

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS**



“INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE  
RECOCIDO EN LAS PROPIEDADES  
ESTRUCTURALES DE LAS PELÍCULAS  
DELGADAS DE ZnS:Cu”

TESIS

Que para obtener el grado de **Maestro en Ciencias** con  
especialidad en **Ciencia de los Materiales**.

PRESENTA:

**José Alberto Andraca Adame**

Asesor:

**Dra. Tetyana KryshTAB.**

México D. F. 2004

## CONTENIDO

|  | <u>Paginas</u> |
|--|----------------|
| ÍNDICE DE FIGURAS  | iv             |
| ÍNDICE DE TABLAS   | x              |
| RESUMEN  | 1              |
| ABSTRACT   | 2              |
| 1. INTRODUCCIÓN  | 3              |
| 2. PELÍCULAS DELGADAS DE ZnS PARA<br>APLICACIONES OPTO-ELECTRÓNICAS  | 4              |
| 2.1 Características del Sulfuro de Zinc (ZnS) y aplicaciones como fósforo.                                     | 4              |
| 2.2 Determinación de la estructura de los materiales por difracción<br>de rayos X                              | 10             |
| 2.3 Determinación del tamaño de cristalito y microtensiones<br>en los materiales policristalinos               | 18             |
| 2.4 Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) para investigar<br>la microestructura de las películas delgadas de ZnS | 27             |
| 3. JUSTIFICACIÓN   | 31             |
| 4. OBJETIVO  | 32             |
| 5. MUESTRAS Y MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN.  | 33             |
| 5.1. Películas de ZnS:Cu obtenidas por el método de EBE y recocidas  | 33             |
| 5.1.1 Preparación de las muestras con películas delgadas de ZnS  | 33             |
| 5.1.2 Condiciones de recocido de las películas de ZnS  | 33             |
| 5.2 Métodos utilizados para la investigación de la<br>estructura cristalina y micro-estructura                 | 37             |
| 5.2.1 Métodos de difracción de rayos X   | 37             |
| 5.2.2 Método de microscopía de fuerza atómica.   | 38             |
| 6. RESULTADOS EXPERIMENTALES   | 40             |
| 6.1 Resultados de los PDRX de las películas delgadas de ZnS<br>sobre sustrato de vidrio                        | 44             |
| 6.2 Resultados de los PDRX de las películas delgadas de ZnS  | 50             |

|   |     |
|---|-----|
| sobre sustrato de BaTiO <sub>3</sub>  |     |
| 6.3 El tamaño de grano de las películas delgadas de ZnS<br>sobre sustrato de vidrio determinado por difracción de rayos X | 57  |
| 6.4 Resultados de MFA de las películas delgadas de ZnS<br>sobre sustrato de vidrio.                                       | 76  |
| 6.5 Resultados de MFA de las películas delgadas de ZnS<br>sobre sustrato de BaTiO <sub>3</sub> .                          | 83  |
| 7. DISCUSIONES DE LOS RESULTADOS  | 96  |
| CONCLUSIONES  | 100 |
| REFERENCIAS   | 102 |
| Publicaciones basadas en el trabajo de tesis  | 107 |
| Sugerencias para trabajo futuro   | 108 |
| Abreviaturas utilizadas   | 109 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  | <u>Paginas</u> |
|--|----------------|
| <p><b>Fig. 2.1</b> Estructura cristalina del ZnS de la fase <math>\beta</math> blenda de Zinc (esfalerita cúbica). La posición de los átomos de Zinc es: (0, 0, 0); (1/2, 1/2, 0); (0, 1/2, 1/2); (1/2, 0, 1/2) y de Azufre es: (1/4, 1/4, 1/4); (3/4, 3/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4 ); (3/4, 1/4, 3/4).</p> | 5              |
| <p><b>Fig. 2.2</b> Estructura Cristalina del ZnS de la fase <math>\alpha</math> (hexagonal wurzita). La posición de los átomos de Zinc es (1/3, 2/3, z) y (2/3, 1/3, 1/2 + z) con z = 0.375 y la de los átomos de Azufre es (1/3, 2/3, 0) y (2/3, 1/3, 1/2).</p>   | 5              |
| <p><b>Fig. 2.3</b> Espectros de luminiscencia para materiales fosforescentes de ZnS con excitación ultravioleta. Las curvas marcadas con Cu, Ag y Mn son de ZnS activado con estos metales. La curva marcada con Zn es ZnS “autoactivado”.</p>   | 6              |
| <p><b>Fig. 2.4</b> Difracción de rayos X por un cristal. <math>\underline{S}_0</math> es el haz incidente, <math>\underline{S}</math> es el haz difractado.</p>  | 13             |
| <p><b>Fig. 2.5</b> Factor de estructura <math>F(hkl)</math> en un diagrama de Argand; <math>\phi(hkl)</math> es la fase resultante y la amplitud <math> F(hkl) </math> es representada por OF, R es la parte real e I es la parte imaginaria .</p>   | 15             |
| <p><b>Fig. 2.6</b> Máximo principal y subsidiario en la función de interferencia</p>   | 21             |
| <p><b>Fig. 2.7</b> Curva de la dependencia de la fuerza de Van der Waals (F) vs. la distancia de separación de la punta a la muestra (d).</p>  | 28             |
| <p><b>Fig. 5.1.</b> Dispositivo de recocido de las películas delgadas de ZnS:Cu sin vacío.</p>   | 34             |
| <p><b>Fig. 6.1.</b> Patrón de difracción simulado con el programa Powder Cell 2.3 para la fase cúbica del ZnS (radiación <math>K\alpha</math> de Co).</p>  | 41             |
| <p><b>Fig. 6.2.</b> Patrón de difracción simulado con el programa Powder Cell 2.3 para la fase hexagonal del ZnS (radiación <math>K\alpha</math> de Co).</p>   | 41             |
| <p><b>Fig. 6.3.</b> Patrones de difracción del blanco de ZnS, a) antes</p>   | 42             |

de la evaporación por haz de electrones, b) después de la evaporación por EBE (radiación  $K_{\alpha}$  Cu).

**Fig. 6.4.** Patrón de difracción del sustrato de cerámica 43

BaTiO<sub>3</sub> policristalino (radiación  $K_{\alpha}$  de Co).

**Fig. 6.5.** Patrón de difracción simulado con el programa Powder Cell 43

2.3 para el compuesto de SnO<sub>2</sub> (radiación  $K_{\alpha}$  de Co).

**Fig. 6.1.1** Patrones de difracción de las películas de ZnS sobre 45

sustrato de vidrio sin recocido. a) Blanco de ZnS,

b) Blanco de ZnS-Cu-Al (radiación  $K_{\alpha}$  de Co).

**Fig. 6.1.2** Patrón de difracción de la película de ZnS sobre 46

sustrato de vidrio. Recocido en atmósfera de ZnS a  $T = 600$  °C

(radiación  $K_{\alpha}$  de Co).

**Fig. 6.1.3** Patrones de difracción de las películas delgadas de ZnS 47

sobre sustrato de vidrio, recocido con polvo de ZnS-Cu-Cl a

$T = 600$  °C,  $C_{Cl} = 2$  % atómico. a)  $C_{Cu} = 0.03$  %,

b)  $C_{Cu} = 0.3$  % (radiación  $K_{\alpha}$  de Co).

**Fig. 6.1.4** Patrón de difracción simulado con el programa Powder 49

Cell 2.3 para el compuesto de Cu(Zn)SO<sub>4</sub> (radiación  $K_{\alpha}$  de Co).

**Fig. 6.1.5** Patrón de difracción simulado con el programa Powder Cell 49

2.3 para el compuesto de ZnCl<sub>2</sub> (radiación  $K_{\alpha}$  de Co).

**Fig. 6.2.1** Patrones de difracción de las películas delgadas de ZnS 51

y ZnS:Cu sobre sustrato de cerámica sin recocido. a) blanco de

ZnS con espesor de la película de  $1 \mu\text{m}$ , b) blanco de ZnS-Cu

( $C_{Cu} = 0.2$  %), con espesor de la película de  $1.6 \mu\text{m}$ .(radiación  $K_{\alpha}$  Co).

**Fig. 6.2.2** Patrones de difracción de las películas de ZnS sobre 52

sustrato de cerámica recocidas en atmósfera rica de S<sub>2</sub> con vapores

de Ga: a)  $T = 400$  °C, blanco de Cu ( $C_{Cu} = 0.2$  %),

b)  $T = 950$  °C ( $C_{Cu} = 0$  %) (radiación  $K_{\alpha}$  Co).

**Fig. 6.2.3** Patrones de difracción de las películas de ZnS sobre sustrato 54

de cerámica. a) recocida en atmósfera rica de S<sub>2</sub> con vapores de Ga a T = 1000 °C, blanco de Cu (C<sub>Cu</sub> = 0.5 %), b) recocida con átomos de Cu y Cl con C<sub>Cu</sub> = 0.2 % y C<sub>Cl</sub> = 2 % atómico a T ) 800 °C (radiación K<sub>α</sub> Co).

