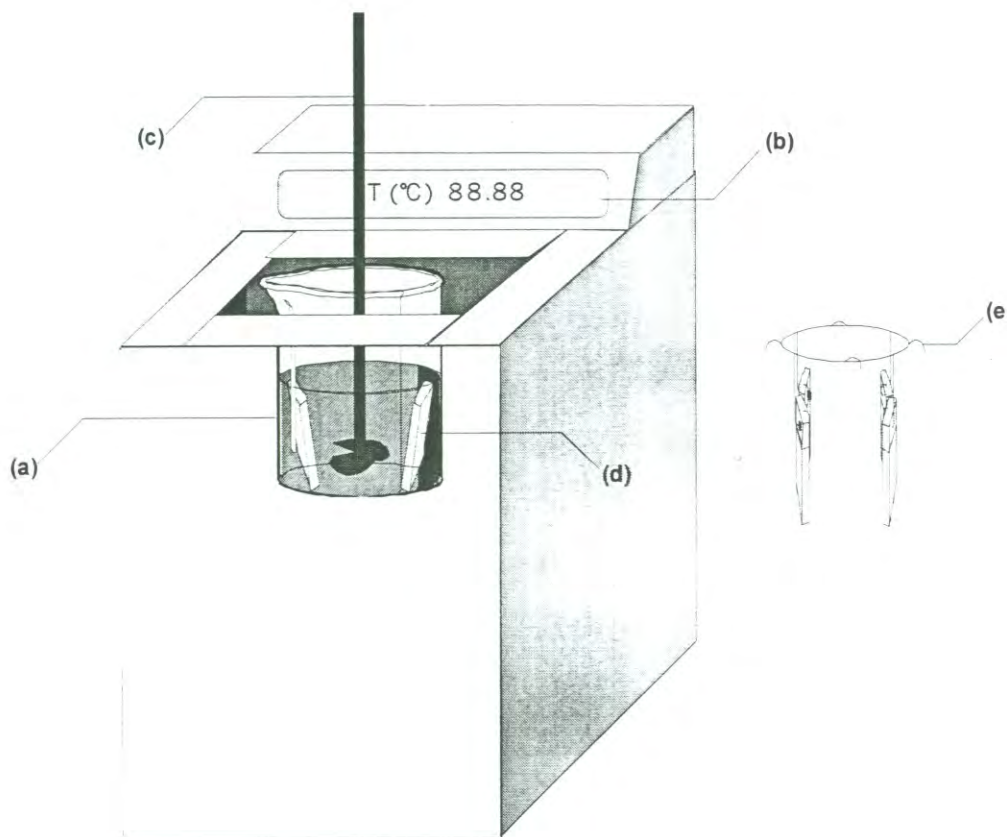


Figura 26. Esquema del sistema de reacción utilizado para llevar a cabo las reacciones de depósito por baño químico.

El procedimiento seguido para obtener las películas delgadas de sulfuro y óxido de zinc(II) fue el siguiente: en un vaso de precipitados se mezclaron cantidades precisas de las soluciones de la fuente de ión calcogenuro y de la fuente de ión metálico seleccionada. Es bien conocido que la tiourea libera los iones sulfuro en condiciones extremas de pH y temperatura, por lo que cuando se utilizó tiourea como fuente de ión sulfuro, se adicionó una solución de hidróxido de sodio. Después, se sumergieron los substratos en la mezcla de reacción: los substratos de vidrio se colocaron en el fondo del vaso, recargados en la pared de éste, mientras que los substratos de plástico (PE y PET) se suspendieron en la solución mediante el dispositivo (e) que también se muestra en la Figura 26.

Es importante mencionar que se controló con sumo cuidado la limpieza del material utilizado. El material se lavó primero con solución jabonosa y agua corriente, después, se colocó en ultrasonido en dos series de 15 minutos, para eliminar residuos de jabón u otros contaminantes y se enjuagó con agua corriente entre cada serie; posteriormente se enjuagó con agua destilada y finalmente se secó en una estufa. El lavado de los substratos fue también conducido con extremo cuidado. Los substratos se lavaron con la espuma de una solución jabonosa, sin tallar; después se enjuagaron con agua corriente y posteriormente se colocaron en ultrasonido por 15 minutos. Después, se enjuagaron los substratos con agua destilada; los substratos de vidrio y polietileno se introdujeron en un vaso de precipitados con acetona y los substratos de polietiléntereftalato se introdujeron en un vaso de precipitados con agua deionizada. Los substratos se colocaron nuevamente en el ultrasonido por 15 minutos. Después de esto, los substratos fueron enjuagados con agua deionizada para finalmente ser secados al aire, protegiéndose del polvo con la ayuda de un vaso de precipitados.

Las soluciones de reactantes se calentaron hasta la temperatura a la cual la reacción había sido planeada antes de ser mezcladas en el vaso de reacción.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros de reacción que mejores resultados arrojaron. Los detalles de las reacciones más importantes llevadas a cabo en este estudio se indican a continuación.

La reacción señalada como reacción 1 en la Tabla 2 se llevó a cabo mezclando en un vaso de precipitados 80 mL de una solución acuosa de tiourea 0.1 M como fuente de iones sulfuro con 250 mL de una solución acuosa del complejo $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ 8 mM como fuente de iones zinc(II). Adicionalmente, se mezclaron 50 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio 4 M. La mezcla de reactantes se dejó reaccionando por un tiempo de 10 horas con agitación constante. Después de este tiempo se depositaron películas delgadas de color blanco sobre los substratos y se obtuvo un polvo que precipitó junto con las películas. Las películas se lavaron con 2 mL de agua deionizada y luego con 1 mL de etanol y se dejaron secando durante un tiempo de 1 hora bajo vacío. El polvo precipitado se filtró, se lavó con 2-5 mL de agua deionizada y luego con 1 mL de etanol y se dejó secando bajo vacío por un tiempo de 4 horas. Cuando el tiempo de reacción se prolongó a 12 horas, las películas depositadas mostraron una mala adherencia al substrato. El pH inicial de esta reacción fue de 12.7 y varió ligeramente durante el desarrollo de la misma. El pH de la reacción, después de 6 horas, fue de 13.4 y después de 12 horas, de 13.5.

La reacción 2 de la Tabla 2 se llevó a cabo usando tiourea como fuente de iones sulfuro y el complejo $[\text{Zn}(\text{trien})](\text{ClO}_4)_2$ como fuente de iones zinc(II). En esta reacción se utilizó una fuente de iones zinc(II) diferente que la de la reacción 1. Básicamente, la diferencia en constantes de estabilidad entre uno y otro complejo ($\log k_f[\text{Zn}(\text{trien})](\text{ClO}_4)_2 = 11.9$, $\log k_f[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4 = 14.11$), conduce a una diferencia en la concentración del ión zinc(II) libre en la solución de reacción. Entre menor es la constante de formación se tiene una mayor concentración de la especie libre Zn^{2+} en el equilibrio, comparado con una solución de un complejo con mayor constante de formación. Por lo tanto, la reacción 2 se llevó

Tabla 2. Condiciones de reacción utilizadas en el depósito por baño químico de las películas delgadas de los compuestos de zinc.

Reacción	Fuente de iones Zn(II), conc. (mM), vol. (mL)	Fuente de iones sulfuro, conc. (M), vol. (mL)	[Cu(en) ₂](ClO ₄) ₂ conc. (mM), vol. (mL)	NaOH Conc. (M), vol. (mL)	Temperatura (°C)	tiempo* (h)	Producto
1	[Zn(en) ₃]SO ₄ , 8, 250	CS(NH ₂) ₂ , 0.1, 80	-----	4, 50	60	10	ZnS
2	[Zn(trien)](ClO ₄) ₂ , 8, 250	CS(NH ₂) ₂ , 0.1, 80	-----	4, 50	60	10	ZnS
3	[Zn(en) ₃]SO ₄ , 8, 250	Na ₂ S, 0.02, 100	-----	-----	20	2	ZnS
4	[Zn(en) ₃]SO ₄ , 8, 250	CS(NH ₂) ₂ , 0.1, 80	-----	1, 40	60	9	Zn(OH) ₂
5	[Zn(en) ₃]SO ₄ , 8, 250	CS(NH ₂) ₂ , 0.1, 100	1, 250	-----	60	6	ZnO

* tiempo óptimo de reacción.

a cabo esperando obtener películas de sulfuro de zinc a una velocidad de reacción mayor que la de la reacción 1.

La reacción 2 se llevó a cabo mezclando en un vaso de precipitados 80 mL de una solución acuosa de tiourea 0.1 M como fuente de iones sulfuro con 250 mL de una solución acuosa del complejo $[Zn(trien)](ClO_4)_2$ 8 mM como fuente de iones zinc(II). Se adicionaron 50 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio 4 M. La mezcla de reactantes se dejó reaccionando por un tiempo de 10 horas con agitación constante. Después de este tiempo se depositaron películas delgadas de color blanco sobre los substratos y se obtuvo un polvo que precipitó junto con las películas. Las películas se lavaron con 2 mL de agua deionizada y se dejaron secando durante un tiempo de 1 hora bajo vacío. El polvo precipitado se filtró, se lavó con 2-5 mL de agua deionizada y se dejó secando bajo vacío por un tiempo de 4 horas. El pH inicial de esta reacción fue de 12.7 y varió ligeramente durante el desarrollo de la misma.

La reacción 3 de la Tabla 2 se llevó a cabo utilizando 250 mL de una solución acuosa de $[Zn(en)_3]SO_4$ 8 mM y 100 mL de una solución acuosa de Na_2S 0.02 M como fuente de iones sulfuro. Por medio de esta reacción se obtuvieron películas delgadas de ZnS. Sin embargo, las películas obtenidas presentaron un grosor muy pequeño, el cual no pudo mejorarse al realizar modificaciones ligeras en las condiciones de reacción.

La reacción 4 de la Tabla 2 se llevó a cabo mezclando en un vaso de precipitados 80 mL de una solución acuosa de tiourea 0.1 M como fuente de iones sulfuro con 250 mL de una solución acuosa del complejo $[Zn(en)_3]SO_4$ 8 mM como fuente de iones zinc(II). Adicionalmente se mezclaron 40 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio 1 M obteniéndose un pH inicial de 11.9. El pH de la reacción permaneció prácticamente sin cambio durante el desarrollo de la misma. La mezcla de reactantes se dejó reaccionando por un tiempo de 9 horas con agitación constante. Por medio de esta reacción se obtuvieron películas delgadas de color blanco, las cuales se lavaron con 2 mL de agua

deionizada y se dejaron secando durante un tiempo de 1 hora bajo vacío. Se encontró que las películas obtenidas fueron $\text{Zn}(\text{OH})_2$ con pequeñas cantidades de S^{2-} como impurezas.

Cuando se llevó a cabo una reacción similar a las reacciones 1 y 4, pero sin adicionar hidróxido de sodio, no se obtuvieron películas apreciables sobre ninguno de los sustratos, pero cuando se adicionó el complejo $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ (reacción 5 de la Tabla 2) se obtuvieron películas color beige; esta reacción se llevó a cabo mezclando 250 mL de una solución acuosa 8 mM del complejo $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4)_2$ con 250 mL de una solución acuosa 1 mM del complejo $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$, adicionando después una solución acuosa de tiourea 0.1 M. Después de 6 horas de reacción se depositaron películas delgadas de color beige sobre los sustratos y se obtuvo una pequeña cantidad de polvo que precipitó junto con las películas. Las películas se lavaron con 2 mL de agua deionizada y se dejaron secando durante un tiempo de 1 hora bajo vacío. El polvo precipitado se filtró, se lavó con 2-5 mL de agua deionizada y se dejó secando bajo vacío por un tiempo de 4 horas. Se encontró que por medio de esta reacción se obtuvieron películas delgadas de óxido de zinc de muy buena calidad.

Tratamiento Térmico de los Materiales Obtenidos

Una película de ZnS depositada sobre vidrio obtenida a partir de la reacción 2, fue tratada térmicamente a 150 °C por 5 horas bajo vacío. El tratamiento térmico se llevó a cabo colocando el material dentro de una estufa con sistema de vacío; purgada previamente con nitrógeno y elevando la temperatura después de hacer vacío dentro de la estufa. El tratamiento térmico se llevó a cabo con el fin de aumentar el grado de cristalinidad del sulfuro de zinc, ya que no se observaron picos de difracción de rayos-X definidos.

De la misma manera, una película de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4, fue tratada térmicamente a una temperatura de 125 °C durante un tiempo de 3 horas, siguiendo el mismo procedimiento anterior.

Caracterización de los Materiales Obtenidos

A partir de las reacciones llevadas a cabo en el presente trabajo, se obtuvieron películas delgadas sobre los sustratos de polietileno, polietiléntereftalato y vidrio; sin embargo, por razones prácticas, la caracterización se llevó a cabo sobre las películas depositadas sobre vidrio. Cuando las películas no presentaron señales de difracción de rayos-X o éstas eran difíciles de asignar, la caracterización por esta técnica se llevó a cabo sobre los polvos que precipitaron junto con las películas, asumiendo que el material depositado sobre los sustratos en forma de película es el mismo que constituye al polvo.

Espectroscopia de absorción óptica. Los espectros de absorción óptica de las películas delgadas se obtuvieron con un espectrofotómetro de ultravioleta-visible marca Perkin-Elmer modelo Lambda 20, usando como referencia una porción de sustrato (PE, PET o vidrio) lavado de la misma manera que aquellos utilizados para la reacción de depósito químico.

Espectroscopia de fluorescencia. Los espectros de fluorescencia fueron obtenidos con un espectrofotómetro de luminiscencia marca Perkin-Elmer modelo LS50B.

Microscopia electrónica de barrido. Las imágenes de microscopia y las composiciones de las películas se obtuvieron usando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5410LV, equipado con un detector de EDS (Espectroscopia de Energía Dispersiva o Dispersada).

Difracción de rayos-X. Los patrones de difracción de rayos-X de los materiales obtenidos, fueron colectados con la ayuda de un difractómetro de rayos-X de polvos marca Rigaku Geirgerflex, equipado con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito.

A continuación analizaremos los resultados obtenidos a partir de nuestros estudios.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el capítulo anterior se revisó la metodología seguida para la obtención de películas delgadas de sulfuro y óxido de zinc. A continuación analizaremos los resultados obtenidos a partir de las mediciones espectroscópicas, microscópicas y de difracción de rayos-X, realizadas durante nuestros estudios.

Como se indica en la Tabla 2, la reacción 1 se llevó a cabo haciendo reaccionar una solución acuosa del complejo $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ con una solución acuosa de tiourea, en presencia de hidróxido de sodio para promover la hidrólisis alcalina de la tiourea. El pH inicial de esta reacción fue de 12.7, el cual varió ligeramente durante el transcurso de la reacción, obteniéndose un pH de 13.4 después de 6 horas de reacción y un pH de 13.5 después de 12 horas.

A partir de los parámetros de reacción manejados en la reacción 1, se obtuvo una película delgada blanca, de apariencia homogénea, bien adherida al sustrato (película 1). Además, durante la reacción 1 se logró recuperar una cantidad muy pequeña de polvo blanco. Por otra parte, el tiempo óptimo de reacción observado para el depósito de las películas delgadas a partir de las condiciones citadas fue de 10 horas. Después de este tiempo, se observó que las películas se empezaron a despegar de los sustratos y las películas depositadas durante un tiempo menor se observaron más delgadas que las de 10 horas.

La Figura 27 muestra la imagen de microscopia electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio obtenida a partir de la reacción 1. En esta imagen podemos observar que la superficie de la película es bastante uniforme y está constituida por partículas muy pequeñas, con tamaños menores que $1\ \mu\text{m}$. El análisis elemental de la película, obtenido por EDS, indicó una relación porcentual Zn:S de aproximadamente 2.2:1.0. Esta relación es muy cercana a la de ZnS (proporción Zn:S = 2.0:1.0).