**Fig. 6.2.4** Patrones de difracción de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de cerámica con dos pasos de recocido: 1. En polvo de ZnS: Cu, Cl con C<sub>Cu</sub> = 0.2 % y C<sub>Cl</sub> = 2 % atómico a T = 650 °C, 2. En atmósfera rica de S<sub>2</sub> con vapores de Ga. a) T = 800 °C y b) T = 950 °C. (radiación K<sub>α</sub> Co). 56

**Fig. 6.3.1** Diferencia de las condiciones de difracción al inclinar la muestra. a) sin inclinación, b) inclinada. 57

**Fig. 6.3.2** Esquema de rotación e inclinación de la muestra. 58

**Fig. 6.3.3.** Perfil del pico de difracción del polvo de ZnS con la fase cúbica y hexagonal mezcladas, a) perfil del pico de difracción en la dirección <111>, b) deconvolución del perfil del pico por medio de las contribuciones del doblete K<sub>α</sub> y de las dos fases del ZnS. 61

**Fig. 6.3.4.** Perfil del pico de difracción del polvo de ZnS con la fase cúbica y hexagonal mezcladas, a) perfil del pico de difracción en la dirección <220>, b) deconvolución del perfil del pico por medio de las contribuciones del doblete K<sub>α</sub> y de las dos fases del ZnS. 62

**Fig. 6.3.5** Esquema de la penetración de los rayos X en el polvo y en la película de ZnS. 63

**Fig. 6.3.6.** Perfil del pico de difracción de la película delgada de ZnS sin recocido, a) perfil del pico de difracción en la dirección <111>, b) deconvolución del perfil del pico de las contribuciones del doblete K<sub>α</sub>. 67

**Fig. 6.3.7.** Perfil del pico de difracción de la película de ZnS sin recocido a) perfil del pico de difracción en la dirección <220>, 68

b) deconvolución del pico de difracción de las contribuciones del doblete  $K_{\alpha}$

**Fig. 6.3.8.** Perfil del pico de difracción de la película de ZnS recocida en atmósfera rica de  $S_2$  con átomos de Cl ( $C_{Cl} = 2\%$ ) y Cu ( $C_{Cu} = 0.03\%$  at) a  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a) perfil del pico de difracción en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , b) deconvolución del pico de difracción de las contribuciones del doblete  $K_{\alpha}$ . 69

**Fig. 6.3.9.** Perfil del pico de difracción de la película de ZnS recocida en atmósfera rica de  $S_2$  con átomos de Cl ( $C_{Cl} = 2\%$ ) y Cu ( $C_{Cu} = 0.03\%$  at) a  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a) perfil del pico de difracción en la dirección  $\langle 220 \rangle$ , b) deconvolución del pico de difracción de las contribuciones del doblete  $K_{\alpha}$ . 70

**Fig. 6.3.10.** Perfil del pico de difracción de la película de ZnS recocido en atmósfera rica de  $S_2$  con átomos de Cl ( $C_{Cl} = 2\%$ ) y Cu ( $C_{Cu} = 0.3\%$  at) a  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a) perfil del pico de difracción en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , b) deconvolución del pico de difracción de las contribuciones del doblete  $K_{\alpha}$ . 71

**Fig. 6.3.11.** Perfil del pico de difracción de la película de ZnS recocida en atmósfera rica de  $S_2$  con átomos de Cl ( $C_{Cl} = 2\%$ ) y Cu ( $C_{Cu} = 0.3\%$  at) a  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a) perfil del pico de difracción en la dirección  $\langle 220 \rangle$ , b) deconvolución del pico de difracción de las contribuciones del doblete  $K_{\alpha}$ . 72

**Fig. 6.4.1** Morfología de la superficie de la película de ZnS depositada del blanco de ZnS sobre sustrato de vidrio, obtenida por MFA. a) imagen en tres dimensiones de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada, c) histograma de alturas. 78

**Fig. 6.4.2** Morfología de la superficie de la película de ZnS-Cu, Al depositada del blanco de ZnS con átomos adicionales de Cu y Al, obtenida por MFA, a) imagen en tres dimensiones de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada, c) histograma de alturas. 79

|  |    |
|--|----|
| <b>Fig. 6.4.3</b> Morfología de la superficie de la película de ZnS recocida en atmósfera rica de S <sub>2</sub> , obtenida por MFA, a) imagen en tres dimensiones de 1*1 micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.  | 80 |
| <b>Fig. 6.4.4</b> Morfología de la superficie de la película de ZnS recocida en polvo de ZnS-Cu, Cl, C <sub>Cu</sub> = 0.03% y C <sub>Cl</sub> = 2 % at., obtenida por MFA, a) imagen en tres dimensiones de 1*1 micra, b) área analizada, c) histograma de alturas. | 81 |
| <b>Fig. 6.4.5</b> Morfología de la superficie de la película de ZnS recocida en polvo de ZnS-Cu, Cl, C <sub>Cu</sub> = 0.3 % y C <sub>Cl</sub> = 2 % at., obtenida por MFA, a) imagen en tres dimensiones de 1*1 micra, b) área analizada, c) histograma.            | 82 |
| <b>Fig. 6.5.1</b> Morfología de la superficie del ZnS obtenida por MFA sin recocido. a) imagen en 3D de 1*1 micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.  | 85 |
| <b>Fig. 6.5.2</b> Morfología de la superficie del ZnS-Cu (C <sub>Cu</sub> = 0.2 % at) sin recocido, obtenida por MFA. a) imagen en 3D de 1*1 micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.   | 86 |
| <b>Fig. 6.5.3</b> Morfología de la superficie del ZnS-Cu (C <sub>Cu</sub> = 0.2 % at) recocido en atmósfera rica de S <sub>2</sub> con vapores Ga a T = 400 °C, obtenida por MFA. a) imagen en 3D de 1*1 micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.         | 88 |
| <b>Fig. 6.5.4</b> Morfología de la superficie del ZnS recocido en atmósfera rica de S <sub>2</sub> con vapores de Ga a T = 950 °C obtenida por MFA, a) imagen en 3D de 1*1 micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.                                       | 89 |
| <b>Fig. 6.5.5</b> Morfología de la superficie del ZnS-Cu (C <sub>Cu</sub> = 0.5 %) recocido en atmósfera rica de S <sub>2</sub> con vapores de Ga a T = 1000 °C, obtenida por MFA. a) imagen en 3D de 1*1 micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.        | 90 |



**Fig. 6.5.6** Morfología de la superficie de la película de ZnS recocida 92  
en polvo de ZnS:Cu, Cl;  $C_{Cu} = 0.2 \%$  y  $C_{Cl} = 2 \%$  at; a  $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$   
obtenida por MFA, a) imagen en 3D de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada,  
c) histograma de alturas.

**Fig. 6.5.7** Morfología de la superficie del ZnS recocida con dos pasos, 93  
1. en polvo de ZnS: Cu, Cl; con  $C_{Cu} = 0.2 \%$  y  $C_{Cl} = 2 \%$  at;  
a  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ . 2. en atmósfera rica en  $S_2$  con vapores de  
Ga a  $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  obtenida por MFA, a) imagen en 3D  
de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.

**Fig. 6.5.8** Morfología de la superficie del ZnS recocida con dos pasos, 94  
1. en polvo de ZnS: Cu, Cl; con  $C_{Cu} = 0.2 \%$  y  $C_{Cl} = 2 \%$  at; a  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  
2. en atmósfera rica en  $S_2$  con vapores de Ga a  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtenida por  
MFA, a) imagen en 3D de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada,  
c) histograma de alturas.

## INDICE DE TABLAS

|  | <u>Paginas</u> |
|--|----------------|
| <b>Tabla 2.1.</b> Sulfuro de Zinc con diferentes dopados en dispositivos Electro-luminiscentes.  | 7              |
| <b>Tabla 5.1</b> Condiciones de preparación y recocido de las películas de ZnS sobre sustrato de vidrio.   | 35             |
| <b>Tabla 5.2</b> Condiciones de preparación y recocido de las películas de ZnS sobre sustrato de cerámica.   | 36             |
| <b>Tabla 5.3.</b> Datos de los coeficientes de absorción de masa ( $\mu/\rho$ ) para azufre y zinc y los coeficientes de absorción ( $\mu$ ) para el compuesto de ZnS con diferentes radiaciones   | 38             |
| <b>Tabla 6.3.1.</b> Posición de los picos de difracción calculados para la dirección $\langle 111 \rangle$ .   | 59             |
| <b>Tabla 6.3.2.</b> Posición de los picos de difracción calculados para la dirección $\langle 220 \rangle$ .   | 60             |
| <b>Tabla 6.3.3</b> Ancho instrumental obtenido de los perfiles de los picos de difracción para las direcciones $\langle hkl \rangle$ .   | 61             |
| <b>Tabla 6.3.4.</b> Corrección al ancho instrumental debida a la diferencia en la penetración de los rayos X en el polvo de ZnS y el espesor de la película de ZnS.  | 65             |
| <b>Tabla 6.3.5</b> Ancho instrumental corregido obtenido de los perfiles de los picos de difracción para las direcciones $\langle hkl \rangle$ .   | 65             |
| <b>Tabla 6.3.6</b> Anchos de los picos de difracción de las películas delgadas de ZnS obtenidos de la deconvolución de los picos de las contribuciones del doblete $K_{\alpha}$ y los anchos físicos de los picos calculados, así, como los tamaños de cristalito calculados para la dirección $\langle 111 \rangle$ . | 74             |
| <b>Tabla 6.3.7</b> Anchos de los picos de difracción de las películas delgadas de ZnS obtenidos de la deconvolución de los picos de las contribuciones del doblete $K_{\alpha}$ y los anchos físicos de los picos calculados, así, como los tamaños de cristalito calculados para la dirección $\langle 220 \rangle$   | 75             |

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabla 6.4</b> Datos proporcionados por el MFA de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de vidrio.   | 76 |
| <b>Tabla 6.5</b> Datos proporcionados por el MFA de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de cerámica. | 83 |

## RESUMEN

Las películas delgadas de ZnS con dopado de Cu son muy promisorias para emitir luz en los colores azul y verde. Actualmente estas películas no se utilizan para aplicaciones opto-electrónicas por su rápida degradación y baja brillantez.

Se presenta la caracterización de la *estructura cristalina* y la *morfología de la superficie* de las películas de ZnS:Cu preparadas por el método de Evaporación por Haz de Electrones (EBE) sobre vidrio y BaTiO<sub>3</sub>, posteriormente recocidas con un tratamiento original sin vacío.

En el proceso de deposición de las películas de ZnS por EBE se utilizaron tres blancos: ZnS, ZnS con Cu y ZnS con Cu y Al. Las películas de ZnS y ZnS:Cu fueron recocidas después a presión atmosférica en un ambiente rico de S<sub>2</sub> durante una hora. Se hicieron recocidos con diferentes condiciones: 1) en el polvo de ZnS puro (atmósfera de S<sub>2</sub>) ó de ZnS con Cu y Cl a T = 600-800 °C; 2) en una atmósfera rica de S<sub>2</sub> con vapores adicionales de Ga con T = 400-1000 °C; 3) con dos etapas de recocido: a) con polvo de ZnS con Cu y Cl a T = 650 °C, b) en una atmósfera rica de S<sub>2</sub> con vapores adicionales de Ga con T = 800-950 °C.

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X con el difractómetro D500 Siemens (radiación de **Co K<sub>α</sub>**) para la determinación de la *estructura cristalina* de las fases del ZnS. Para determinar el *tamaño de grano* se uso el difractómetro D8 Advance de Bruker (radiación de **Cu K<sub>α</sub>**). Con el microscopio de fuerza atómica (MFA) Park Scientific evaluamos la *morfología de la superficie* de las películas de ZnS.

Después del crecimiento la fase presente del ZnS es la cúbica con textura en la dirección <111> sin que influya el substrato y el tipo de blanco. Dependiendo de las condiciones de recocido como la temperatura, la presencia y concentración de los átomos adicionales de Cu y Cl en el ambiente de recocido, ocurre la transición de fase del ZnS de la cúbica a la hexagonal a menor temperatura (800 °C), comparada con la temperatura de transición de fase del ZnS (1020 °C). Se aclaro que los átomos de Ga y Cl no solo actúan como co-dopantes para la luminiscencia sino también como activadores del proceso de recristalización en los recocidos.

## ABSTRACT

ZnS thin films with dopant of Cu are very promising for emitting light with blue and green colors. Actually these films are not used for opt-electronics applications due to their fast degradation and low brightness.

The characterization of the *crystalline structure* and the *surface morphology* of ZnS:Cu thin films prepared by Electron Beam Evaporation (EBE) on BaTiO<sub>3</sub> and glass substrates and after post-deposition annealing by original non-vacuum method is presented.

ZnS thin films were deposited by EBE and three types of the targets such as ZnS, ZnS-Cu and ZnS-Cu, Al were used. ZnS and ZnS:Cu films were annealed after deposition at the atmospheric pressure in S<sub>2</sub>-rich ambient during one hour. Thin films were annealed in different conditions. 1) in the pure ZnS (S<sub>2</sub>-rich ambient) or ZnS-Cu, Cl powder at 600-800 °C. 2) in S<sub>2</sub>-rich atmosphere with additional vapors of Ga at 400-1000 °C, 3) two steps of annealing: a) in ZnS-Cu, Cl powder at 650 °C, b) in the S<sub>2</sub>-rich atmosphere with additional vapors of Ga at 800-1000 °C

X-ray diffraction technique was used for determination *crystal structure* of phase of ZnS with Siemens D500 X-ray diffractometer (Co K $\alpha$  radiation). Bruker D8 Advance X-ray diffractometer (Cu K $\alpha$  radiation) was used for determine the *grain size*. *Surface morphology* of the films was investigated by Atomic Force Microscopy (AFM) with Park Scientific microscope.

After the deposition the ZnS films had only cubic crystal structure with texture in <111> direction. Depending on annealing conditions such as temperature, presence and concentration of additional atoms of Cu and Cl in the ambient of the annealing the phase transition of the ZnS from the cubic to hexagonal structure takes place at less temperature (800 °C) than phase transition of ZnS (1020 °C). It was clarified that atoms of Ga and Cl act not only as co-dopants for luminescence also as activators of the recrystallization process at the annealing.

## 1.INTRODUCCIÓN

Los investigadores buscan métodos de fabricación para mejorar las propiedades opto-electrónicas de un material luminiscente en la longitud de onda del color azul, para formar todos los colores en las pantallas en dispositivos electroluminiscentes. El ZnS emite en la longitud de onda del azul, verde y amarillo [1] cuando es dopado con Cu y es un buen candidato como fósforo debido a su alta eficiencia.

Las películas delgadas tienen muchas ventajas para las aplicaciones en las pantallas electroluminiscentes, como por ejemplo: una resolución más alta, un mejor contraste, una baja disipación de la energía con ahorro de la misma, la posibilidad de usar una gran área, además de que ocupan menos espacio comparadas con las pantallas que utilizan cinescopio [2].

Recientes investigaciones de las películas delgadas electroluminiscentes tienen como objetivo el mejoramiento de los métodos de preparación, haciéndolos más sencillos y sin equipos altamente sofisticados a un menor costo [3], con materiales que emitan en el color azul. Las películas delgadas de ZnS:Cu son muy competentes para emitir en los colores azul y verde, pero en la actualidad estas películas preparadas por conocidos métodos de vacío no se usan debido a su degradación y baja brillantez relativa en dispositivos a base de otros compuestos electroluminiscentes de corriente alterna. Los parámetros operacionales y la rapidez de la degradación dependen fuertemente de la estructura cristalina y la perfección estructural de las películas delgadas que están determinadas por la técnica de deposición, por el proceso de preparación y tratamientos térmicos de las películas.

El método de Evaporación por Haz de Electrones es muy conocido para depositar películas delgadas y una nueva técnica de recocido sin vacío fue desarrollada [4], para mejorar las características electroluminiscentes de las películas delgadas de ZnS:Cu, la cual consiste en un co-dopado de ciertas impurezas en alta temperatura en atmósfera rica de S<sub>2</sub> a presión atmosférica.

## 2. PELÍCULAS DELGADAS DE ZnS PARA APLICACIONES OPTO-ELECTRÓNICAS

### *2.1 Características del Sulfuro de Zinc (ZnS) y aplicaciones como fósforo*

En la actualidad y desde hace años el desarrollo de un material luminiscente eficiente en la longitud de onda del color azul del espectro electromagnético para formar todos los colores en las pantallas (colores primarios rojo, verde y azul), ha llevado a los investigadores a desarrollar películas con capas activas para la preparación de estos dispositivos.

El fenómeno de luminiscencia se presenta cuando una sustancia absorbe energía, una parte de la cual puede ser re-emitida en forma de radiación electromagnética en el espectro visible. El fenómeno consiste de dos pasos: la excitación del sistema electrónico del sólido y la subsiguiente emisión de fotones. Cuando la excitación se lleva a cabo por la aplicación de un campo eléctrico se llama electroluminiscencia (EL); con el bombardeo de fotones se conoce como fotoluminiscencia (FL); cuando se hace la excitación con un haz de electrones se llama cátodoluminiscencia (CL) ó por una reacción química es quimiluminiscencia (QL).

El ZnS es un material muy conocido por su alta eficiencia como fósforo y es un compuesto semiconductor de banda directa, formado de los elementos de los grupos II-VI de la tabla periódica.

El ZnS tiene dos formas alotrópicas [5]: la fase  $\beta$  blenda de Zinc (esfalerita cúbica, Figura 2.1) que es más estable a temperaturas menores de 1000 °C y la fase  $\alpha$  (hexagonal wurzita, Figura 2.2).