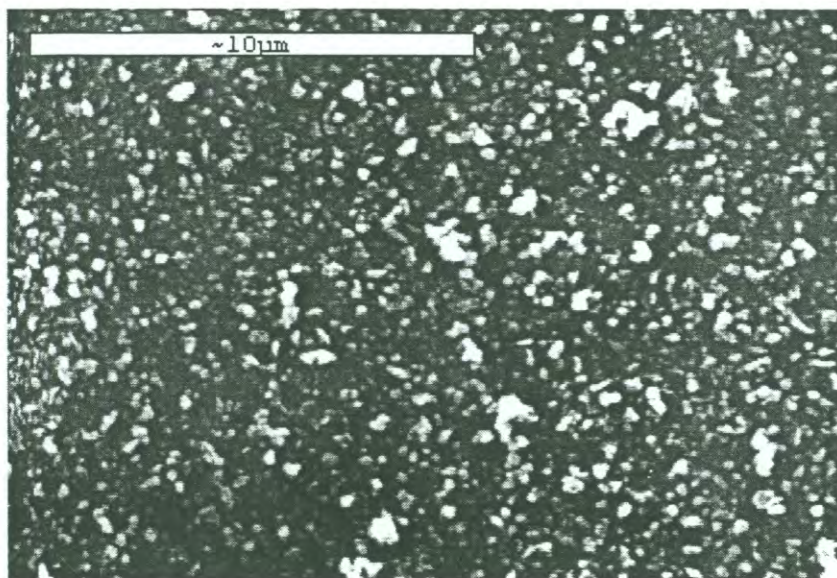


Figura 27. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 1.

Al realizar estudios de difracción de rayos-X sobre las películas obtenidas a partir de la reacción 1 no se observaron picos de difracción definidos. Se llevó a cabo un tratamiento térmico a estas películas, como se indica en la parte experimental, con el fin de aumentar el grado de cristalinidad. Sin embargo, después del tratamiento térmico se obtuvieron los mismos resultados, por lo que los estudios de difracción de rayos-X se llevaron a cabo sobre el polvo precipitado durante la reacción 1. En la Figura 28 se presenta el patrón de difracción de rayos-X del polvo obtenido a partir de la reacción 1 y se compara con el patrón de difracción de rayos-X de ZnS, *sphalerite syn* (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 5-566). Se puede observar que los picos de difracción son muy amplios y que los máximos de los picos se encuentran ligeramente desplazados respecto a las posiciones de los picos correspondientes reportados para ZnS (*sphalerite*). Es obvio, sin embargo, que el producto de la reacción 1 es ZnS con una baja cristalinidad. El desplazamiento de los picos a mayor ángulo puede ser atribuido, probablemente, a la presencia de impurezas en la red de ZnS. Podemos concluir que a partir de los parámetros de reacción manejados en la reacción 1 se obtienen películas delgadas formadas por sulfuro de zinc en su mayor parte, probablemente con pequeñas impurezas dentro de la red.

La Figura 29 muestra el espectro de fluorescencia de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 1, cuando se excitó con luz de longitud de onda de 365 nm. En este espectro se observan dos picos de emisión, uno aproximadamente a 450 nm y otro a 485 nm. La longitud de onda del máximo de emisión a aproximadamente 450 nm se encuentra dentro de los valores reportados para el polvo de ZnS (440 nm para la forma hexagonal y 460 nm para la forma cúbica)⁽²⁷⁾. Sin embargo, la longitud de onda del pico adicional a 485 nm es más grande que los valores reportados. Los resultados anteriores confirman que las propiedades de emisión de un material están fuertemente

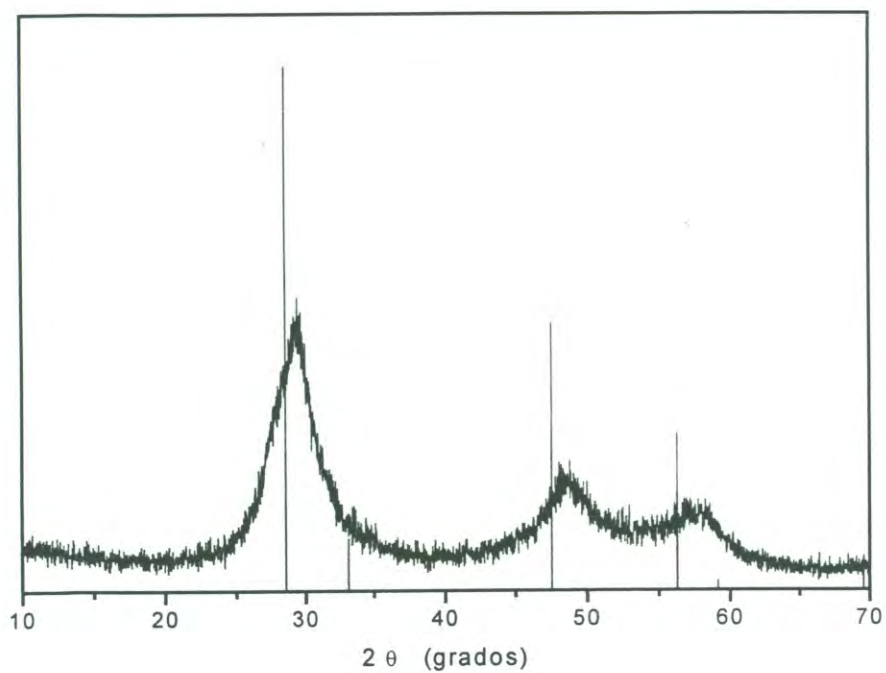


Figura 28. Patrón de difracción de rayos-X del polvo precipitado junto con las películas depositadas a partir de la reacción 1. Las líneas verticales indican el patrón de difracción de ZnS, *sphalerite syn* (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 5-566).

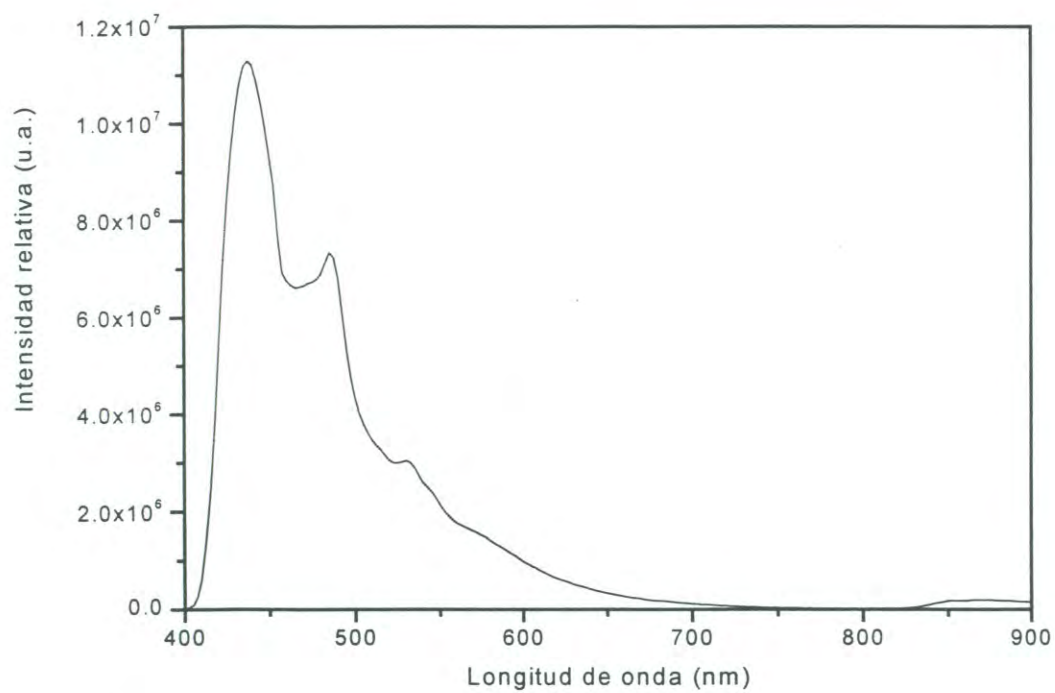


Figura 29. Espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 1.

influenciadas por sus características estructurales y composición y, por lo tanto, dependen del método de síntesis empleado para obtener el material.

La Figura 30 muestra los espectros de absorción electrónica de las películas depositadas sobre vidrio a partir de la reacción 1. En esta figura se puede observar que la transmitancia disminuye paulatinamente con la disminución de la longitud de onda en la región visible. Adicionalmente, se puede observar que en casi toda la región ultravioleta-visible, la película con 10 horas de depósito químico fue la que presentó una menor transmitancia, indicando una mayor absorción de luz; este resultado nos sugiere que el tiempo óptimo de depósito para las condiciones manejadas en la reacción 1 es de 10 horas. El resultado anterior concuerda con la apariencia física observada en las muestras, ya que la película de 8 horas resultó ser aparentemente más delgada que la de 10 horas y la de 12 horas mostró tendencia a desprenderse del sustrato.

La reacción 2 se llevó a cabo haciendo reaccionar una solución acuosa del complejo $[Zn(\text{trien})](\text{ClO}_4)_2$ como fuente de iones zinc(II) con una solución acuosa de tiourea como fuente de ión sulfuro, utilizándose hidróxido de sodio como agente alcalinizante. El pH inicial de esta reacción fue de 12.7 y varió ligeramente durante el desarrollo de la reacción.

A partir de los parámetros de reacción manejados en la reacción 2, se obtuvo una película delgada blanca y de apariencia homogénea (película 2). Durante el desarrollo de esta reacción precipitó una cantidad muy pequeña de polvo blanco, el cual se recuperó por filtración. El tiempo óptimo de reacción observado para el depósito de las películas delgadas a partir de esta reacción fue de 10 horas.

La Figura 31 muestra la imagen de microscopia electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio obtenida a partir de la reacción 2. En esta imagen se observa una gran cantidad de grietas de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ de ancho. Posiblemente crecieron colonias de cúmulos separadas unas

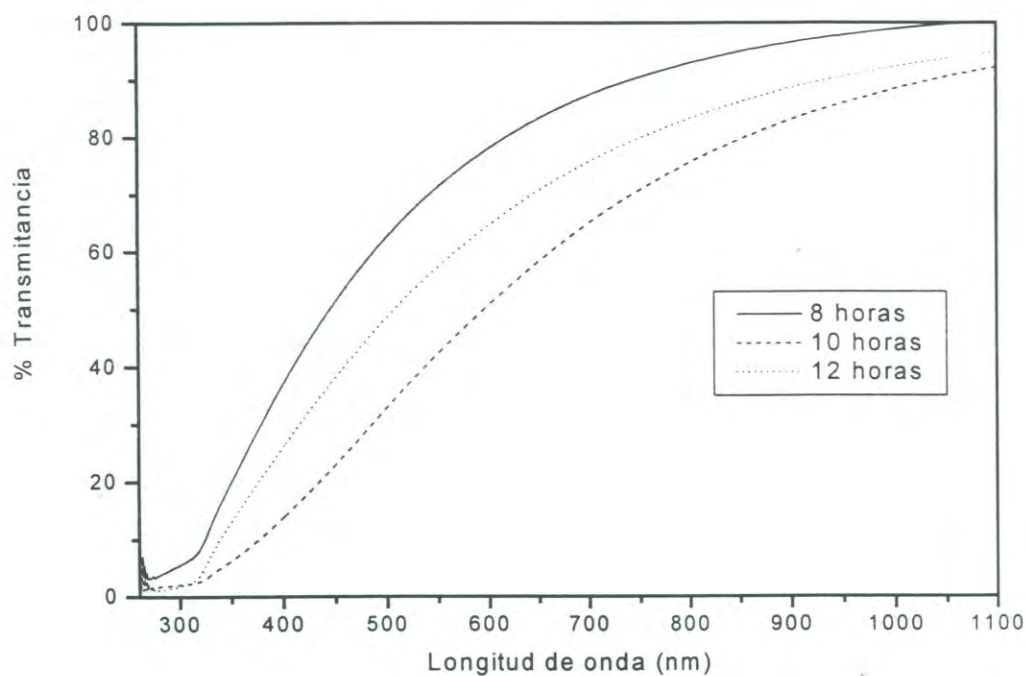


Figura 30. Espectros de absorción óptica de las películas delgadas depositadas sobre vidrio a partir de la reacción 1 para diferentes tiempos de depósito.

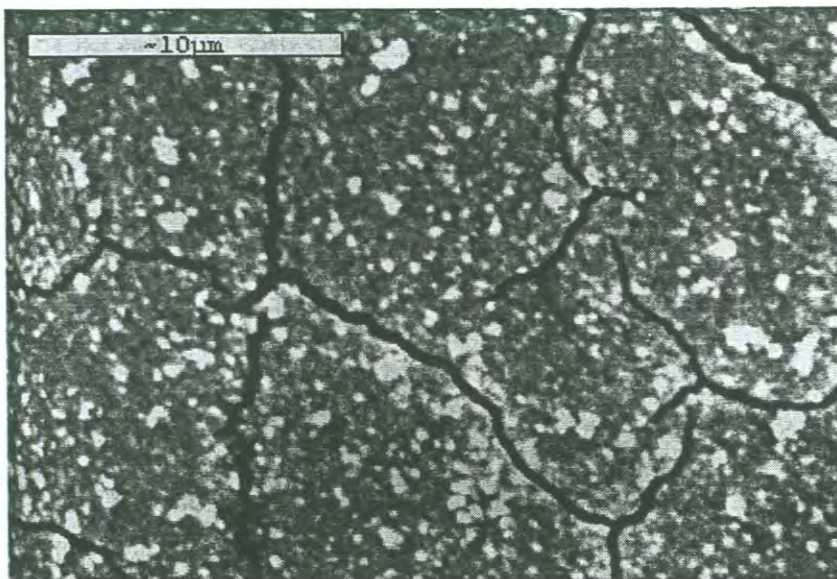


Figura 31. Imagen de microscopía electrónica de barrido para una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 2.

de otras o también puede ser que estas grietas se hayan formado por tensión de la película. Por lo tanto, la película 1 obtenida a partir del complejo $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ tuvo una mayor homogeneidad que la película 2 obtenida a partir del complejo $[\text{Zn}(\text{trien})](\text{ClO}_4)_2$. Adicionalmente, la película 1 mostró una mejor adhesión al sustrato de vidrio que la película 2. El análisis elemental de la película 2, obtenido por microscopía electrónica, indicó una relación porcentual Zn:S de aproximadamente 2.0:1.0, muy cercano al encontrado en ZnS, indicando que a partir de la reacción 2 también se formaron películas de ZnS, igual que en la reacción 1. Sin embargo, las imágenes de microscopía electrónica de barrido mostraron que la película obtenida a partir de la reacción 1 tuvo una mayor homogeneidad y adhesión. Esta diferencia en la calidad de las películas se atribuye a la diferencia de las estabilidades de los complejos metálicos empleados como materiales de partida. La constante de formación del complejo $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ usado en la reacción 1 ($\log k_f = 14.11$) es significativamente más grande que el valor de $[\text{Zn}(\text{trien})](\text{ClO}_4)_2$ usado en la reacción 2 ($\log k_f = 11.9$). Por lo tanto, la concentración del ión metálico libre en la reacción 1 es significativamente más baja que en la reacción 2 y, consecuentemente, la velocidad de la reacción 1 es mucho más baja que la de la reacción 2. Esta diferencia en la velocidad de reacción puede causar la diferencia en la morfología de las películas obtenidas. La estabilidad del complejo $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ usado en la reacción 1 se encuentra en un rango apropiado para la formación de películas homogéneas y muy bien adheridas.

La Figura 32 muestra el espectro de fluorescencia de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 2, obtenido al excitar con luz de 365 nm. Podemos apreciar la presencia de los picos de emisión aproximadamente a 485 nm y a 450 nm, los que también fueron observados para la película delgada de ZnS obtenida a partir de la reacción 1.

La Figura 33 muestra los espectros de absorción electrónica de películas depositadas sobre vidrio a partir de la reacción 2 a varios tiempos de reacción.

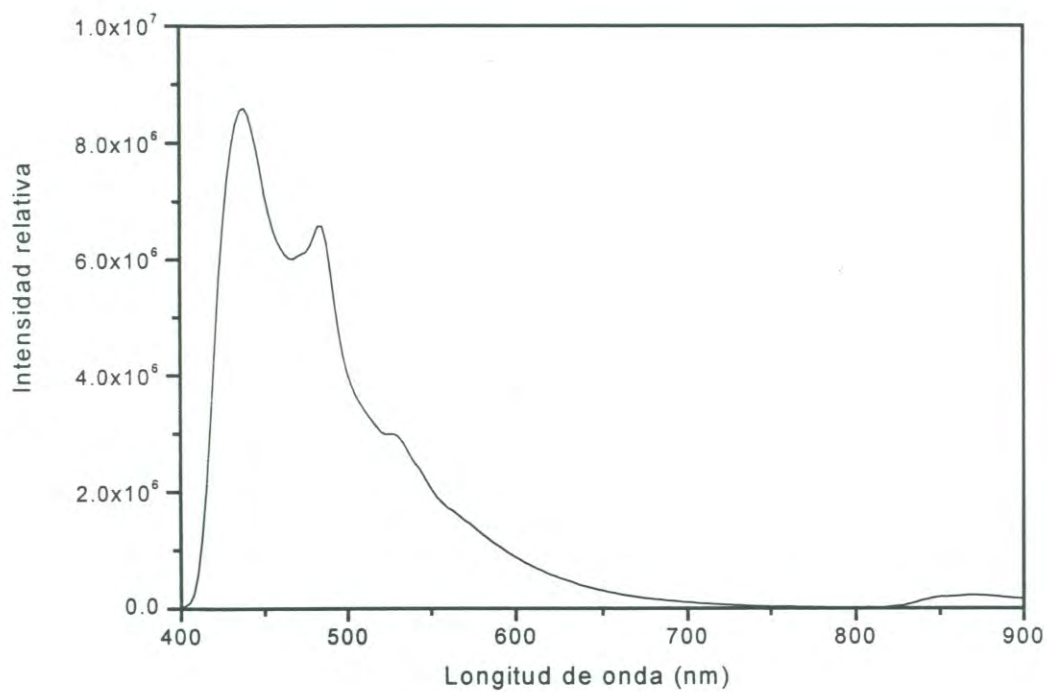


Figura 32. Espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 2.