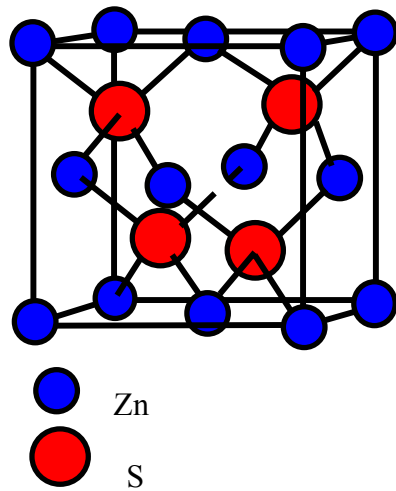


Fig. 2.1 Estructura cristalina del ZnS de la fase  $\beta$  blenda de Zinc (esfalerita cúbica). La posición de los átomos de Zinc es:  $(0, 0, 0)$ ;  $(1/2, 1/2, 0)$ ;  $(0, 1/2, 1/2)$ ;  $(1/2, 0, 1/2)$  y de Azufre es:  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ;  $(3/4, 3/4, 1/4)$ ;  $(1/4, 3/4, 3/4)$ ;  $(3/4, 1/4, 3/4)$  [6].

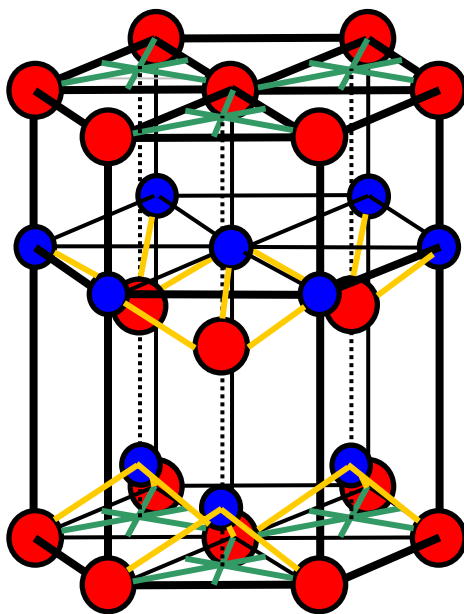


Fig. 2.2 Estructura Cristalina del ZnS de la fase  $\alpha$  (hexagonal wurzita). La posición de los átomos de Zinc es  $(1/3, 2/3, z)$  y  $(2/3, 1/3, 1/2 + z)$  con  $z = 0.375$  y la de los átomos de Azufre es  $(1/3, 2/3, 0)$  y  $(2/3, 1/3, 1/2)$  [6].



La temperatura de transición de la fase  $\beta$  a la fase  $\alpha$  es a  $1020^\circ\text{C}$  en estado sólido [7,8], pero ambas pueden coexistir a temperatura ambiente. En general se reconoce que la estructura de tipo cúbica se presenta cuando los enlaces predominantes son los covalentes y cuando el sistema tiene enlaces predominantes iónicos favorece a la forma hexagonal. También se ha reportado que ambas fases pueden coexistir mezcladas en polvo de ZnS que es posible obtener usando diferentes técnicas de crecimiento produciendo un material electroluminescente efectivo [9-12]. Encontraron que la proporción óptima de producción deseable es



de 0.76 para la fase hexagonal y 0.24 para la fase cúbica del ZnS:Tm, Li [12] en forma de polvo para electroluminiscencia.

Frecuentemente la habilidad de un material para exhibir luminiscencia es asociada a la presencia de activadores, estos activadores pueden ser impurezas de átomos en concentraciones relativamente pequeñas ó pequeños excesos de uno de los constituyentes del material. La incorporación de un átomo activador en un sólido cristalino en general produce niveles de energía localizados en la banda prohibida.

Para activar ZnS con Cu, Ag, Au, Li, Na y Mn, Kröger y colaboradores [13] mostraron que estos elementos se acomodan en la red de ZnS de acuerdo con el principio de compensación de carga.

En la Figura 2.3 se muestran los espectros de electroluminiscencia del ZnS dopado con Cu, Ag, Mn y un exceso de Zn (autoactivación)[14].

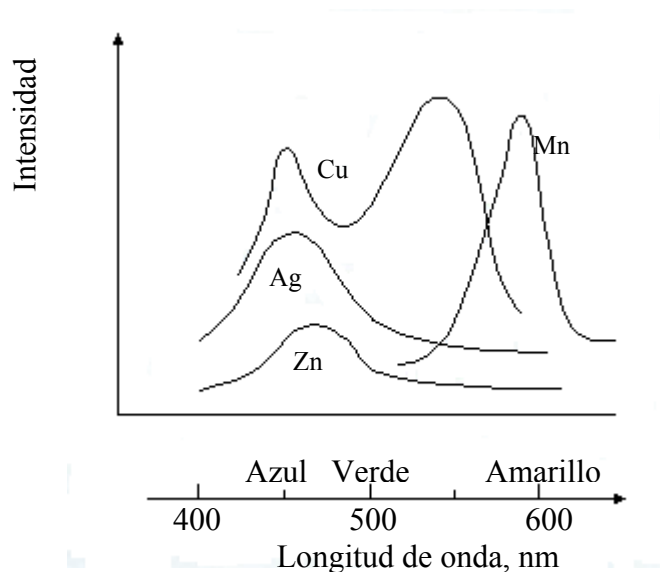


Fig. 2.3 Espectros de luminiscencia para materiales fosforescentes de ZnS con excitación ultravioleta. Las curvas marcadas con Cu, Ag y Mn son de ZnS activado con estos metales. La curva marcada con Zn es ZnS “autoactivado” [14].

El ZnS puede dar varios colores en dispositivos electroluminiscentes cuando es dopado con diferentes iones [15, 16] (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Sulfuro de Zinc con diferentes dopados en dispositivos Electroluminiscentes.

| <u>Fósforo</u>   | <u>Color</u>                |
|--|-----------------------------|
| ZnS:Mn [17]  | Amarillo-naranja            |
| ZnS:SmF <sub>3</sub> [18]<br>ZnS:Sm, Cl<br>ZnS:Mn (con filtro) | Rojo                        |
| ZnS:Tb, F [19]   | Verde                       |
| ZnS:Cu [20]<br>ZnS:Cu, Ga [21]                                 | Azul-verde                  |
| ZnS:Tm [22]<br>ZnS:Tm, Li [12]                                 | Azul (CL y FL)<br>Azul (EL) |

La energía de la banda prohibida del ZnS es de 3.54 eV para la fase cúbica y 3.8 eV para la fase hexagonal [23]. Cuando ambas fases están mezcladas, la energía promedio de la banda prohibida decrece cuando la fracción de la fase cúbica se incrementa [24].

En dispositivos electroluminescentes la eficiencia del ZnS es proporcionada por un número fijo de centros luminescentes, que están relacionados directamente al número de transporte que perdura hasta una energía bastante alta para excitar los centros. El número de portadores dentro de la alta energía depende a su vez de la función de distribución y de la densidad de estados. Recientemente cálculos teóricos [25] predicen que la energía promedio es menor en la fase hexagonal que en la fase cúbica sobre el rango completo de 100 kV/cm hasta 2 MV/cm. Esto implica que los coeficientes de ionización en promedio son mas alto (alrededor de 30 %) en la fase esfalerita que en la wurzita y esto puede ser atribuido a la diferencia de la densidad de estados entre las dos fases. La mayor densidad de estados produce que la masa efectiva promedio sea más alta y entonces produce

que los portadores sean más lentos (fríos) en un campo eléctrico grande y por lo tanto la distribución electrónica es más fría.

Además el ZnS es usado en forma de polvo en los osciloscopios de las pantallas de emisión de campo en tubos de rayos catódicos [26-29]. En estas y otras aplicaciones el uso de películas delgadas mejora la resolución y el contraste de estos dispositivos [30, 31], además de tener baja disipación de energía y la posibilidad de usar una gran área.

El ZnS:Cu atrae gran atención como emisor en las longitudes de onda de 470 nm que corresponde al color azul y de 520 nm al color verde en el espectro visible (Figura 2.3). La primera observación de la luminiscencia del ZnS:Cu fue hecha en 1866 por Théodore Sidot, quien observó que en el crecimiento de un cristal de ZnS por un método de sublimación exhibía fosforescencia. El Cu se incorpora a la red en estado de oxidación +1 sustituyendo al átomo de  $Zn^{2+}$  y lleva a la necesidad de la presencia de uno de los casos, un catión intersticial ó una vacancia de anión, a menos que esté presente un catión trivalente como  $Al^{3+}$  ó  $Ga^{3+}$ , ó un anión monovalente como el  $Cl^-$ . La solubilidad del Cu en el ZnS puede ser muy dependiente de la concentración de estos iones.

Históricamente el mejor material emisor para electroluminiscencia en la longitud de onda del azul es SrS:Cu con longitud de onda de 450 nm comparado con ZnS:Cu con longitud de 470 nm. La producción del SrS:Cu como fósforo estable requiere de un material patrón de muy alta calidad y de un rápido tratamiento térmico a altas temperaturas [32]. La desventaja de este material es que requiere una técnica expansiva por ejemplo Epitaxia de Capas Atómicas (ALE por sus siglas en ingles), por lo que los costos de producción son mayores. Sin embargo la obtención de películas delgadas electroluminescentes (PDEL) con una brillantez eficiente y estable requiere de muchos años de investigación, por ejemplo la primera publicación de PDEL del ZnS:Mn apareció en 1954 [33], el desarrollo de un dispositivo viable en 1974 [34] y con la técnica de ALE en 1980 [35].

Las Películas delgadas de ZnS:Mn se produce industrialmente en:

- Sharp Corporation en Japón por EBE
- Planar Systems, en USA por evaporación térmica.
- Finlux-Lohja, en Finlandia por epitaxia de capas atómicas

Las películas delgadas de ZnS:Cu obtenidas por los métodos conocidos de vacío no son adecuadas para las aplicaciones opto-electrónicas; porque tienen una rápida degradación en dispositivos electro-luminescentes de corriente alterna en contraste con ZnS:Mn que tiene una alta brillantez y un tiempo de decaimiento mayor a  $10^4$  horas [36].

La estructura cristalina que se presenta en las películas delgadas de ZnS depende del método utilizado para su fabricación y de las condiciones de deposición. Las técnicas usadas para la fabricación de películas delgadas con capas activas para las pantallas son: Evaporación por Haz de Electrones (EBE por sus siglas en Ingles) [37], chisporroteo (sputtering) magnético [38], Epitaxia de Capas Atómicas [39], Epitaxia de Haz Molecular [40], Deposición Química de Vapores Metal-Orgánicos (MOCVD por sus siglas en Ingles) [41], entre otros.

Ohwaki y colaboradores encontraron que las características de emisión en películas delgadas de ZnS:SmF<sub>3</sub> dependen más de la concentración del dopado y la altura de los granos en la dirección del espesor de la película que de la uniformidad ó del grado de orientación con el sustrato [18].

Realmente la concentración de impurezas afecta la temperatura de transición entre dos fases cuando ambas existen; esto fue reportado en el caso de impurezas de AgI [42]. En películas de ZnS:Mn depositadas por EBE a 473 ° K la transformación de fase de esfalerita a wurzita fue observada después de un subsiguiente recocido a 723 ° K [43].

Los defectos influyen en la disipación de la energía produciendo una ineficiencia entre la relación excitación-emisión. Estos defectos como la presencia de sub-granos, pequeño tamaño de grano y dislocaciones causan una baja brillantez [44, 45] y reducen la eficiencia del fósforo [46].

Fue reportado que la pérdida de energía de los electrones calientes transportadores a través de una capa de la película delgada de ZnS:Mn causada por dispersión y/o trampas en las fronteras de grano puede ser reducida cuando aumenta el tamaño de grano [16].

Después del proceso de crecimiento con diferentes técnicas se encuentran una gran cantidad de defectos y el recocido con presencia de co-activadores mejora la calidad de la estructura cristalina aumentando la brillantez en EL y FL, reduciendo el voltaje y produciendo cambios en el espectro. Además la disminución de los defectos hace más difícil la movilidad de los iones de  $\text{Cu}^+$  [47].

La estructura cristalina (fases, perfección, textura) de las películas y la concentración de centros emisores influyen en las características de la emisión (intensidad, voltaje de excitación, tiempo de decaimiento de la emisión) por lo que son estudiadas para elegir el método de deposición y la optimización de los parámetros de fabricación tales como temperatura del sustrato, tiempo de deposición (espesor) y tratamientos térmicos en diferentes atmósferas.

Recientemente se mostró la posibilidad de mejorar las características de degradación de las películas de ZnS:Cu, obtenidas por evaporación del haz de electrones (EBE) y un recocido especial después de la deposición[48, 49]. Solo películas con propiedades estables de electroluminiscencia pueden ser empleadas en la industria manufacturera.

## ***2.2 Determinación de la estructura de los materiales por difracción de rayos X***

La difracción de rayos X es una técnica de análisis estructural que tiene la ventaja de ser no destructiva, además se usa para resolver problemas de medidas de tensión interna, en la determinación del tamaño del cristalito, en el estudio de equilibrio de fases, en la determinación de la orientación de un monocristal o en el conjunto de orientaciones preferenciales en un agregado policristalino (textura).

Los rayos X son producidos normalmente en tubos de rayos X que emiten simultáneamente dos tipos de espectros: **espectro continuo** que es causado por la rápida desaceleración de los electrones en el campo coulombiano de los átomos del blanco y el **espectro característico** que aparece cuando el voltaje alcanza un cierto valor crítico característico del blanco para la excitación de los electrones y depende de la estructura electrónica de los átomos del blanco.

Cuando los rayos X encuentran materia, una parte de ellos es transmitida y la otra es absorbida.

Experimentalmente se muestra que la intensidad de un haz incidente de rayos X decrece fraccionalmente cuando atraviesa una sustancia homogénea proporcionalmente a la distancia que atraviesa  $x$  [50]:

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx, \quad (2.1)$$

donde:

$I$  es la intensidad de los rayos X.

$\mu$  es el coeficiente de absorción lineal.

Integrando:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.2)$$

Donde:

$I_0$  es la intensidad del haz incidente de rayos X

$I_x$  es la intensidad del haz transmitido después de atravesar una distancia  $x$ .

El coeficiente de absorción  $\mu$  depende de la densidad  $\rho$  del objeto, por lo que definiendo  $\frac{\mu}{\rho}$  como el coeficiente de absorción de masa que es constante para el elemento e independiente del estado físico de la materia (sólido, líquido, o gas) se obtiene.

$$I_x = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x} \quad (2.3)$$

Para conocer el coeficiente de absorción de masa de una sustancia que contiene más de un elemento se toma la fracción de peso de cada elemento y los coeficientes de absorción de masa de los componentes, es decir:

$$\frac{\mu}{\rho} = \omega_1 \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_1 + \omega_2 \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_2 + \dots + \omega_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (2.4)$$

donde:

$\omega_i$  es la fracción de peso del elemento  $i$  en el compuesto.

$\left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$  es el coeficiente de absorción de masa del elemento  $i$ .

El *borde de absorción* es un valor de la energía característico de los átomos del material en el que la intensidad de los rayos X transmitida sufre una caída brusca y depende del número atómico.

El método de polvo de la difracción de rayos X fue ideado independientemente por Debye y Scherrer en Alemania en 1917 y por Hull en los Estados Unidos. Es el método más usado en difracción de rayos X debido a que proporciona información de la estructura cristalina del material investigado [51], con un bajo costo y facilidad de manejo.

Una muestra de polvo ideal consiste de un enorme número de pequeños cristales de tamaños entre  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$  cm orientados completamente al azar. Este método utiliza la radiación monocromática, usualmente el doblete  $K_{\alpha}$  de rayos X, sobre una muestra de polvo. La radiación es monocromada por la reflexión en un cristal ó por el uso de filtros cuya longitud de onda correspondiente al borde de absorción K caiga a la mitad de las líneas  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  del ánodo del tubo utilizado.

Para un conjunto de planos cristalinos con espaciamiento  $d_{(hkl)}$ , hay muchos cristales en el polvo orientados con respecto al haz incidente de rayos X, de tal manera que estos planos difractan. La condición se expresa mediante la ley de Bragg:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda \quad (2.5)$$

donde:

$d_{(hkl)}$  es la distancia interplanar,

$\theta$  es el ángulo de Bragg formado por el haz incidente (o el haz difractado) con el plano  $hkl$  de la muestra.

$\lambda$  es la longitud de onda utilizada

$n$  es un número entero e indica el orden de reflexión.

En la Figura 2.4 se presenta el esquema de difracción de rayos X por un cristal.

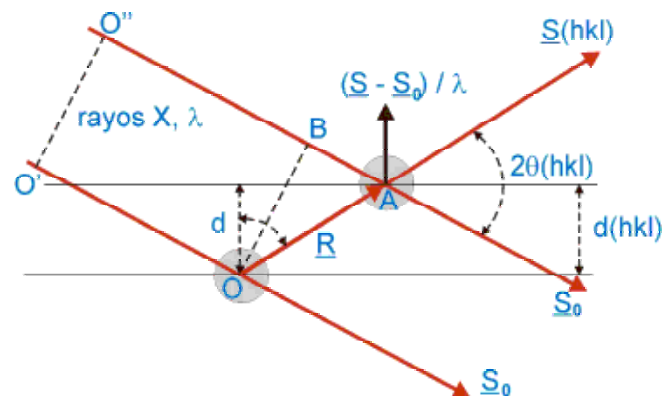


Fig. 2.4 Difracción de rayos X por un cristal.  $\underline{S}_0$  es el haz incidente,  $\underline{S}$  es el haz difractado.

Estos planos difractan en el ángulo  $2\theta$  con la dirección del haz primario y los haces difractados forman un cono de ángulo  $4\theta$ . Para cada familia de planos de espaciamiento  $d_{(hkl)}$ , hay un cono. Usualmente dichos conos son registrados parcialmente en los difractómetros [51].