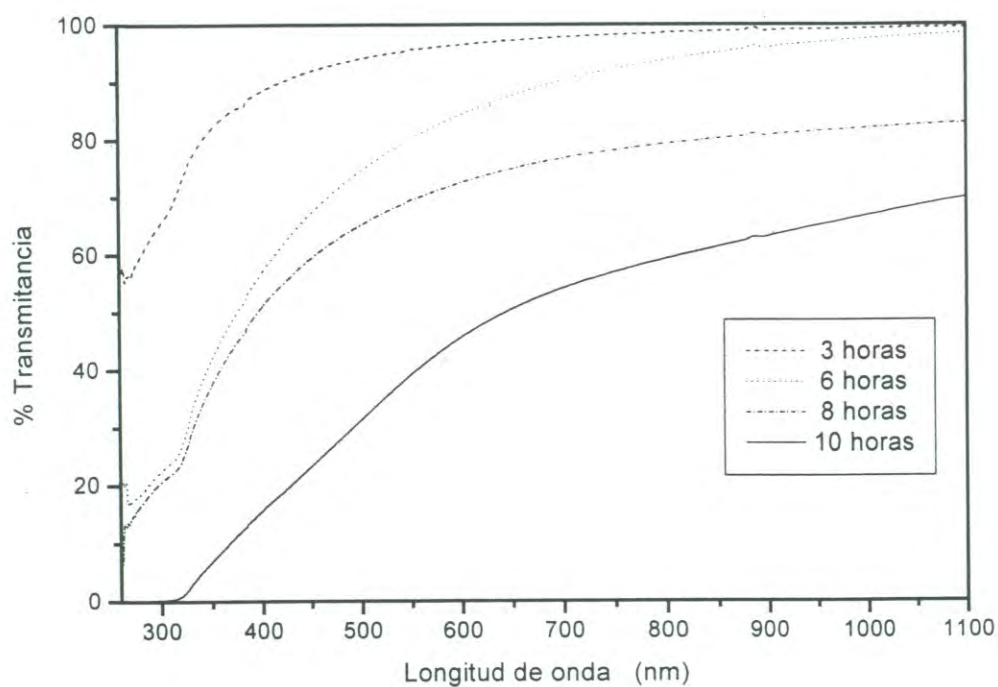


Figura 33. Espectros de absorción óptica de las películas depositadas sobre vidrio a partir de la reacción 2 para diferentes tiempos de depósito.

En esta figura podemos observar que la transmitancia disminuye paulatinamente al ir disminuyendo la longitud de onda en la región visible y cae repentinamente en la región del ultravioleta. Podemos observar, además, que, en toda la región ultravioleta-visible, la película con 10 horas de depósito químico fue la que presentó una menor transmitancia, indicando una mayor absorción de luz; este resultado sugiere que el tiempo óptimo de depósito para las condiciones manejadas en la reacción 2 es de 10 horas.

La reacción 3 se llevó a cabo haciendo reaccionar una solución acuosa del complejo $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ como fuente de iones zinc(II) con una solución acuosa de sulfuro de sodio como fuente de iones sulfuro.

A partir de los parámetros de reacción indicados en la Tabla 2 para la reacción 3, se obtuvieron películas muy delgadas de color blanco y en la superficie del vidrio se pudieron observar partes no cubiertas con película. Adicionalmente, durante la reacción 3 se logró recuperar un polvo muy fino de color blanco. El tiempo óptimo de reacción para el depósito de las películas delgadas, a partir de las condiciones citadas fue de 2 horas (película 3).

La Figura 34 muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio obtenida a partir de la reacción 3. Se puede notar que la película no es homogénea, observándose una superficie totalmente agrietada. El análisis elemental de la película obtenido por microscopía electrónica, indicó una relación porcentual Zn:S de 2.2:1.0.

En la Figura 35 se presenta el patrón de difracción de rayos-X del polvo precipitado durante el depósito de las películas a partir de la reacción 3 y se compara con el patrón de difracción de rayos-X de ZnS, *sphalerite syn* (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 5-566). En esta figura se puede observar que todas las señales presentes en el patrón de difracción de la muestra coinciden con el de ZnS. De los resultados anteriores se puede concluir que a partir de los parámetros de reacción manejados en la reacción 3 se obtienen películas delgadas formadas por sulfuro de zinc.

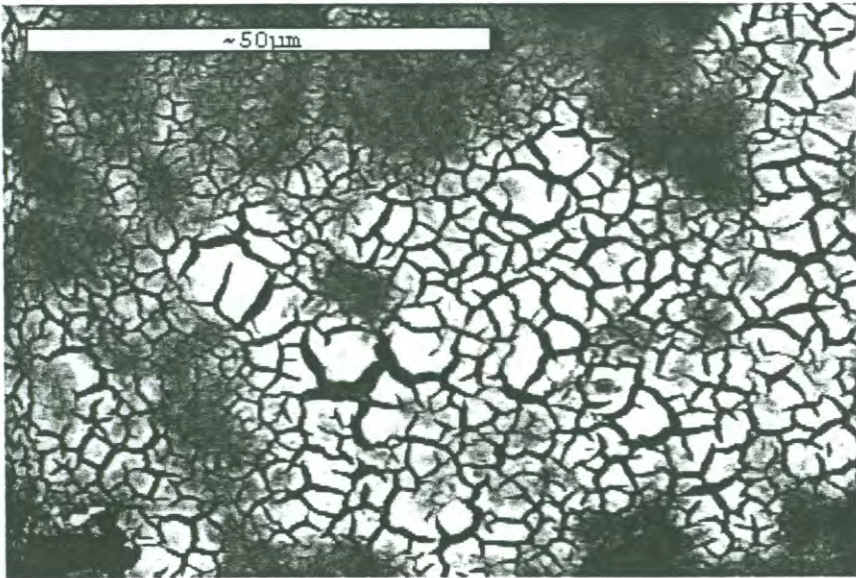


Figura 34. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 3.

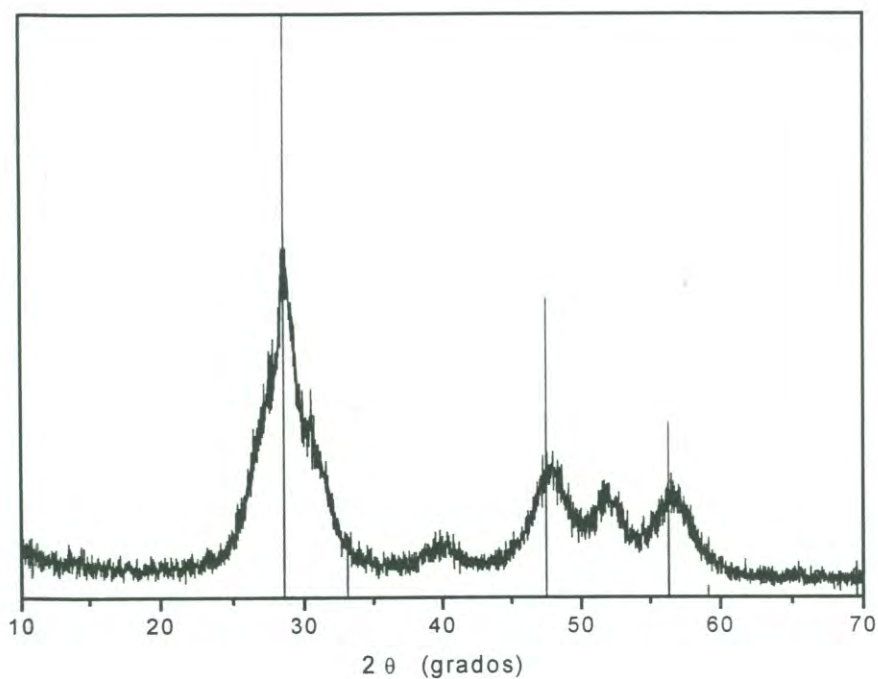


Figura 35. Patrón de difracción de rayos-X del polvo precipitado junto con las películas depositadas a partir de la reacción 3. Las líneas verticales muestran el patrón de difracción de ZnS, *sphalerite syn* (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 5-566).

La Figura 36 muestra el espectro de fluorescencia de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 3, obtenido al excitar con luz de 365 nm. En este espectro se puede observar la presencia de dos picos de emisión, uno a aproximadamente 450 nm y el otro a 485 nm, a las mismas longitudes de onda que los encontrados para las películas sintetizadas a partir de las reacciones 1 y 2.

La Figura 37 muestra los espectros de absorción electrónica de algunas películas depositadas sobre vidrio a varios tiempos de depósito a partir de la reacción 3. La gráfica exhibe una transmitancia casi constante en la región ultravioleta-visible (% T ~ 30 - 40). La película con 2 horas de depósito es la que presenta menor transmitancia en toda la región ultravioleta-visible, sugiriendo un mayor espesor respecto a las otras. Sin embargo, de acuerdo a la morfología revelada por microscopia electrónica de barrido, es probable que esta película presente una alta dispersión de luz.

Los resultados anteriores indican que a partir de la reacción 3 se obtuvieron películas delgadas de ZnS, al igual que en las reacciones 1 y 2. Sin embargo, las películas obtenidas a partir de la reacción 3 resultaron ser demasiado delgadas y poco homogéneas. El sulfuro de sodio constituye una fuente directa de iones sulfuro, por lo que la reacción procede muy rápidamente; en consecuencia, se favorece la precipitación homogénea obteniéndose películas de mala calidad. La elección de una fuente de iones sulfuro apropiada es un factor determinante para obtener películas delgadas de ZnS de buena calidad.

La reacción 4 se llevó a cabo haciendo reaccionar una solución acuosa de un complejo de $[Zn(en)_3]SO_4$ como fuente de iones zinc(II) con una solución acuosa de tiourea en medio básico como fuente de iones sulfuro. Como se puede observar en la Tabla 2, la reacción 4 se llevó a cabo con parámetros de reacción muy similares a los de la reacción 1, excepto que en la reacción 4 el pH

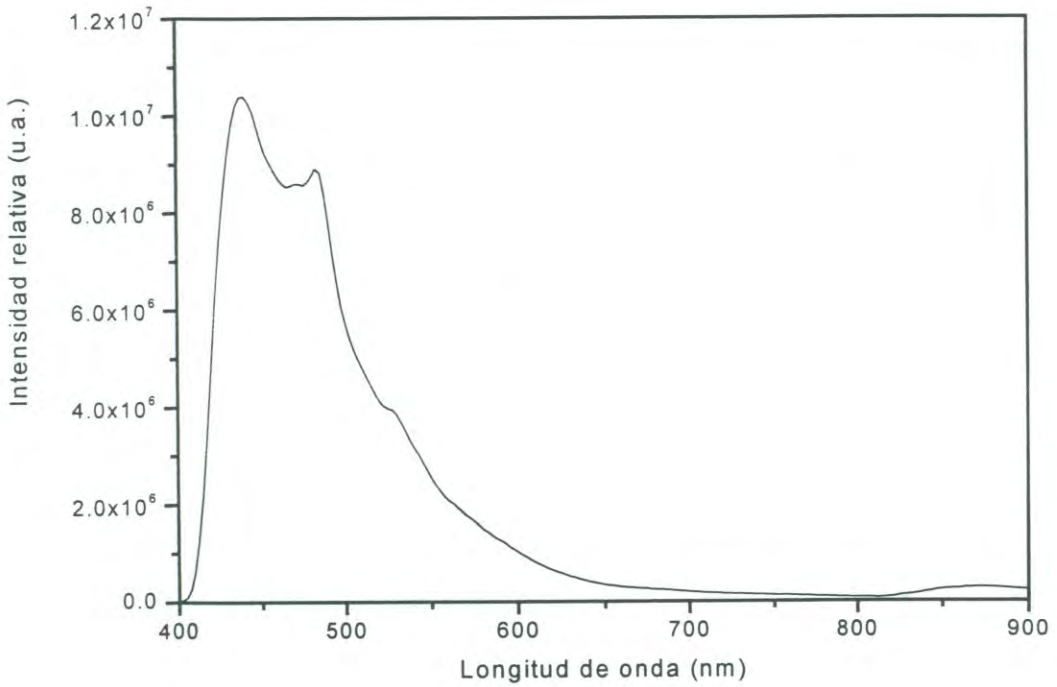


Figura 36. Espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 3.

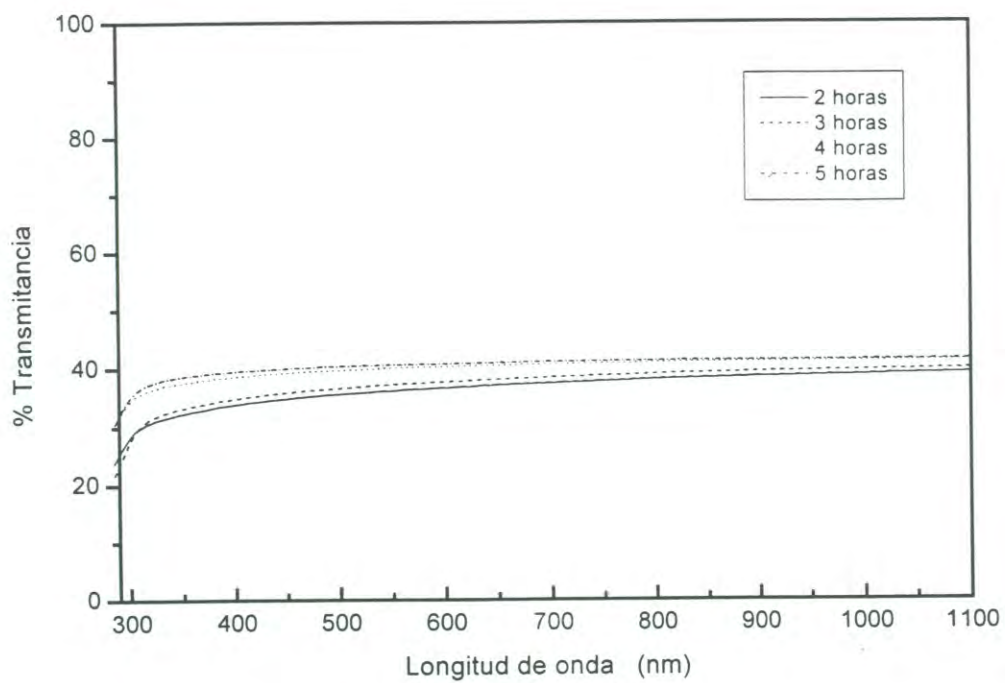


Figura 37. Espectros de absorción óptica de las películas delgadas depositadas sobre vidrio a partir de la reacción 3 para diferentes tiempos de depósito.

inicial fue más bajo (11.9). El pH de la solución reaccionante permaneció prácticamente constante durante la reacción.

A partir de los parámetros de reacción manejados en la reacción 4, se obtuvieron películas delgadas blancas y de apariencia homogénea. Además, durante la reacción 4 se logró recuperar una pequeña cantidad de polvo blanco.

La Figura 38 muestra la imagen de microscopia electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio obtenida a partir de la reacción 4; en esta imagen se puede observar que la película es homogénea, policristalina, formada por cristales de caras bien definidas sobre la superficie de la misma. El análisis elemental de la película, obtenido por EDS, indicó una relación porcentual Zn:S de aproximadamente 32:1, de ahí se infiere que las películas delgadas obtenidas a partir de la reacción 4 no están formadas por ZnS y que el azufre se encuentra presente como impureza en las películas.