El detector se mueve alrededor de la muestra a una velocidad de  $2\theta^\circ/\text{min}$ , mientras la muestra se mueve  $\theta^\circ/\text{min}$ ; en esta forma los haces incidente y difractado siempre forman ángulos iguales con la superficie de la muestra.

Si se mide la posición de un pico de difracción de la película se puede determinar  $\theta$  y si se conoce la longitud de onda  $\lambda$  se puede calcular el espaciamiento  $d_{(hkl)}$  de los planos de la red que reflejaron y produjeron la difracción cumpliendo la ley de Bragg (Ecuación 2.5). La distribución de las intensidades



integradas junto con los valores del espaciamiento interplanar son determinantes para la estructura del material investigado.

El poder de dispersión por todos los átomos de una celda unitaria es llamado el **factor de estructura**. Su valor se obtiene sumando todas las contribuciones de los átomos individuales. Si una celda unitaria contiene  $N$  átomos, con coordenadas fraccionales  $u_1, v_1, w_1, u_2, v_2, w_2, u_3, v_3, w_3, \dots, u_n, v_n, w_n$  y factores de dispersión atómica  $f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$  respectivamente, entonces el factor de estructura para la reflexiones  $hkl$  está dado por:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^N f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad (2.6)$$

donde:

$h, k, l$  son números enteros conocidos como índices de Miller.

La interpretación física del factor de estructura es la capacidad de un arreglo atómico de dispersar la radiación incidente cumpliendo la ley de Bragg.

El factor de estructura expresa la amplitud y fase de la onda resultante. El valor absoluto  $|F|$  nos da la amplitud de la onda resultante en términos de la amplitud de onda dispersada por un solo electrón.

$$|F| = \frac{\text{amplitud de la onda dispersada por todos los átomos de la celda unitaria}}{\text{amplitud de la onda dispersada por un electrón}}$$

$F$  es en general un número complejo, es decir la fase de la onda dispersada puede tener alguna fase diferente con respecto a la onda dispersada por un átomo en el origen de la celda unitaria.

En el factor de estructura intervienen los factores de dispersión atómica y para obtenerlos se necesita hacer las consideraciones siguientes:

Hay dos clases de dispersión: a) la dispersión coherente (elástica) y b) la dispersión modificada por el efecto Compton (incoherente).

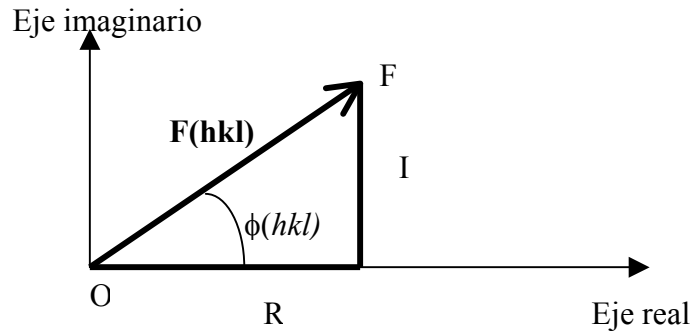


Fig. 2.5 Factor de estructura  $F(hkl)$  en un diagrama de Argand;  $\phi(hkl)$  es la fase resultante y la amplitud  $|F(hkl)|$  es representada por OF, R es la parte real e I es la parte imaginaria .

En la dispersión por un cristal, la que da origen a las reflexiones de Bragg es la dispersión coherente y la dispersión incoherente solo produce un fondo difuso debido al cambio de longitud de onda. Para calcular la dispersión elástica de un átomo, necesitamos considerar el factor de dispersión de los electrones.

El factor de dispersión de un electrón en un átomo está definido como:

$$f_e = \int_0^{\infty} e^{(2\pi i / \lambda)(\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{r}} \rho_e dV \quad (2.7)$$

donde:

$\rho_e$  es la densidad electrónica en el átomo,

$\rho_e dV$  es la razón de la carga en el volumen  $dV$  a la carga de un electrón y

para cada electrón  $\int_0^{\infty} \rho_e dV = 1$ .

$f_e$  es el razón de la amplitud de la dispersión elástica de un electrón en el átomo a la amplitud de dispersión de un electrón en el origen de acuerdo de la teoría clásica.

Cuando la distribución electrónica en el átomo tiene simetría esférica, la ecuación (2.7) queda:

$$f_e = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\text{sen}(\kappa r)}{\kappa r} dr \quad (2.8)$$

donde:

$r$  es la distancia del electrón al núcleo del átomo,

$$\kappa = \frac{4\pi \text{sen } \theta}{\lambda}.$$

En un experimento de difracción, es útil hacer dos consideraciones para el factor de dispersión atómica:

**a) La energía de los rayos X sea diferente a la energía de los bordes de absorción en los átomos de la muestra,**

**b) La distribución electrónica en el átomo tenga simetría esférica.**

Entonces el factor de dispersión atómica es la suma de los factores de dispersión por los electrones [51, 52]:

$$f_a = \sum_{n=1}^Z f_{en} = \sum_{n=1}^Z \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\text{sen}(\kappa r)}{\kappa r} dr \quad (2.9)$$

donde:

$Z$  es el número de electrones de un átomo, el cual es igual al número atómico.

Si la **primera condición no se cumple** es necesario hacer una corrección de la siguiente forma [52]:

$$f_a = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (2.10)$$

donde:

$f_a$  es el factor de dispersión corregido,

$f_0$  es el valor encontrado en tablas,

$\Delta f'$  es la parte real de la corrección por dispersión,

y  $\Delta f''$  es la parte imaginaria de la corrección por absorción.

El factor de estructura también se ve afectado por la temperatura; la ecuación (2.6) sólo es útil cuando los átomos están en reposo y podemos escribir la siguiente expresión general para el factor de dispersión atómica:

$$f = f_a e^{-M} \quad (2.11)$$

donde :

$f$  es el factor de dispersión efectivo,

$f_a$  es el factor de dispersión para los átomos en reposo, y

$$M = 8\pi^2 \overline{\mu_s^2} (\text{sen } \theta / \lambda)^2 = B \text{sen}^2 \theta / \lambda^2 = 2\pi^2 \overline{\mu_s^2} / d^2 \quad (2.12)$$

$M$  es el coeficiente de Debye-Waller

$\overline{\mu_s^2}$  es el cuadrado de los desplazamientos promedio de los átomos, de sus posiciones medias en una dirección perpendicular a las reflexiones de los planos.

El factor de estructura determina la intensidad integrada por unidad de longitud del círculo de un cono de difracción con ángulo  $4\theta_{(hkl)}$  que se obtiene para cada familia de planos en el método de polvo.

$$I = \frac{I_o}{16\pi R^2} \left( \frac{e^4}{m_e^2 c^4} \right) \frac{\lambda^3 m F_{T(hkl)}^2}{2\mu v_a^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\text{sen } \theta \text{sen } 2\theta} \right) \quad (2.13)$$

donde:

$I_o$  es la intensidad del haz incidente,

$R$  es la distancia de la muestra al detector,

$F_{T(hkl)}$  es el factor de estructura correspondiente a la reflexión  $hkl$  con el factor de temperatura de Debye-Waller,

$v_a$  es el volumen de la celda unitaria,

$e$  y  $m_e$  son la carga y la masa del electrón respectivamente,

$c$  es la velocidad de la luz

$m$  es el factor de multiplicidad de los planos equivalentes  $\{hkl\}$  y

$$\left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\text{sen } \theta \text{sen } 2\theta} \right) = L \text{ llamado el factor de polarización de Lorentz}$$

### 2.3 Determinación del tamaño de cristalito y microtensiones en los materiales policristalinos

Las propiedades físicas de un material policristalino son debidas a los cristales individuales, moduladas por factores que dependen del estado de agrupación como por ejemplo: el tamaño del cristalito (micro-dominio coherente), la textura, las fronteras de granos y los defectos presentes en los cristales como: maclas, fallas de apilamiento, dislocaciones, vacancias y tensiones internas que producen una variación en las distancias interatómicas.

Las imperfecciones estructurales tienen el efecto de ensanchar, deformar y recorrer los picos de difracción en dependencia del tipo de defecto presente, de los cuales se puede obtener información de las características de estos defectos.

El ensanchamiento de los picos se debe a las siguientes contribuciones: por efecto instrumental, si el tamaño de los cristalitos es menor a  $0.1 \mu\text{m}$  y si existen microdeformaciones heterogéneas donde las distancias interplanares no son constantes en el volumen de los cristalitos.

Consideremos un pequeño paralelepípedo de una red cristalina, que tiene una celda unitaria definida por los vectores de traslación  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ . Las filas paralelas a estos vectores contienen  $N_1, N_2$  y  $N_3$  centros de dispersión respectivamente, de tal forma que el número total de centros en la red del bloque es igual a  $N_1N_2N_3$ .

La intensidad por este cristal se escribe de la siguiente forma:

$$I_p = \frac{I_e F^2 \text{sen}^2 N_1 \Psi_1 \text{sen}^2 N_2 \Psi_2 \text{sen}^2 N_3 \Psi_3}{\text{sen}^2 \Psi_1 \text{sen}^2 \Psi_2 \text{sen}^2 \Psi_3} \quad (2.14)$$

donde:

$I_e$  es la intensidad difractada por un electrón libre en la dirección de  $\vec{S}$ .

$$\begin{aligned}
\Psi_1 &= \frac{1}{2}k \vec{s} \cdot \vec{a}_1 = k a_1 \sin \theta \cos \alpha \\
\Psi_2 &= \frac{1}{2}k \vec{s} \cdot \vec{a}_2 = k a_2 \sin \theta \cos \beta \\
\Psi_3 &= \frac{1}{2}k \vec{s} \cdot \vec{a}_3 = k a_3 \sin \theta \cos \gamma
\end{aligned} \tag{2.15}$$

$\vec{s} = (\vec{S} - \vec{S}_0)$  es el vector de difracción,

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  son los vectores de la red cristalina,

$\alpha, \beta, \gamma$  son los ángulos del vector  $\vec{s}$  con las direcciones de  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  y  $\vec{a}_3$ , respectivamente,

$\vec{k}$  es el vector de onda  $k = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

La intensidad máxima en el punto Q es cuando las condiciones de Laue se cumplen:

$$\begin{aligned}
\vec{s} \cdot \vec{a}_1 &= 2a_1 \sin \theta \cos \alpha = h\lambda \\
\vec{s} \cdot \vec{a}_2 &= 2a_2 \sin \theta \cos \beta = k\lambda \\
\vec{s} \cdot \vec{a}_3 &= 2a_3 \sin \theta \cos \gamma = l\lambda
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Las condiciones (2.16) tienen una simple interpretación geométrica porque  $\cos \alpha, \cos \beta$  y  $\cos \gamma$ , son los cósenos directores del vector  $\vec{s}$ . Si  $d_{(hkl)}$  es el espaciamiento de los planos  $(h k l)$  de la red entonces.

$$d_{(hkl)} = \frac{a_1}{h} \cos \alpha = \frac{a_2}{k} \cos \beta = \frac{a_3}{l} \cos \gamma \tag{2.17}$$

Que insertado en las ecuaciones (2.16) se obtiene la ley de Bragg por lo tanto son equivalentes los tratamientos de Laue y Bragg.

Para cristales de tamaño finito la dispersión apreciable ocurre sobre un cierto rango de ángulos en la vecindad de la dirección exacta correspondiente al máximo de difracción y este rango será mayor en los cristales más pequeños. Para relacionar el ancho del pico de difracción con el tamaño del cristal es conveniente expresar  $\vec{s}$  en términos de los vectores de la red recíproca.

$$\vec{H} = \frac{\vec{s}}{\lambda} = \xi \vec{a}_1^* + \eta \vec{a}_2^* + \zeta \vec{a}_3^* \quad (2.18)$$

$$H = |\vec{H}| = \frac{1}{d}$$

De tal manera que  $\xi$ ,  $\eta$  y  $\zeta$  son los componentes de  $\frac{\vec{s}}{\lambda}$  paralelos a los tres ejes recíprocos  $\vec{a}_1^*$ ,  $\vec{a}_2^*$ ,  $\vec{a}_3^*$ .

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \pi \vec{a}_1 \cdot (\xi \vec{a}_1^* + \eta \vec{a}_2^* + \zeta \vec{a}_3^*) = \pi \xi \\ \Psi_2 &= \pi \vec{a}_2 \cdot (\xi \vec{a}_1^* + \eta \vec{a}_2^* + \zeta \vec{a}_3^*) = \pi \eta \\ \Psi_3 &= \pi \vec{a}_3 \cdot (\xi \vec{a}_1^* + \eta \vec{a}_2^* + \zeta \vec{a}_3^*) = \pi \zeta \end{aligned} \quad (2.19)$$

Por las propiedades de la red reciproca.

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_i^* = 1, \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2^* = 1, \vec{a}_3 \cdot \vec{a}_3^* = 1 \text{ y } \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 0 \text{ con } i \neq j \text{ para } i = 1, 2, 3 \text{ y } j = 1, 2, 3$$

De estas consideraciones y de la ecuación (2.14) se obtiene la función de interferencia de Laue:

$$I_L(\xi, \eta, \zeta) = \frac{\text{sen}^2(\pi N_1 \xi)}{\text{sen}^2(\pi \xi)} \frac{\text{sen}^2(\pi N_2 \eta)}{\text{sen}^2(\pi \eta)} \frac{\text{sen}^2(\pi N_3 \zeta)}{\text{sen}^2(\pi \zeta)} \quad (2.20)$$

y la intensidad:

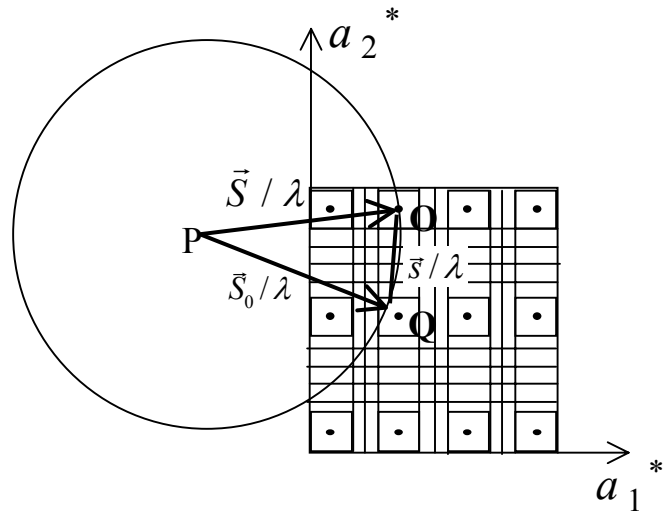
$$I_p = I_e F^2 I_L(\xi, \eta, \zeta) \quad (2.21)$$

El máximo principal evidentemente ocurre cuando:

$$\xi = h, \eta = k, \zeta = l, \text{ equivalentes a las condiciones (2.16)}$$

El máximo de estos tres factores no es indefinidamente afilado y la difracción puede ser apreciable cuando el extremo de  $\frac{\vec{s}}{\lambda}$  esta dentro de una pequeña región de los alrededores del punto  $(h, k, l)$ . Considerando la difracción de un cristal de tamaño finito por la construcción de Ewald, se puede reemplazar cada punto de la red reciproca por un pequeño volumen. Si la esfera de reflexión pasa a través de este volumen el haz será difractado.

Fig. 2.6 Máximo principal y subsidiario en la función de interferencia



En la Figura 2.6, se representan los puntos del plano  $a_1^* a_2^*$  de la red recíproca y el paralelogramo alrededor de los puntos son las secciones de este plano del paralelepípedo descrito antes. La esfera de reflexión no pasa exactamente a través del punto de red  $Q$ , pero pasa a través del paralelepípedo y es apreciable la intensidad de la difracción para la dirección de  $\vec{s}$  mostrada en el diagrama [53].

La primera discusión completa para el efecto del tamaño del cristal sobre el ancho del pico de difracción fue dada por Laue, en cuyo trabajo se apoyaron Scherrer y Seljakov para desarrollar la formulación del ensanchamiento de los picos del patrón de difracción para el caso de cristales cúbicos. Warren hace una simplificación obtenida de la expresión de Laue, fórmula obtenida también por Patterson. Mas recientemente Stokes y Wilson desarrollaron una formulación matemática para calcular el ensanchamiento de las líneas del espectro de difracción en el caso de polvos compuestos de partículas idénticas sin el uso de las funciones de aproximación para representar la función de interferencia.

Laue define el ancho del pico de difracción como el ancho del pico que tiene intensidad uniforme con su máximo igual a la intensidad máxima del pico actual y que tienen la misma intensidad integrada. Si  $I(2\theta)$  es la intensidad en una distancia angular  $d(2\theta)$  en la dirección del máximo de dispersión  $2\theta$  e  $I(m)$  es la máxima intensidad del pico, el ancho integral de la línea está dado por:



$$\beta(2\theta) = \int_0^{\infty} I(2\theta) d2\theta / I(m) \quad (2.22)$$

Suponiendo que la distribución correspondiente a la función de interferencia  $I_L(\xi, \eta, \zeta)$  rota en todas las posibles orientaciones con centro en O (Figura 2.6) con igual probabilidad y encontrando el valor promedio en cada punto. Esto determinara el valor de la función de interferencia promedio  $\bar{I}_L$  apropiada para la difracción de un conjunto de cristalitos con orientaciones aleatorias.

El valor de  $\bar{I}_L(\vec{H})$  en una distancia dada  $H$  del origen determina la intensidad de radiación difractada a través del ángulo  $2\theta$ , donde:

$$H = 2(\text{sen } \theta) / \lambda \quad (2.23)$$

El valor promedio de la función de interferencia en algún punto sobre la esfera de radio  $H$  es dado por:

$$\bar{I}_L(H) = \frac{1}{4\pi H^2} \int_0^{\infty} I_L(\xi, \eta, \zeta) ds \quad (2.24)$$

donde:

$ds$  es el elemento de área de la superficie en la esfera de radio  $H$ .