En la Figura 39 se presenta el patrón de difracción de rayos-X de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4 y se compara con el patrón de difracción de rayos-X de Zn(OH)_2 , *wuelfingite* (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 38-385). Se puede observar que todas las señales presentes en el patrón de difracción de la muestra coinciden con el del patrón de Zn(OH)_2 . Los picos agudos observados en el difractograma de rayos-X son compatibles con la imagen de microscopia electrónica de barrido mostrada en la Figura 38, en la cual se observa la formación de cristales finos de caras bien definidas. Los resultados anteriores indican que el principal producto de la reacción 4 es Zn(OH)_2 , con una pequeña cantidad de impurezas de ZnS.

Las observaciones anteriores sugieren que tiourea se descompone a pH de 12.7 de tal forma que, en la reacción 1, predomina la formación de sulfuro sobre la formación del hidróxido. A un pH menor, como en la reacción 4 (pH = 11.9), la descomposición de tiourea es demasiado lenta y la formación de hidróxido predomina sobre la formación de sulfuro.

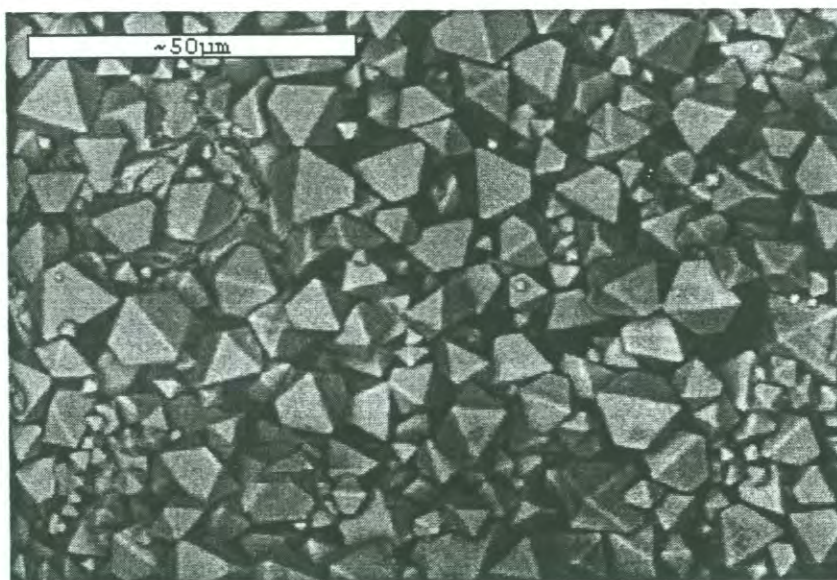


Figura 38. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4.

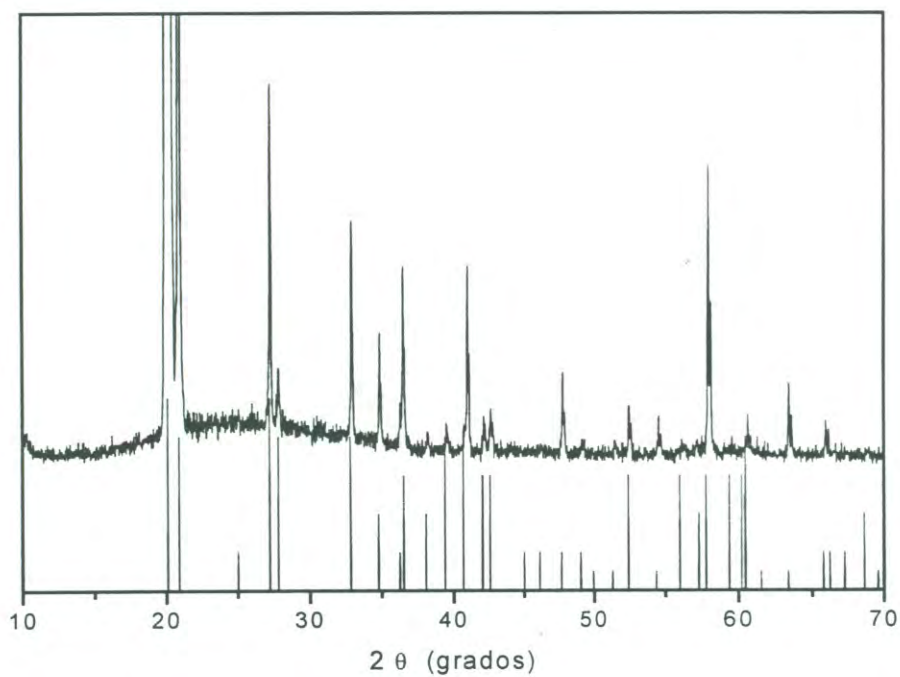


Figura 39. Patrón de difracción de rayos-X de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4. Las líneas verticales indican el patrón de difracción de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, *wuelfingite* (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 38-385).

Cuando la película fue tratada térmicamente a 125 °C por tres horas, su patrón de difracción de rayos-X cambió drásticamente. En la Figura 40 se presenta el patrón de difracción de rayos-X de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4 tratada térmicamente y se compara con el patrón de rayos-X de ZnO, *zincite syn*, (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 36-1451). Se puede observar que las señales presentes en el patrón de difracción ZnO coinciden con el patrón de difracción de la muestra. Concluimos a partir de estos estudios que la película delgada de Zn(OH)₂ cambia a ZnO después de ser tratada térmicamente a relativamente bajas temperaturas.

La Figura 41 muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4, antes y después de ser tratada térmicamente. En estas imágenes se puede apreciar que el cambio en la estructura de la película (de Zn(OH)₂ a ZnO) promueve también un cambio en la morfología; se puede notar que los grandes cristales sobre la superficie de la película no son observados después del tratamiento térmico, convirtiéndose en cristales más pequeños. El análisis elemental de la película tratada térmicamente, obtenido por microscopía electrónica, indicó una relación porcentual Zn:S de 32:1, de donde se concluye que el azufre permanece como impureza en la película de ZnO obtenida después del tratamiento térmico.

En trabajos previos se ha reportado que el ZnO es capaz de producir luminiscencia roja y verde, es decir, luminiscencia con máximos de emisión a 577 nm y 540 nm, respectivamente. Además, se ha encontrado que impurificando al ZnO con tungsteno se produce un intenso pico a 476 nm⁽²⁸⁾. La emisión depende significativamente de las impurezas que pueden estar involucrándose en el material. La Figura 42 muestra el espectro de fluorescencia de la película de ZnO obtenida por tratamiento térmico de la película 4. La película exhibe un pico de emisión alrededor de los 420 nm cuando es excitada con luz de 270 nm.

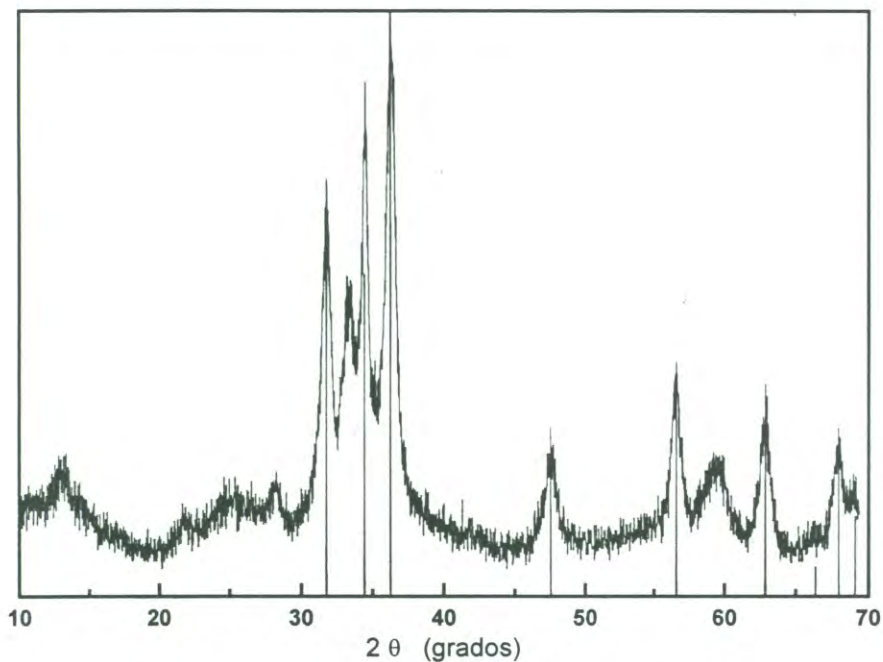


Figura 40. Patrón de difracción de rayos-X de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4, después de ser tratada térmicamente. Las líneas verticales muestran el patrón de difracción de ZnO, *zincite syn* (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 36-1451).

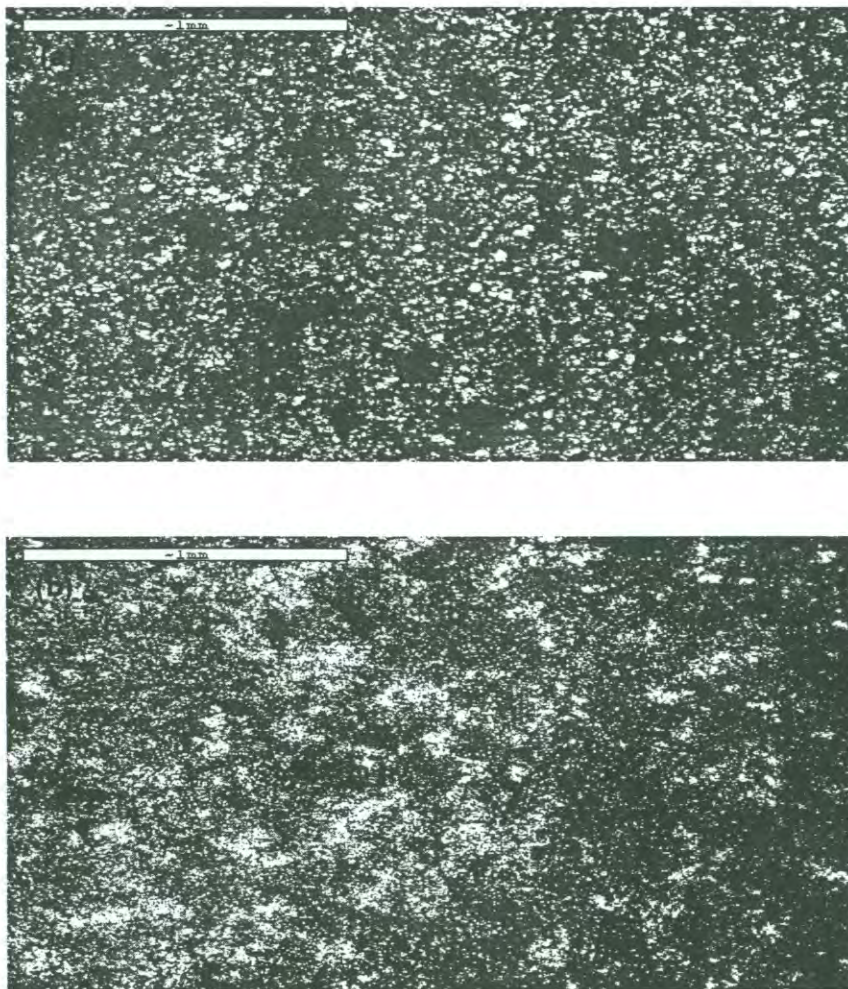


Figura 41. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4. (a) Tal como se sintetizó y (b) después de haber sido tratada térmicamente.

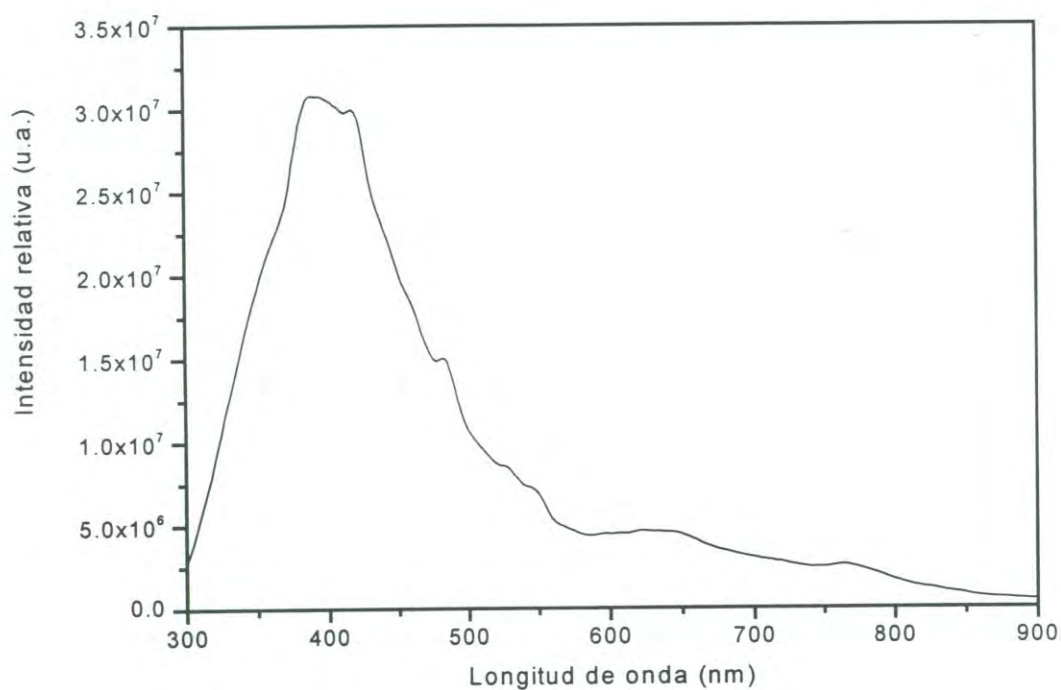


Figura 42. Espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$) de una película delgada depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4, después de haber sido tratada térmicamente.

La Figura 43 muestra el espectro de absorción de la película delgada depositada sobre vidrio tratada térmicamente. La película exhibe una transmitancia de aproximadamente 60 % en toda la región ultravioleta-visible.

Cuando no se adicionó NaOH a la mezcla de $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ y tiourea (pH inicial = 9.7), no se formó película sobre ninguno de los sustratos, a diferencia de la reacción 1. Sin embargo, cuando se adicionó una solución acuosa del complejo $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ a la mezcla de reacción del complejo de zinc y tiourea (reacción 5 en la Tabla 2), se depositaron películas delgadas color beige sobre los sustratos. Además, durante la reacción 5 se logró recuperar una cantidad muy pequeña de polvo beige. El tiempo óptimo de reacción para el depósito de las películas delgadas a partir de las condiciones citadas, fue de 6 horas (película 5). El pH inicial de la solución de reacción fue de 9.3 y prácticamente no varió durante la reacción.

La Figura 44 muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido de una película delgada depositada sobre vidrio obtenida a partir de la reacción 5. Se puede apreciar en estas micrografías que la película es homogénea y que está constituida por microcristales en forma de agujas agudas, bien definidas, con un tamaño bastante uniforme, arreglados de manera muy peculiar. El análisis elemental de la película, obtenido por EDS, indicó la presencia de zinc principalmente. El contenido de azufre fue menor de 1 %, por lo que el azufre se encuentra presente como un contaminante en la película de ZnO. Aunque no se detectó la presencia de cobre por microscopía electrónica de barrido, la coloración beige de la película sugiere que podrían existir trazas de cobre incluidas en el material.

En la Figura 45 se presenta el patrón de difracción de rayos-X de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 5 y se compara con el patrón de difracción de rayos-X de ZnO, *zincite zyn* (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 36-1451). Se puede observar que todas las señales presentes en el patrón de difracción de la muestra coinciden con la referencia de

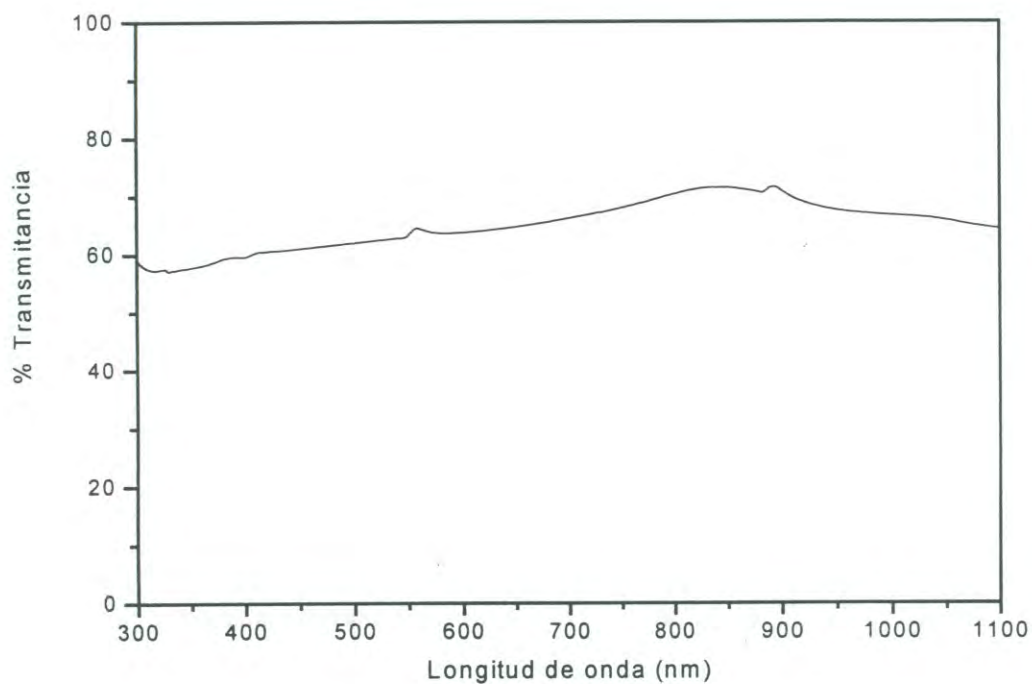


Figura 43. Espectro de absorción óptica para una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 4, después de haber sido tratada térmicamente.

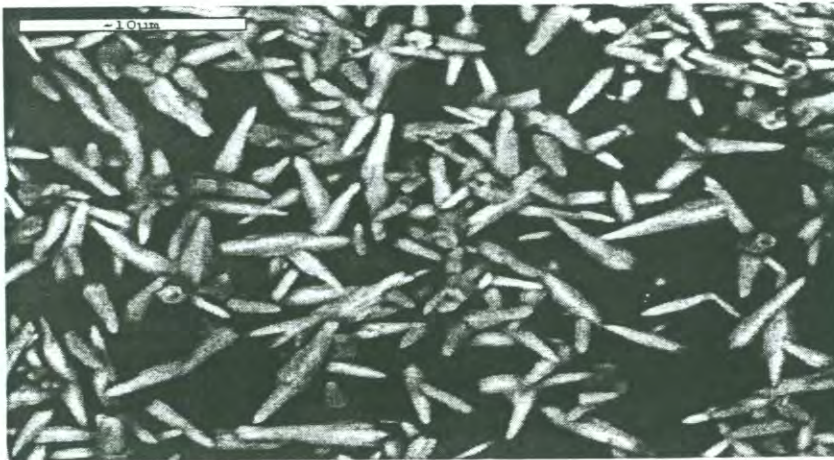
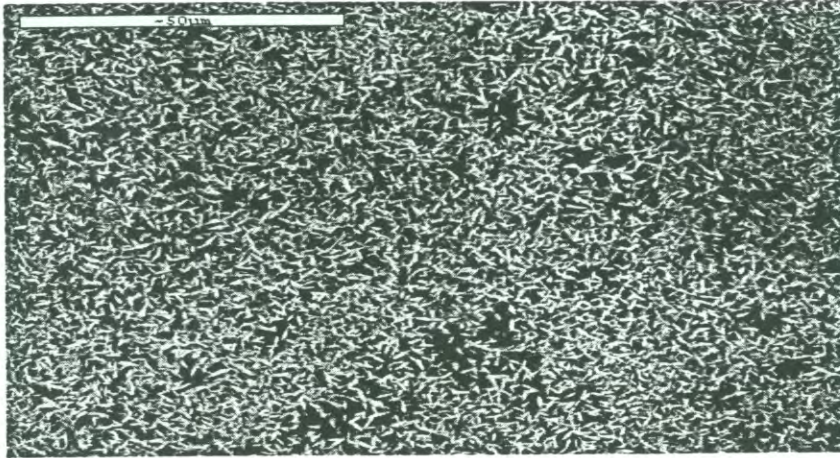


Figura 44. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 5.

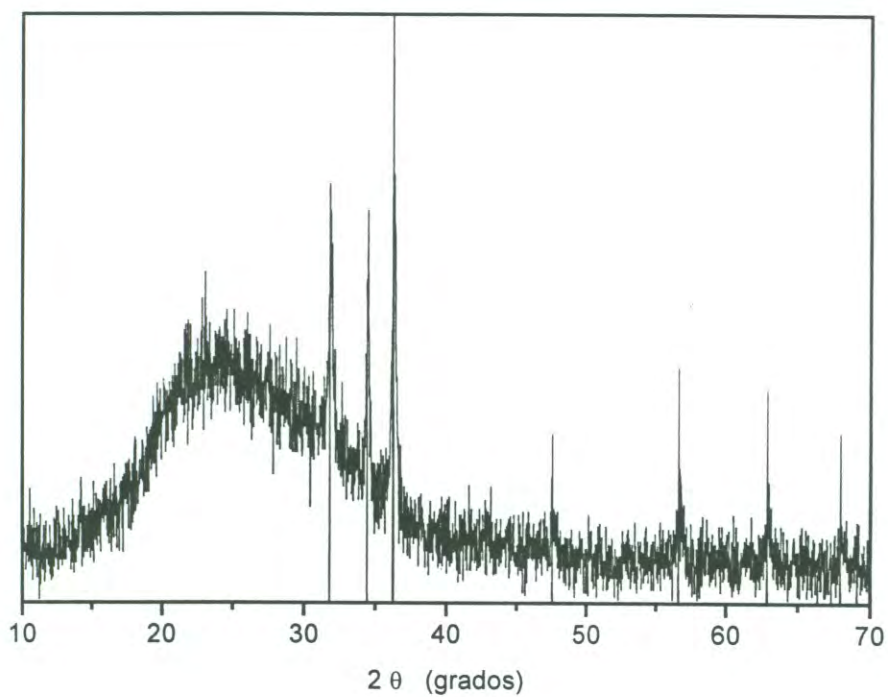


Figura 45. Patrón de difracción de rayos-X de una película delgada deposita sobre vidrio a partir de la reacción 5. Las líneas verticales indican el patrón de difracción de ZnO, *zincite zyn* (obtenido de la base de datos JCPDS, No. 36-1451).

ZnO. Por lo tanto, el complejo de cobre promueve la reacción del complejo de zinc pero a diferencia de las reacciones anteriormente señaladas, el producto de reacción es una película de ZnO.

Por otra parte, cuando se llevó a cabo la reacción 5 pero sin emplear la solución de tiourea, se formaron películas delgadas con características microscópicas similares a las obtenidas a partir de la reacción 5. Sin embargo, en la ausencia de tiourea, las películas depositadas fueron menos uniformes. Probablemente, las películas de ZnO se depositan por descomposición térmica o por disociación del complejo $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ y el complejo de cobre funciona como un agente catalítico de la reacción. Tiourea también podría estar actuando como un catalizador de la reacción, ayudando a la formación de películas más uniformes, aunque en menor grado que el complejo de cobre.

La Figura 46 nos muestra los espectros de absorción electrónica de las películas depositadas sobre vidrio a varios tiempos de reacción a partir de la reacción 5. En esta figura se puede observar que la película de ZnO de 6 horas de depósito presenta una menor transmitancia óptica (de aproximadamente 15 %) casi constante en toda la región ultravioleta-visible.

La Figura 47 muestra el espectro de fluorescencia de la película 5. La película exhibe un pico de emisión alrededor de los 420 nm cuando es excitada con luz de 270 nm, el cual también fue observado para la película delgada de ZnO obtenida al tratar térmicamente la película 4.

Cuando se llevó a cabo la reacción 5 cambiando el complejo $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$ por 250 mL de solución acuosa del complejo $[\text{Cu}(\text{cyclam})](\text{ClO}_4)_2$ 1 mM, no se obtuvo película y la solución de reacción aparentemente no sufrió cambio. Lo mismo sucedió cuando se emplearon 250 mL de solución acuosa de $[\text{Cu}(\text{trien})](\text{ClO}_4)_2$ 1 mM, en lugar del complejo $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_2$.

A partir de las reacciones llevadas a cabo en este trabajo, se lograron obtener películas delgadas de muy buena calidad de sulfuro de zinc, hidróxido

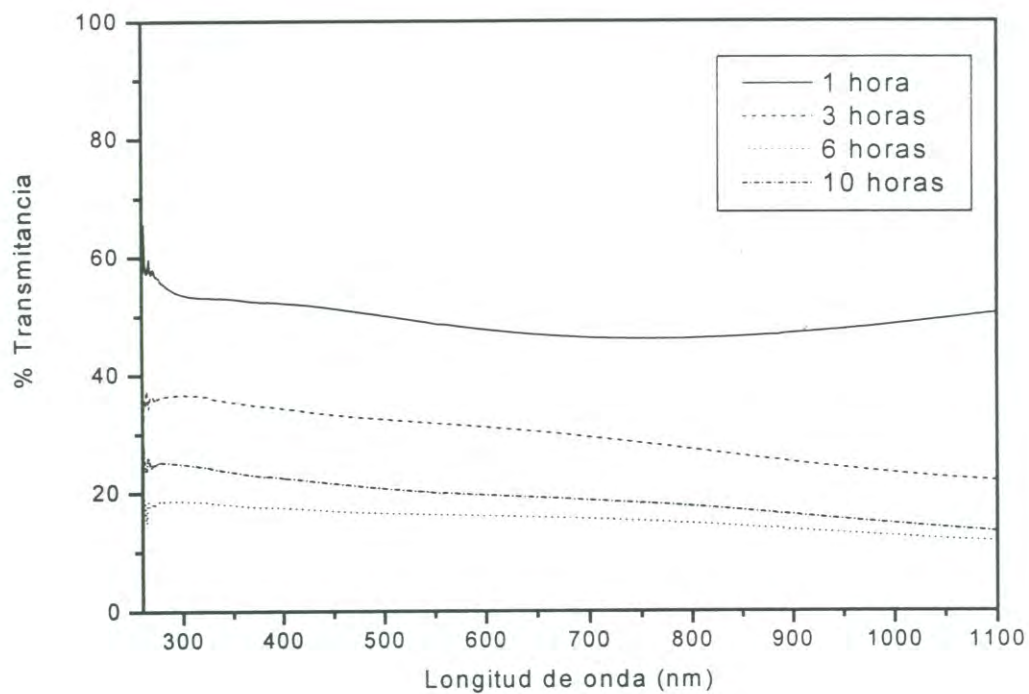


Figura 46. Espectros de absorción óptica de las películas depositadas sobre vidrio a partir de la reacción 5, para diferentes tiempos de depósito.

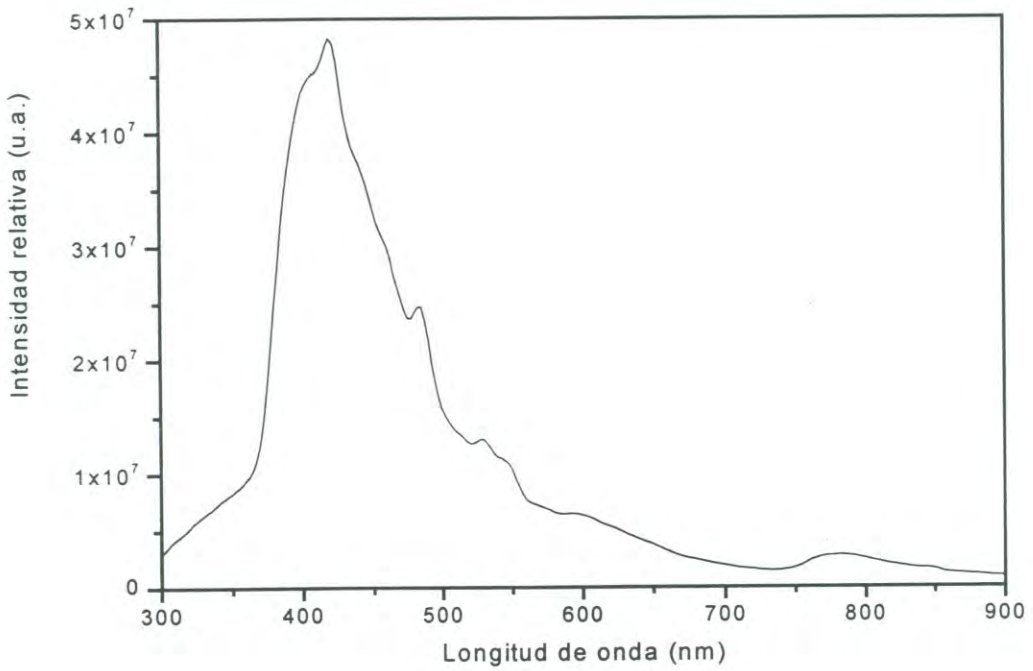
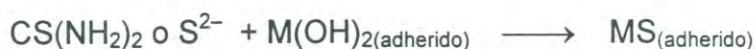


Figura 47. Espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm) de una película depositada sobre vidrio a partir de la reacción 5.

de zinc y óxido de zinc. La temperatura, el tiempo de reacción, el uso de agentes ligantes, el tipo de fuente de iones sulfuro y el pH, fueron los factores controlados para el desarrollo de tales películas. Los mecanismos que llevan a la formación de películas delgadas de buena calidad de calcogenuros metálicos por el método de depósito por baño químico no son todavía bien entendidos. Existen en la actualidad varias propuestas que tratan de interpretar teóricamente lo que sucede en el baño de reacción. Se sugiere que se obtienen películas de buena calidad, solamente a partir de baños químicos sobresaturados respecto a las especies de hidróxido, sin considerar el sustrato utilizado, ya que en realidad son estas especies las encargadas de llevar a cabo la etapa de nucleación de acuerdo a lo siguiente:



Una vez adherido el hidróxido metálico a la superficie del sustrato, le sigue un proceso de metátesis con el ión sulfuro o la tiourea, para dar lugar a la formación del sulfuro metálico; creándose, posteriormente, grupos pendientes de OH sobre la superficie:



A partir de estos grupos hidroxilo pendientes continúa la etapa de crecimiento hasta el agotamiento de la materia prima, dando lugar a la etapa de terminación.

Para la descomposición de la tiourea dentro del baño de reacción, se han propuesto también mecanismos que justifican la liberación de ión sulfuro a partir de ésta y su reacción con el ión hidroxilo; la propuesta más generalizada se resume en la siguiente serie de reacciones:

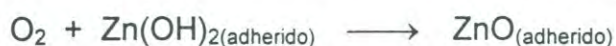


Establecer los mecanismos de reacción involucrados en el depósito de películas delgadas se considera en la literatura como una tarea “de extrema complejidad”. Por consiguiente, el objetivo del presente trabajo no incluye la deducción de los mecanismos de reacción que ocurren en el sistema de reacción estudiado. Sin embargo, a continuación se plantea un posible camino, muy general, de lo que podría estar sucediendo en el baño de reacción utilizado en este estudio, sugerido a partir de los resultados obtenidos.

Se puede notar que cuando el pH del baño químico no fue lo suficientemente alto para hidrolizar de manera eficiente a la tiourea, se dio la formación de películas delgadas de hidróxido de zinc (reacción 4, pH = 11.9). Los resultados podrían sugerir que al no haber ión sulfuro en suficiente cantidad, la metátesis subsiguiente a la formación del hidróxido de zinc no se dio de manera apreciable, quedando el azufre solo como contaminante. Cuando el pH se incrementó lo suficiente (reacción 1, pH inicial de 12.7 y final de 13.5), la tiourea debió hidrolizarse en mayor medida, de forma que la concentración de ión sulfuro fue la suficiente para que la reacción de metátesis se suscitara y la formación de películas delgadas de sulfuro de zinc tuviera lugar.

La influencia de la velocidad de reacción en la calidad de las películas obtenidas puede ser apreciada al revisar la reacción 3. En esta reacción, la rápida velocidad de reacción debido a la concentración tan alta de ión sulfuro, condujo a la formación de una cantidad mayor de polvo y a la formación de películas con un espesor demasiado pequeño. Lo mismo sucedió cuando se llevó a cabo una reacción mediante el uso de una solución acuosa de $ZnCl_2$ como fuente de iones zinc(II) y una solución acuosa de tiourea como fuente de iones sulfuro. Esta reacción se llevó a cabo a una temperatura de 20 °C, agregando 40 mL de solución de NaOH 1 M como agente alcalinizante. En esta reacción, la concentración de ión zinc(II) libre fue demasiado elevada debido a que la sal de cloruro de zinc libera en forma espontánea al ión zinc(II), conduciendo a la formación de películas muy delgadas de ZnO.

Finalmente, se ha propuesto que para la formación de óxido de zinc en solución se sigue un mecanismo similar al propuesto para la formación de sulfuro de zinc, sólo que en el caso del óxido la metátesis se realiza por la reacción entre los núcleos de hidróxido de zinc y el oxígeno molecular (O_2) disuelto en el baño de reacción de acuerdo a lo siguiente⁽²⁹⁾:



como se indicó, probablemente el complejo de cobre(II) y tiourea participan como agentes catalíticos de la reacción 5.

CONCLUSIONES

A partir de las cinco reacciones revisadas en este trabajo, se lograron obtener películas delgadas de muy buena calidad de sulfuro de zinc, hidróxido de zinc y de óxido de zinc, por el método de depósito por baño químico, sobre substratos de polietileno, polietiléntereftalato y vidrio. La temperatura, el tiempo de reacción, el tipo de fuente de iones sulfuro, el tipo de fuente de iones zinc(II) y el pH, fueron los factores controlados para el desarrollo de tales películas.

Bajo las condiciones de síntesis utilizadas en la reacción 1 se obtuvieron películas delgadas blancas, de muy buen espesor y homogéneas; el tiempo óptimo para esta reacción fue de 10 horas. Estudios de difracción de rayos-X y microscopia electrónica de barrido revelaron que las películas delgadas obtenidas estaban constituidas por ZnS. Cuando se emplearon los parámetros de reacción planteados para la reacción 2 se obtuvieron películas delgadas blancas; el tiempo óptimo para esta reacción fue de 10 horas. El análisis de difracción de rayos-X y la microscopia electrónica de barrido mostraron que las películas delgadas depositadas a partir de la reacción 2 estaban constituidas por ZnS. Las películas de ZnS obtenidas a partir de la reacción 1 resultaron más homogéneas y mejor adheridas a los substratos que las obtenidas a partir de la reacción 2. Las películas de ZnS obtenidas presentan dos picos de emisión, uno a aproximadamente 450 nm y otro a 485 nm. El pico de emisión a aproximadamente 450 nm se encuentra dentro de los valores reportados para el polvo de ZnS y el pico adicional a 485 nm es más grande que los valores reportados. Estas propiedades de emisión de las películas de ZnS sintetizadas en este trabajo las convierten en posibles candidatas para ser utilizadas en la fabricación de pantallas electroluminiscentes. Los espectros de absorción de estas películas presentan una transmitancia que disminuye paulatinamente al disminuir la longitud de onda en la región ultravioleta-visible.

La diferencia en las características de las películas obtenidas a partir de la reacción 1 y 2 se puede atribuir a la diferencia en las constantes de estabilidad de los complejos metálicos empleados: el complejo utilizado en la reacción 2 es menos estable que el utilizado en la reacción 1, esto conduce a una concentración mayor de ión zinc(II) en el baño de reacción, conduciendo a su vez a una mayor velocidad de reacción y así a la diferencia en las características morfológicas de los productos finales.

A partir de los parámetros manejados en la reacción 3 se obtuvieron películas blancas, muy delgadas. El tiempo óptimo para esta reacción fue de dos horas. En análisis de difracción de rayos-X determinó que las películas obtenidas están formadas de ZnS. Las películas obtenidas presentaron un pico de emisión a aproximadamente 450 nm y otro a 485 nm. Las películas obtenidas a partir de la reacción 3 fueron demasiado delgadas, lo cual se puede atribuir a la elevada concentración de ión sulfuro en el baño de reacción, que promueve una velocidad de reacción demasiado grande, de modo que la formación de polvo supera a la formación de película.

A partir de la reacción 4 se obtuvieron películas blancas, homogéneas; el tiempo óptimo para esta reacción fue de nueve horas. Por difracción de rayos-X se determinó que estas películas están constituidas por Zn(OH)_2 . Las películas obtenidas mostraron una naturaleza policristalina, observándose la presencia de grandes cristales en la superficie. El tratamiento térmico de las películas delgadas obtenidas a partir de la reacción 4 promovió la conversión del Zn(OH)_2 de las películas a ZnO. Las películas de ZnO obtenidas, mostraron un pico de emisión alrededor de los 420 nm cuando fueron excitadas con luz de 270 nm. Estas películas exhiben una transmitancia de aproximadamente 60 % en toda la región ultravioleta-visible. Se encontró la presencia de azufre en las películas delgadas obtenidas a partir de esta reacción, con una proporción relativa de Zn:S de 32:1; esta relación no cambió con el tratamiento térmico, por lo que se

concluye que el azufre se encuentra como impureza en las películas de Zn(OH)_2 y permanece como impureza aún después del tratamiento térmico.

Bajo las condiciones de reacción propuestas para la reacción 5 se lograron obtener películas delgadas, de color beige, bien adheridas a los sustratos. Se encontró que el tiempo óptimo para esta reacción fue de 10 horas. Los estudios de difracción de rayos-X mostraron que el material depositado a partir de la reacción 5 es ZnO. Las películas están constituidas de microcristales en forma de agujas agudas bien definidas. Estas películas presentaron una transmitancia casi constante en toda la región del espectro ultravioleta-visible, particularmente la película de ZnO de 6 horas de depósito presenta una menor transmitancia óptica casi constante en toda la región del espectro ultravioleta-visible, de aproximadamente 15 %. Para la obtención de estas películas fue necesaria la inclusión del complejo $[\text{Cu(en)}_2](\text{ClO}_4)_2$ y tiourea, se presume una acción catalítica por parte de ambos reactivos.

BIBLIOGRAFÍA

1. L. Eckertova, *Physics of thin films*, Plenum Press, New York, 1986.
2. P. K. Nair et al., *J. Phys.* 22, 829 (1989).
3. C. D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.* 1, 27 (1991).
4. A. Tiburcio-Silver, *Superficies y Vacío* 1, 87-91 (1989).
5. Koichi Yamaguchi, Tsukasa Yoshida, Takashi Sugiura and Hideki Minoura, *J. Phys. Chem. B* 102, 9677-9686 (1998).
6. Peter C. Rieke and Susan B. Bentjen, *Chem. Mater.* 5, 43-53 (1993).
7. O. L. Arenas, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* 12, 1323-1330 (1997).
8. I. C. Ndukwe, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 40, 123-131 (1996).
9. B. Mokili, Y. Charreire, R. Cortes and D. Lincot, *Thin Solid Films* 288, 21-28 (1996).
10. K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara and H. Takasu, *Phys. Stat. Sol. A* 180, 287 (2000).
11. A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, 1984, John Wiley & Sons, USA, pp. 47-77, 116-141, 230-232, 242, 247, 497-505, 583.
12. N. I. Sax, *Dangerous Properties of Industrial Materials*, 6th ed., Van Nostrand, Reinhold, New York, 1984, p. 612, 1693, 1751, 2390.
13. P. O'brien and John McAleese, *J. Mater. Chem.* 8 (11), 2309 (1998).
14. <http://www.britanica.com/eb//article2en=119363&tocid=68952>
15. W. F. Smith, *Fundamentos de la Ingeniería Química*, segunda edición, 1995, McGraw-Hill, España, pp. 203-209, 214-218, 71-115, 867-881.
16. L. Smart y E. Moore, *Química del Estado Sólido, una introducción*, 1995, Addison-Wesley Iberoamericana, E.U.A., 75-78, 87, 88, 222-232.
17. P. A. Cox, *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, 1987, Oxford Science Publications, New York, pp 13-25.

18. Flinn, Trojan, *Materiales de Ingeniería y sus Aplicaciones*, tercera edición, 1993, McGraw-Hill, México, pp. 42-45, 636-638, 697-702.
19. http://www.chemkeys.com/esp/md/ede_4/ede_4.htm
20. P. Atkins, *Physical Chemistry*, sixth edition, 1997, Freeman, USA, pp. 619-632.
21. C. Falcony, *Fotoluminiscencia de Películas Semiconductoras*, 1990, Avance y Perspectiva, vol 9, 83-91.
22. <http://www.ilpi.com/inorganic/structures>
23. Biswas, P. Pramanik and P. K. Basu, *Mater. Lett.* 4, 81 (1986).
24. Nair P.K. and Nair M.T.S. *Semicond. Sci. Technol.* 7, 239 (1992).
25. Alexander Bayer, David S. Boyle and Paul O'Brien, *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 2940-2944.
26. Koichi Yamaguchi, Tsukasa Yoshida, Daniel Lincot and Hideki Minoura, *J. Phys. Chem B* 2003, 107, 387-397.
27. R. Bowers and N. T. Melamed, *Phys. Rev.* 99, 1781 (1995).
28. J. B. Sobti, P. M. Babuchna, V. Bhatiz and M. H. Weichold, Spring 1999 Meeting of the Materials Research Society, San Francisco, CA., USA, 1999.
29. Agis A. Iliadis, P. Kofinas, R. Mulligan and A. Lappasi, *Engineering Microsystems: XYZ on a Chip Grantees' Meeting*, May 24, 2000.

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS

- C. Cruz-Vázquez, F. Rocha-Alonzo, S. E. Burruel-Ibarra, M. Inoue and R. Bernal, **Fabrication and characterization of sulfur doped zinc oxide thin films**, Superficies y Vacío 13, 89-91, Diciembre 2001.
- C. Cruz-Vázquez, F. Rocha-Alonzo, S. E. Burruel-Ibarra, M. Barboza-Flores, R. Bernal and M. Inoue, **A new chemical bath deposition method of fabricating ZnS, Zn(OH)₂ and ZnO thin films, and their optical and structural characterization**, the article has been accepted for publication in Applied Physics A – Materials Science & Processing on January 13, 2003.

Fabrication and characterization of sulfur doped zinc oxide thin films

C. Cruz-Vázquez, F. Rocha-Alonzo, S. E. BurrueI-Ibarra and M. Inoue
*Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora,
Apdo. Postal 130, Hermosillo, Sonora, México*

R. Bernal
*Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora,
Apdo. Postal 5-88, Hermosillo, Sonora, México.*

In this work we present a new chemical bath deposition method to fabricate thin films of ZnO:S type deposited on glass and polymer substrates. The reaction was controlled using a stable metal complex. Additionally, the optical and structural characterization of the obtained materials was performed. The films exhibit an emission peak around 417 nm. The scanning electron microscopy images show a polycrystalline nature of these films.

Keywords: Zinc oxide; Thin films; Semiconductors

1. Introduction

Semiconductor inorganic thin films play a central role in the development of the novel technology that modern society demands, mainly in the field of optic and electronic devices [1-3]. In this field, zinc oxide thin films have been proposed to be used as blue-violet optical emission devices, wide band gap high power devices, surface acoustic wave devices and ferroelectric memories, among other [4]. ZnO thin films have been deposited by a variety of techniques such as sputtering, molecular beam epitaxy, pyrolysis and chemical deposition. Among the thin films deposition methods, chemical bath deposition (CBD) from aqueous solutions is the simplest and most economical one. Another advantage of the CBD method with respect to other methods is that films can be deposited on different kinds, shapes and sizes of substrates.

In this work we present a new chemical bath deposition method to fabricate ZnO:S thin films carrying out a controlled chemical reaction.

2. Experimental

The synthesis of the films was carried out from a controlled chemical reaction using thiourea and a stable zinc complex, $Zn(en)_3SO_4$ (en: ethylenediamine), which slowly releases the zinc ions. Thiourea releases sulfur ions by means of an alkaline hydrolysis process. $Zn(en)_3SO_4$ metal complex was prepared by adding an ethylenediamine aqueous solution to a $ZnSO_4$ aqueous solution in a 3:1 ratio. The synthesized complex was purified by means of a recrystallization process. The films were synthesized as follow: 80 ml of a 0.1 M $CS(NH_2)_2$ aqueous solution were added to 250 ml of a 8 mM $Zn(en)_3SO_4$ aqueous solution. Then, 40 ml of a 1 M NaOH aqueous solution were added. The resulting solution was allowed to stand stirred at 60 °C for 8 h. Polyethylene (PE), polyethyleneterephthalate (PET) and glass substrates were immersed into the

solution. White thin films on the substrates and white powder were obtained from this reaction. The films were removed from the solution and the powder was separated by filtration. The materials were washed with deionized water and vacuum dried. The films were annealed at 125 °C for 3 h under N_2 atmosphere. The characterization was performed on the coated glass films because simplicity, although the films were grown on PE, PET and glass substrates.

The optical transmission and fluorescence measurements of the obtained films were performed in a Perkin Elmer Lambda 2 UV-VIS spectrometer and a Perkin Elmer LS50 B luminescence spectrometer, respectively. The X-ray diffraction patterns were collected with a Rigaku Geigerflex diffractometer by using $Cu-K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$). Secondary electron images and the composition of the films were obtained using a JEOL JSM-5410LV scanning electron microscope.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the X-ray diffraction pattern of a film deposited on glass from the conditions indicated above. The $Zn(OH)_2$ diffraction pattern (wulffingite, JCPDS 38-385) is included for comparison. In this figure can be noted that the X-ray diffraction pattern of the film coincides with that of $Zn(OH)_2$. Thus, a $Zn(OH)_2$ thin film was obtained during the reaction. Figure 2 shows the X-ray diffraction pattern of the film after annealing at 125 °C for 3 h under N_2 atmosphere, compared with that of ZnO (zincite syn, JCPDS 36-1451). After annealing, the X-ray diffraction pattern of the film coincides exactly with that of ZnO and the peaks attributed to $Zn(OH)_2$ disappear. By annealing, $Zn(OH)_2$ changed to ZnO.

The SEM image illustrated in the figure 3 reveals that the film, such as synthesized, exhibits a polycrystalline nature. On the film surface large crystals with sharp edges are observed. The EDS analyses performed by SEM revealed

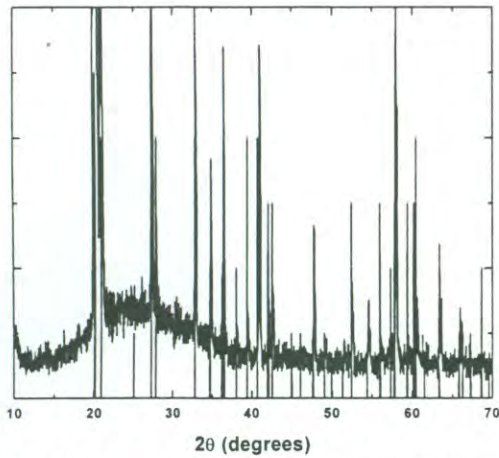


Figure 1. X-ray diffraction pattern of a thin film deposited on glass. The vertical lines show the diffraction pattern of Zn(OH)₂ (wulfingite, JCPDS no. 38-385).

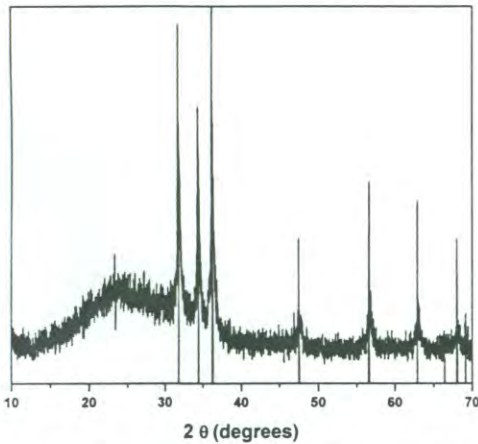


Figure 2. X-ray diffraction pattern of the annealed thin film corresponding to figure 1. The vertical lines show the diffraction pattern of ZnO (zincite syn, JCPDS no. 36-1451).

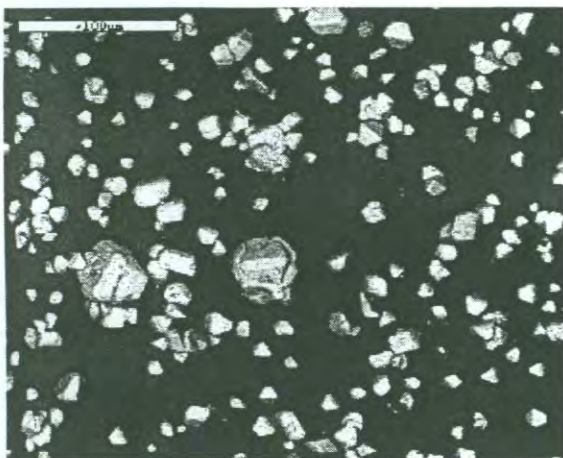


Figure 3. Secondary electron image of a thin film synthesized on glass. The scale bar of the image is ca. 100 μm.

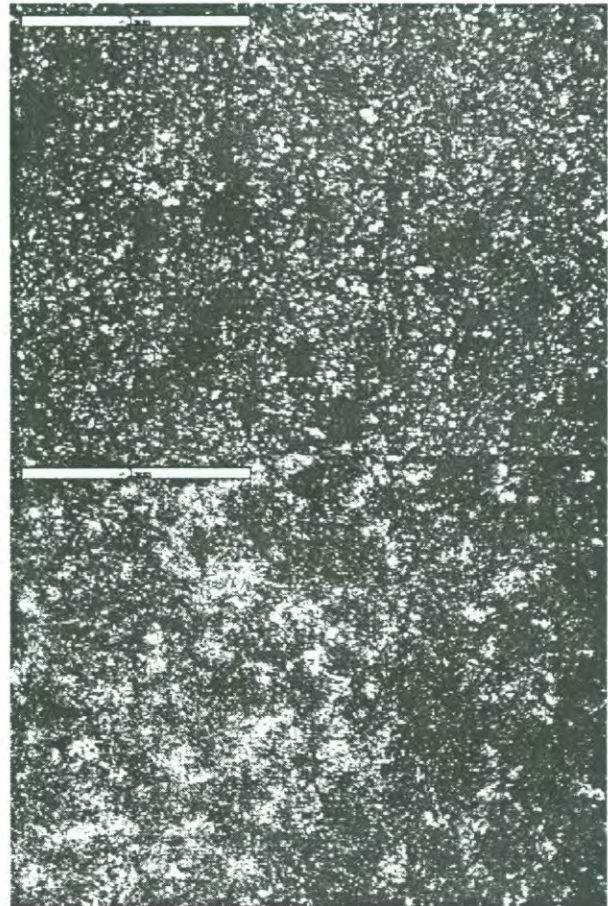


Figure 4. Secondary electron images of films: (a) thin film such as synthesized (b) thin film after annealing. The scale bar of these images is ca. 1 mm.

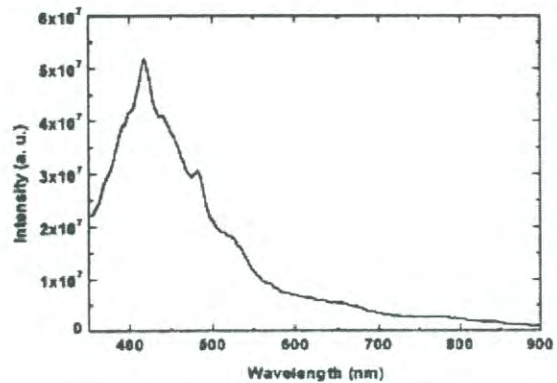


Figure 5. Fluorescence spectrum of an annealed thin film (excitation wavelength = 260 nm).

the presence of Zn and S in the film, with a Zn:S ratio of *ca.* 32:1. Sulfur is included as an impurity in the film.

Figure 4 shows the SEM images of a film before and after annealing. The crystals on the surface of the annealed film are smaller than those of the film before annealing. This change in the morphology of the films agrees well with the results obtained by X-ray diffraction. The EDS analyses of the annealed films did not reveal appreciable change of the Zn:S ratio in relation to the films before annealing. These results suggest that after the annealing, sulfur remains as dopant in the film.

In previous works have been reported that ZnO is capable of producing red and green luminescence. It has been found that doping ZnO with tungsten produced a intense peak at 476 nm. Figure 5 shows the fluorescence spectrum of a film synthesized by the CBD method and then annealed. The film exhibits an emission peak around 417 nm when excited with light of 260 nm. The properties of the films depend strongly on the employed method for the synthesis.

The film synthesized from the reaction conditions stated above exhibited a strong absorption in the ultraviolet region of the spectrum up to 350 nm. It presented a transmittance of *ca.* 85 % over 350 nm. The optical absorption of the thin film remains closely constant in all the visible region of the spectrum.

4. Conclusions

In this work, ZnO:S thin films have been obtained by means of an economical and simple chemical bath

deposition method followed by annealing. The ZnO:S polycrystalline films present an emission peak at 417 nm and a constant optical absorption in the visible region of the spectrum. Thin films can be deposited on PE and PET films with different shapes and sizes by the method used in this work. This method could be used to introduce different kinds of impurities in the ZnO thin films by adding a variety of metal complexes in the reaction, which could lead to interesting new properties of the materials.

Acknowledgements

This work was partially supported by the Subsecretaría de Educación Superior e Investigación Científica, México (99-18-26-001-233). The authors thank Francisco Brown Bojórquez for his technical assistance in X-ray data collections and scanning electron microscopy. We are grateful to the Japan International Cooperation Agency for donating the scanning electron microscope.

References

- [1] L. Eckertova, *Physics of Thin Films*, (Plenum Press, New York, 1986).
- [2] P. K. Nair, M. T. S. Nair, A. Fernández, and M. Ocampo, *J. Phys. D* **22**, 829 (1989).
- [3] C. D. Lockhande, *Mater. Chem. Phys.* **27**, 1 (1991).
- [4] K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara, and H. Takasu, *Phys. Stat. Sol. (A)*. **180**, 287 (2000).

A new chemical bath deposition method of fabricating ZnS, Zn(OH)₂ and ZnO thin films, and their optical and structural characterization

Running head: Chemical bath deposition and characterization of ZnS, Zn(OH)₂ and ZnO thin films

C. Cruz-Vázquez^{1,*}, F. Rocha-Alonzo¹, S. E. Burruel-Ibarra¹, M. Barboza-Flores², R. Bernal², M. Inoue¹

¹ Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 130, Hermosillo, Sonora 83000, México. Fax: +52 (662) 2 592216; Tel: +52 (662) 2 59 21 61; E-mail: cathy@correom.uson.mx

² Centro de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Apdo. Postal 5-088, Hermosillo, Sonora 83190, México

Abstract. ZnS thin films were deposited on glass and polymer substrates by a reaction between thiourea and a stable zinc complex, Zn(en)₃SO₄ (en: ethylenediamine) or Zn(trien)(ClO₄)₂ (trien: triethylenetetraamine), in alkaline media. In a weaker-alkaline solution, Zn(OH)₂ films were formed. The deposition reactions were controlled by the supply of sulfide ions from thiourea at a suitable rate in alkaline media and by the dissociation of free-metal ions from the metal complex used, the stability of which defined the free-Zn²⁺ concentration throughout the reaction. The ZnS films showed emission peaks at *ca.* 450 and 485 nm, and the transmittance decreased with decreasing wavelength of the incident light in the visible region of the spectrum. ZnO thin films were deposited by decomposition of Zn(en)₃SO₄ in the presence of Cu(en)₂(ClO₄)₂ as well as thiourea; the copper(II) complex catalyzed this reaction. The ZnO films exhibited an emission peak at *ca.* 420 nm, and the absorbance was constant in the visible region of the spectrum. The scanning electron microscope images showed the formation of a fairly uniform surface with fine crystalline particles.

PACS: 81.15.-z; 68.55.-a; 81.05.Dz

Thin films of inorganic semiconductors play a central role in the development of the modern technology, mainly in the development of novel optical and electronic devices [1, 2]. ZnS thin films have a diverse range of applications including use for waveguides, heterojunction devices and thin-film electroluminescent displays in which ZnS is the most commonly used host material [3]. The potential of ZnS layers

* Corresponding autor.

in blue light-emitting diodes (LEDs) and laser diodes is also well documented [3]. Zinc oxide thin films have been proposed to be useful for blue-violet optical emission devices, wide bandgap high power devices, surface acoustic wave devices and ferroelectric memories, among others [4].

ZnS and ZnO thin films have been fabricated by a variety of techniques such as sputtering, molecular beam epitaxy, pyrolysis and chemical deposition. Among the thin-film deposition methods, chemical bath deposition (CBD) from aqueous solutions is the simplest and most economical one. Another advantage of the CBD method over other methods is that films can be deposited on different kinds of substrates with various shapes and sizes. In addition, this method is free of many inherent problems associated with high temperature techniques; the problems include increased point defect concentration, and evaporation and decomposition of ZnS in the case of the fabrication of ZnS thin films [3]. In the CBD process for ZnS films, substrates are immersed in an alkaline solution containing a sulfur source, typically thiourea, and a zinc salt. Addition of ammonia or hydrazine improves significantly the quality of ZnS films obtained [3, 5-8]. In this reaction system, ammonia forms $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ to control the concentration of free Zn^{2+} , and also keeps pH suitable for the reaction of thiourea. A more closely controlled growth environment is, however, required for the design of better CBD systems, as pointed out by O'Brien and McAleese [3]. A possible approach is the use of a zinc(II) complex with a higher stability. In such a system, the concentration of free Zn^{2+} is expected to be controlled more precisely throughout the deposition reaction, and the pH can be adjusted by NaOH, which does not directly participate to complexation; it is possible to control individually the decomposition of thiourea and the dissociation of free Zn^{2+} ions from stable zinc(II) complexes at a suitable rate. In this work, therefore, we have studied reactions between thiourea and zinc(II) chelates that have different formation constants, and established conditions for fabricating thin films of ZnS and ZnO. The obtained films were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), luminescence spectroscopy and absorption spectroscopy.

1 Experimental

Reactions used for the fabrication of ZnS, ZnO and $\text{Zn}(\text{OH})_2$ films are shown in Table I. Reaction A in the table was carried out as follows: 80 ml of a 0.1 M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ solution was added to 250 ml of an 8 mM $\text{Zn}(\text{en})_3\text{SO}_4$ solution with stirring. Then, 50 ml of a 4 M NaOH solution was added. In the resulting solution were immersed polyethylene (PE) and polyethyleneterephthalate (PET) films and a glass plate (microscope object glass, Corning Micro Slide 2947 or VWR 48318-009). The substrates were washed, in advance, with detergent and rinsed with water, and washed again with water in an ultrasonic cleaner. PE and glass substrates thus

cleaned were treated with acetone in an ultrasonic cleaner before use. The reaction was allowed to proceed at 60 °C with stirring for 10 h. Colorless thin films were formed on the substrates, and colorless powder also separated out. The films were taken out of the reaction solution, and the powder was separated by filtration. They were washed with deionized water and dried in vacuum. Other reactions summarized in Table I were carried out in an essentially identical procedure with that of reaction A.

The zinc(II) complex used, $Zn(en)_3SO_4$, was synthesized by adding an aqueous ethylenediamine solution to an aqueous $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ solution in a mole ratio of 3 : 1, and $Zn(trien)(ClO_4)_2$ was by adding a triethylenetetraamine ethanol solution to a $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ethanol solution in an equimolar ratio. The colorless zinc(II) complexes obtained were recrystallized from water. $Cu(en)_2(ClO_4)_2$ was prepared by adding an ethylenediamine ethanol solution to a $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ethanol solution in a ratio of 2 : 1, and the purple powder obtained were recrystallized by adding ethanol to an aqueous solution.

The optical transmission measurements of the obtained films were performed on a Perkin Elmer Lambda 2 UV-VIS spectrometer. The fluorescence spectra were obtained with a Perkin Elmer LS50 B luminescence spectrometer equipped with a xenon lamp. The X-ray diffraction (XRD) patterns were collected with a Rigaku Geigerflex diffractometer equipped with a curved graphite analyzer by using $Cu-K_{\alpha}$ radiation ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$). Scanning electron microscope (SEM) images and the compositions of the films were obtained using a JEOL JSM-5410LV scanning electron microscope equipped with an Oxford EDS analyzer operating at 15 keV. For these physical measurements, films deposited on glass plates were used, because they were easy to handle, although the corresponding films were also formed on PE and PET substrates.

2 Results and discussion

Thin films of ZnS , ZnO and $Zn(OH)_2$ were prepared by using selected zinc(II) chelates and thiourea in aqueous solutions at high pH values. The reaction conditions including temperature, reaction time and reactant concentration were changed so as to result in the formation of the metal compound films of better quality for each combination of reactants. The optimum conditions are summarized in Table I.

In reaction A, colorless films of good quality in homogeneity and adhesion were formed on the substrates during a reaction time of 10 h. When the reaction time was extended to 12 h, the deposited films showed a poor adhesion to the substrates. The film deposited in a reaction time of 8 h was apparently thinner than the film deposited in 10 h. The pH value of the reaction solution was 12.7 at the initial stage and changed slightly while the reaction proceeded; the pH value was 13.4 after a reaction time of 6 h and 13.5 after 12 h. Figure 1a shows the SEM image of a film

deposited on a glass plate in reaction A in a reaction time of 10 h (hereafter the film is denoted film A). The surface is fairly uniform and consists of fine particles with sizes less than 1 μm . Figure 1b shows the SEM image of a film obtained by reaction B in Table I (hereafter the film is denoted film B). A number of large cracks were observed; probably colonies of accumulations were grown separately from one another. Thus, film A obtained by the use of $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ as a metal source had a higher homogeneity than film B obtained by the use of $[\text{Zn}(\text{trien})](\text{ClO}_4)_2$. In addition, film A showed a better adhesion to the glass substrate than film B. The EDS analyses showed that the Zn : S ratio was *ca.* 2.2 : 1.0 for film A, and *ca.* 2.0 : 1.0 for film B. These observations indicated the formation of ZnS films in both reactions. The XRD pattern was collected for the powder that precipitated in the reaction system in which film A was prepared, because the diffraction from film A was too weak. The observed XRD pattern is shown in Fig. 2, in which the diffraction pattern reported for ZnS (sphalerite, syn, JCPDS file no. 5-566) is included for comparison. The observed diffraction peaks were very broad, and the peak maxima shifted slightly from the corresponding peak positions reported for ZnS (sphalerite). Obviously, however, the product of reaction A is sphalerite, and it has a low crystallinity with smaller values of the cell parameters at the distribution maxima. The results of EDS analyses and XRD experiments indicated that ZnS films were deposited in reactions A and B. However, the film obtained by reaction A had a better homogeneity and adhesion, as shown by SEM images. This difference in film quality is ascribable to the stabilities of the metal chelates employed as starting materials. The logarithmic formation constant $\log K_f = 14.1$ of $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ used in reaction A is significantly larger than the value $\log K_f = 11.9$ of $[\text{Zn}(\text{trien})](\text{ClO}_4)_2$ used in reaction B [9]. The concentration of free zinc(II) ions dissociated from the metal complexes is defined by the formation constants of the metal complexes used, and is kept constant throughout the reactions. Therefore, free-metal ion concentration in reaction A is significantly lower than that in reaction B, and consequently the reaction rate of reaction A is much lower than that of reaction B. This difference in reaction rate may cause the difference between the morphologies and other physical properties of the obtained films [3, 10, 11]. The stability of $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ used in reaction A is in a range suitable for the formation of homogeneous and adhesive films. The fluorescence spectrum of film A exhibited emission peaks at *ca.* 450 and 485 nm, when excited at 365 nm, as shown in Fig. 3. The wavelength *ca.* 450 nm of the emission maximum is close to the values reported for ZnS powder (440 nm for the hexagonal phase and 460 nm for the cubic form), and the wavelength of the secondary peak is longer than the reported values [12]. The emission properties of a material are sensitively influenced by its structural characteristics and composition, and hence are dependent on the synthetic method employed. The transmittance of the absorption spectrum observed for film A decreased gradually with decreasing

wavelength in the visible region, from 90 % at a wavelength of 1000 nm down to 15 % at 400 nm.

Reaction C was carried out at a lower NaOH concentration, other experimental conditions being identical with those of reaction A (Table I); the initial pH of reaction C was 12.0 while that of reaction A was 12.7. Colorless thin films (denoted film C) were deposited on the substrates in a reaction time of 9 h; the pH value of the reaction solution was practically unchanged during the reaction. Figure 4 shows the XRD pattern of film C deposited on a glass plate and also the pattern reported for $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (wuelfingite, JCPDS file no. 38-385). All sharp peaks observed are assignable to $\text{Zn}(\text{OH})_2$. This observation indicates that the main reaction product is $\text{Zn}(\text{OH})_2$ rather than ZnS. The EDS analyses showed that the Zn : S ratio of the film was *ca.* 32:1. Therefore, reaction C resulted in the formation of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ films in which a very small quantity of ZnS was involved as a dopant. The above observations suggest that thiourea is readily decomposed at pH 12.7 so that the sulfide formation predominates over the formation of the hydroxide in reaction A, while at a lower pH of 12.0 the decomposition of thiourea is so slow that the formation of the hydroxide is predominant in reaction C. Thus, the small pH difference results in the different reaction products. The SEM image of the $\text{Zn}(\text{OH})_2$ film (film C) is shown in Fig. 5, which indicates the formation of fine crystals with well-defined edges. This is consistent with the observation of the sharp XRD peaks. When this film was annealed at 125 °C for 3 h under a nitrogen atmosphere, the XRD pattern of the resulting film agreed exactly with that of ZnO (zincite syn, JCPDS file no. 36-1451), and the peaks of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ disappeared. Upon annealing at the relatively low temperature, the $\text{Zn}(\text{OH})_2$ film readily changed to a ZnO film.

When NaOH was not added to a mixture of $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ and thiourea (the initial pH was 9.7), any appreciable film was not deposited on a glass substrate, in contrast to reaction A. However, when copper(II) complex, $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{ClO}_4)_2$, was added to the reaction mixture of the zinc(II) complex and thiourea (reaction D in Table I), a beige thin film (denoted film D) was deposited on the substrate. The initial pH of the reaction solution was 9.3 and practically unchanged during the reaction. The XRD pattern of film D is shown in Fig. 6, together with the pattern reported for ZnO (zincite syn, JCPDS file no. 36-1451). The sharp peaks superimposed on a very broad peak agree with those of ZnO; the broad peak characteristic of an amorphous material is probably due to the glass substrate. Thus, the coexistence of the copper(II) complex promotes the reaction of zinc(II) complex, but the product is a ZnO film, differing from the products of reactions A, B and C. The EDS analyses showed that Zn was a main component, and Cu was not detected. The sulfur content was less than 1 %; sulfur was involved as a contaminant in the ZnO film. Thus, reaction D gave no sulfide differing from reaction A. Although copper was not detected by EDS, inclusion of a trace of copper cannot be ruled out because of the

beige coloration of the film. In the SEM image of film D (Fig. 7), fine needle-like crystals with a fairly uniform size are observed in a unique arrangement. It has been reported that ZnO is capable of emitting red and green luminescence, and it has been found that doping with tungsten produces an intense peak at 476 nm [13]. As shown in Fig. 8, film D exhibited an emission peak at *ca.* 420 nm when excited with the light of 270 nm. The emission is strongly dependent on a dopant involved if any. The transmittance of the film was *ca.* 15%, and practically constant between 300 and 900 nm.

A reaction between $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ and $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{ClO}_4)_2$ in the absence of thiourea (reaction E in Table I) gave a film that showed a SEM image resembling that of film D. However, the film formed in the absence of thiourea (reaction E) was less uniform than that deposited in the presence of thiourea (reaction D). Probably, ZnO thin films are deposited by thermal decomposition and/or dissociation of $\text{Zn}(\text{en})_3\text{SO}_4$, and this reaction is catalyzed by the copper(II) complex. The presence of thiourea may control the reaction to result in the formation of uniform films, although thiourea itself does not undergo a chemical reaction in this case.

3 Conclusions

In this work, thin films of ZnS, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and ZnO have been obtained by means of a chemical bath deposition method in which the free- Zn^{2+} concentration is controlled by the use of highly stable zinc(II) chelates. In this deposition method, the pH of the reaction media is an important controlling factor for the formation of the ZnS films. The ZnS thin films deposited showed emission peaks at *ca.* 450 and 485 nm. The ZnO polycrystalline films, which were obtained by a catalytic action of the copper complex, showed an emission peak at 420 nm. Similar thin films can be deposited on PE and PET films, which can be fabricated in different shapes and sizes, by using the new method.

Acknowledgements

The authors thank Francisco Brown Bojórquez for his technical assistance in X-ray data collections and scanning electron microscopy experiments. The work was supported in part by the Subsecretaría de Educación Superior e Investigación Científica (México) Grants PROADU 99-26-001-027 and PROMEP-UNISON-PTC-01-01.

References

1. L. Eckertová, *Physics of Thin Films* (Plenum Press Publishing, New York 1977)
2. C. D. Lockhande: *Mater. Chem. Phys.* **27**, 1 (1991)
3. P. O'Brien, J. McAleese: *J. Mater. Chem.* **8**, 2309 (1998)
4. K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara, H. Takasu: *Phys. Stat. Sol. (A)* **180**, 287 (2000)
5. I. C. Ndukwe: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **40**, 123 (1996)
6. B. Mokili, Y. Charreire, R. Cortes, D. Lincot: *Thin Solid Films* **288**, 21 (1996)
7. I. O. Oladeji, L. Chow: *Thin Solid Films* **339**, 148 (1999)
8. J. Lee, S. Lee, S. Cho, S. Kim, I. Y. Park, Y. D. Choi: *Mater. Chem. Phys.* **77**, 254 (2002)
9. J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry* (McGraw-Hill, New York 1972)
10. M. Inoue, C. Cruz-Vázquez, M. B. Inoue, Q. Fernando: *J. Mater. Chem.* **2**, 761 (1992)
11. H. Grijalva, M. Inoue, S. Boggavarapu, C. Calvert : *J. Mater. Chem.* **6**, 1157 (1996)
12. R. Bowers, N. T. Melamed: *Phys. Rev.* **99**, 1781 (1955)
13. J. B. Solti, P. M. Babuchna, V. Bhatia, M. H. Weichold: Spring 1999 Meeting of the Materials Research Society, San Francisco, CA., USA (1999)

Table I. Reaction conditions of chemical bath deposition of ZnS, Zn(OH)₂ and ZnO films.

Reaction	Zn(en) ₃ SO ₄		Zn(trien)(ClO ₄) ₂		Cu(en) ₂ (ClO ₄) ₂		CS(NH ₂) ₂		NaOH		T (°C)	t (h)	Product
	Vol. (ml)	Conc. (mM)	Vol. (ml)	Conc. (mM)	Vol. (ml)	Conc. (mM)	Vol. (ml)	Conc. (M)	Vol. (ml)	Conc. (M)			
A	250	8	-----	-----	-----	-----	80	0.1	50	4	60	10	ZnS
B	-----	-----	250	8	-----	-----	80	0.1	50	4	60	10	ZnS
C	250	8	-----	-----	-----	-----	80	0.1	40	1	60	9	Zn(OH) ₂
D	250	8	-----	-----	250	1	100	0.1	-----	-----	60	6	ZnO
E	250	8	-----	-----	250	1	-----	-----	-----	-----	60	10	ZnO

en: ethylenediamine. trien: triethylenetetraamine.

Figure captions

Fig. 1. SEM images of: **a** a ZnS film deposited on a glass plate in reaction A in Table I, and **b** a thin film obtained by reaction B. The scale bar in each image is *ca.* 10 μm .

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of powder deposited together with the film in reaction A. The vertical lines show the diffraction peaks reported for ZnS (sphalerite, syn, JCPDS file no. 5-566).

Fig. 3. Fluorescence spectrum of a ZnS film deposited on a glass plate in reaction A (the excitation wavelength was 365 nm).

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of a thin film deposited on a glass plate in reaction C (top). The $\text{Zn}(\text{OH})_2$ diffraction pattern taken from the JCPDS data base (wulfingite, JCPDS file no. 38-385) is included for comparison (bottom).

Fig. 5. SEM image of a $\text{Zn}(\text{OH})_2$ thin film synthesized on a glass plate by reaction C. The scale bar in the image is *ca.* 50 μm .

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of a thin film deposited on a glass plate in reaction D. The vertical lines show the diffraction peaks of ZnO (zincite syn, JCPDS file no. 36-1451).

Fig. 7. SEM image of a ZnO thin film synthesized on a glass plate by reaction D. The scale bar in the image is *ca.* 50 μm .

Fig. 8. Fluorescence spectrum of a beige ZnO film synthesized by reaction D (excitation wavelength = 270 nm).

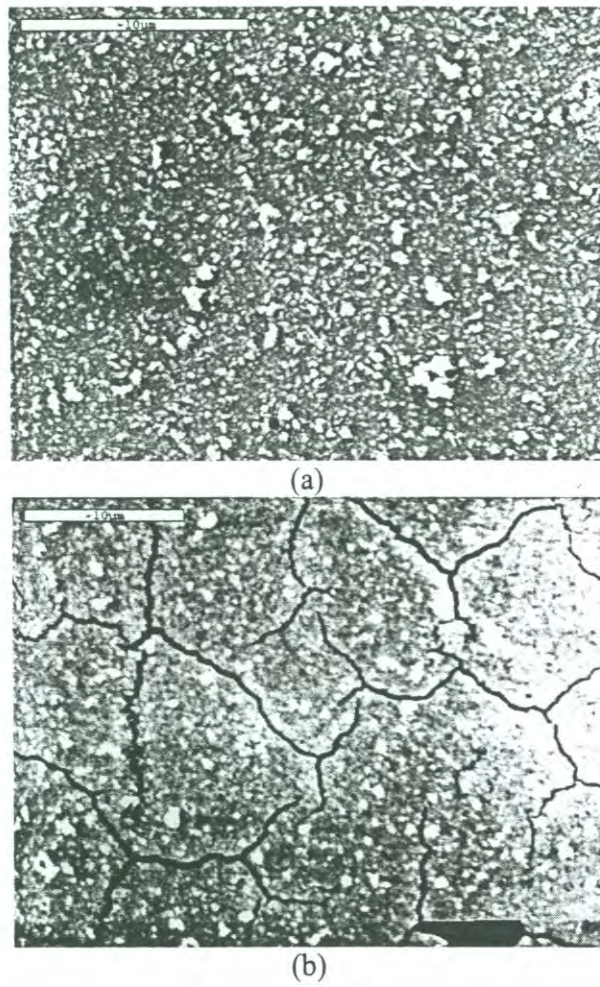


Fig. 1. C. Cruz-Vázquez *et al.*

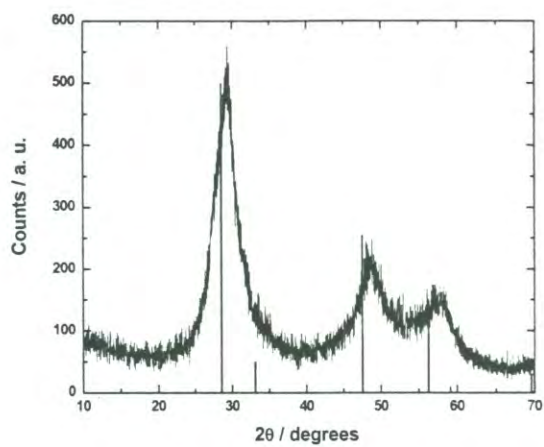


Fig. 2. C. Cruz-Vázquez *et al.*

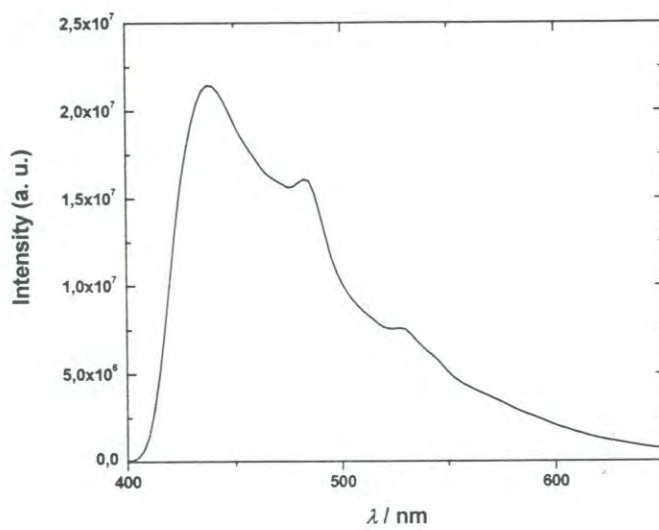


Fig. 3. C. Cruz-Vázquez *et al.*

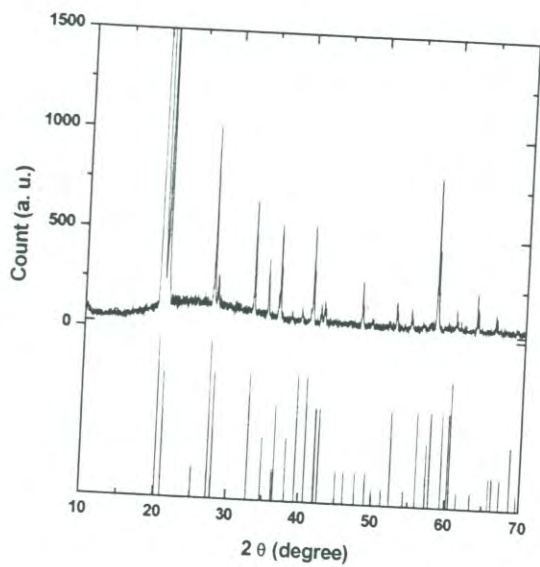


Fig. 4. C. Cruz-Vázquez *et al.*

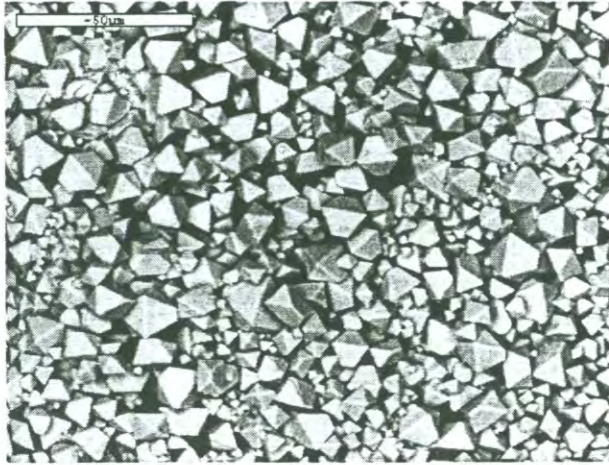


Fig. 5. C. Cruz-Vázquez *et al.*

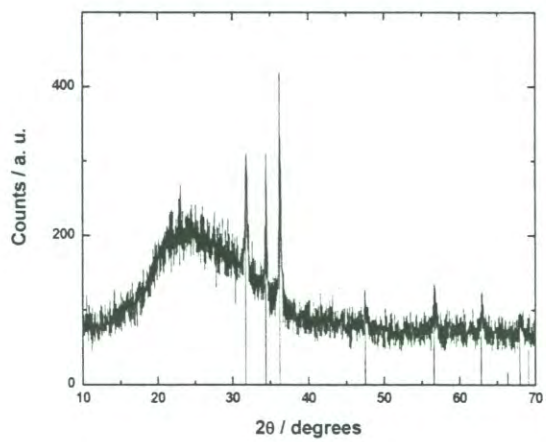


Fig. 6. C. Cruz-Vázquez *et al.*

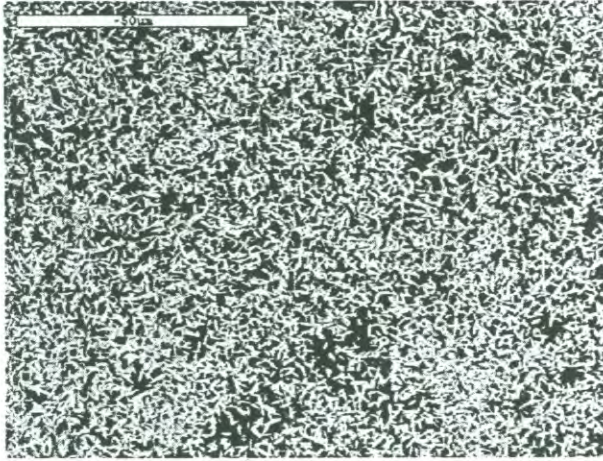


Fig. 7. C. Cruz-Vázquez *et al.*

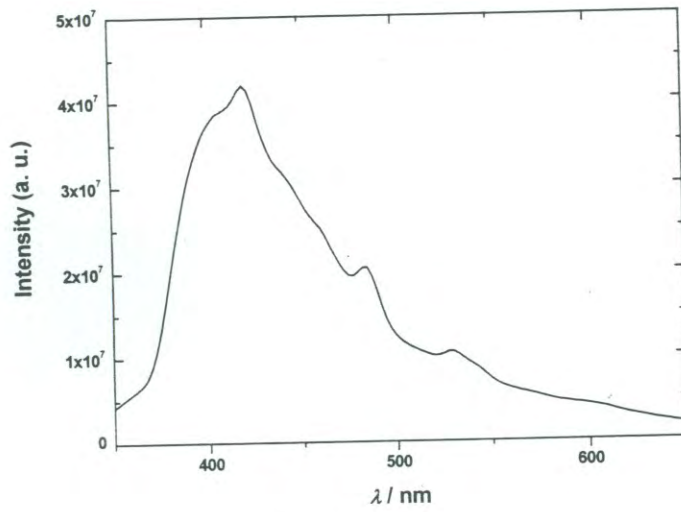


Fig. 8. C. Cruz-Vázquez *et al.*