La intensidad integrada a través de la línea es obtenida integrando la ecuación 2.24 con respecto a  $H$ . El ancho integral en  $H$  de la línea es dado por:

$$\beta(H) = \int_0^{\infty} \bar{I}_L(H) dH / \bar{I}_L(m) \quad (2.25)$$

Por lo que la distribución de la intensidad es dada solamente por la función de interferencia.

Se mide el ancho angular de la línea  $\beta(2\theta)$ , expresado en un rango angular de dispersión.

Derivando la ecuación (2.23) se obtiene:

$$dH = 2 \cos \theta d\theta / \lambda \quad (2.26)$$

De la ecuación (2.26) se obtiene:

$$d(2\theta) = (\lambda / \cos \theta) dH$$

y por lo tanto el ancho integral

$$\beta(2\theta) = (\lambda / \cos \theta) \beta(H) \quad (2.27)$$

El método de de-convolución de Stokes (1948) combinado con el análisis de Warren Averbach (1952), proporciona la más rigurosa e imparcial aproximación porque no considera necesario el modelo analítico de la forma del pico de difracción. Sin embargo cuando dos o más picos coinciden y el ensanchamiento instrumental es comparable con el ensanchamiento de la muestra, la solución mediante el método de Stokes no es precisa, por lo que para obtener resultados confiables los métodos que consideran el ancho integral son más convenientes y fáciles de usar, aunque requieren de algunas consideraciones sobre el modelo funcional y la forma de los picos.

Se puede escribir la ecuación de Scherrer para el ancho de línea de la forma:

$$\beta_{iam}(2\theta) = \frac{K\lambda}{t \cos \theta} \quad (2.28)$$

Donde:

$t$  es el tamaño en alguna dimensión lineal de la partícula del cristal

$K$  constante de Scherrer.

Debido a que el ensanchamiento total de los picos se produce por las contribuciones descritas antes, se debe determinar y restar el ancho debido al instrumento y separar las contribuciones debidas al tamaño del cristal y a las deformaciones. Varios procedimientos han sido creados para separar estas contribuciones.

Se le llama ensanchamiento instrumental al incremento del ancho del pico de difracción que es debido primeramente a la óptica del difractómetro, pero también al tamaño de la muestra, a la penetración del haz en la muestra, a la absorción, al incorrecto enfoque, a la resolución de los picos  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ , etc. El pico de difracción medido es la convolución de dos perfiles de difracción, el perfil debido al instrumento y el perfil físico de la muestra.

Para obtener el ensanchamiento físico de la muestra que proporciona realmente el tamaño de grano (área coherente) se utiliza fórmula para restar el ancho instrumental ( $b$ ) del ensanchamiento experimental ( $B$ ) de la muestra de interés para los picos de difracción que tiene una distribución Gaussiana para ambos perfiles de los picos.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (2.29)$$

donde:

$b$  es el ancho debido al instrumento obtenido de una muestra estándar de polvo con un tamaño de partícula suficientemente grande sin deformaciones bajo las mismas condiciones de medición de la muestra de interés.

Existen diferentes relaciones entre los anchos instrumental, físico y medido, que dependen de los perfiles del pico instrumental y del pico medido experimentalmente dependiendo de la función de ajuste en la deconvolución que sea utilizada se emplean diferentes relaciones para determinar el ancho físico.

Las tensiones residuales son las que existen en el material aún cuando las fuerzas externas de deformación han dejado de ser aplicadas. Las tensiones de los planos cristalinos ocurren en dos escalas: macroscópica, debida a tensiones que ocurren en un gran número de granos, la cual es homogénea y origina solo un corrimiento en el pico de difracción y las microscópicas que ocurren en el interior de un cristalito o de varios de ellos y no es uniforme y origina un ensanchamiento en el perfil de difracción. Las microdeformaciones son el resultado de defectos como dislocaciones, fallas de apilamiento, entre otros.

La caracterización de las tensiones a través de la difracción de rayos X se basa en la evaluación de la deformación:

$$e = \frac{d_{hkl} - d_0}{d_0} = \frac{\Delta d}{d_0} = \frac{\sigma}{E_{hkl}} \quad (2.30)$$

donde:

$d_{hkl}$  es la distancia interplanar del plano ( $hkl$ ) con deformación,

$d_0$  es la distancia interplanar del plano ( $hkl$ ) sin deformación,

$\sigma$  son las tensiones,

$E_{hkl}$  es el modulo de Young que puede tener diferentes valores para cada dirección  $\langle hkl \rangle$ .

La fórmula que caracteriza el ensanchamiento de los picos debidos a micro-deformaciones heterogéneas es:

$$\beta(2\theta)_{def} = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d_0} \right\rangle \tan \theta_0 \quad (2.31)$$

Si se tienen simultáneamente microtensiones y cristalitos de tamaño pequeño se tienen que separar las contribuciones del ensanchamiento de cada efecto, por lo que es necesario saber que el ensanchamiento debido al tamaño de cristal es independiente del ángulo, mientras que la deformación es dependiente del ángulo.

En 1949 W. H. Hall propuso un método para separar los efectos de tamaño de cristalito y micro-deformación, que mejoró junto con G. K. Williamson en 1953. Este método consiste en suponer que el ensanchamiento total ( $\beta_T$ ) del perfil físico de difracción sin el ancho instrumental es la convolución de los ensanchamientos debidos al tamaño de cristalito ( $\beta_{tam}$ ) y a las microdeformaciones ( $\beta_{def}$ ). Si tenemos el perfil del pico de difracción ajustado con una función de Cauchy, el ensanchamiento total del pico es:

$$\beta_T = \beta_{tam} + \beta_{def} \quad (2.32)$$

Sustituyendo (2.28) y (2.31) en (2.32) se obtiene:

$$\beta_T = \frac{K\lambda}{t \cos \theta} + 4 \frac{\Delta d}{d_0} \tan \theta_B \quad (2.33)$$

Y para un perfil Gaussiano:

$$\beta_T^2 = \beta_{tam}^2 + \beta_{def}^2 \quad (2.34)$$

Es necesario obtener varios picos de difracción y construir la dependencia de:

$$\beta \cos \theta = f(\sin \theta) \text{ ó } \beta^2 \cos^2 \theta = f(\sin^2 \theta) \quad (2.35)$$

para la ecuación 2.32 y 2.34, respectivamente, así determinar las contribuciones debidas al tamaño de cristalito y las debidas a las deformaciones.

Pero para muestras texturadas no es posible utilizar esta dependencia.

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento, que comienza con el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación por medio de una computadora del patrón de difracción (punto a punto) que este material produce en un experimento de difracción. El proceso es interactivo y concluye cuando se ha comprobado que el patrón modelado se parece al experimental dentro de un margen de error preestablecido.

Se hacen variaciones sistemáticas en las características de las muestras y del experimento, se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón de difracción calculado y se va ajustando por medio de mínimos cuadrados este proceso hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental. La estructura se dice que ha sido refinada cuando se satisface un criterio de convergencia por mínimos cuadrados con el patrón experimental.

Si el patrón de difracción fue producido por una mezcla de fases, entonces los picos de cada fase tendrán intensidades proporcionales a sus respectivas concentraciones, de esta forma se puede determinar cuantitativamente las concentraciones presentes.

El método de Rietveld se presenta como la mejor alternativa entre los métodos de análisis de fases cuando se utilizan todos los picos y la muestra no presenta textura y/o extinción, pero si están presentes estos fenómenos como es el caso de las películas delgadas de ZnS no se puede aplicar el método. La textura puede estropear el análisis, lo mejor es que no haya textura ya que no se cuenta con un tratamiento totalmente satisfactorio para casos de textura.

## ***2.4 Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) para investigar la microestructura de las películas delgadas de ZnS***

La morfología de la superficie de las muestras policristalinas nos proporciona información estructural adicional a la de difracción de rayos X. Tales como: el tamaño y forma de grano, presencia de sub-granos, rugosidad, entre otras. Estas características influyen en las propiedades físicas de las películas y se pueden obtener con el Microscopio de Fuerza Atómica (MFA).

La Microscopía de Fuerza Atómica fue desarrollada en 1986 [54], el primer aparato comercial fue NanoScope® MFA (Digital Instruments) que fue introducido en 1989. Los MFA exploran con una punta afilada la superficie de una muestra y proveen información de las propiedades físicas, tales como; las diferencias entre la fricción, adhesión, elasticidad, dureza, campos eléctricos, campos magnéticos, distribución de temperaturas, propagación de resistencias, conductividad, rugosidad y tamaños de granos entre otras.

La aplicación de MFA es hacer mediciones de la topografía de la superficie en 3 dimensiones (3D) y de otras propiedades superficiales; las superficies observadas van desde el rango interatómico hasta décimas de milímetro. El MFA es de fácil manejo además de que no requiere de vacío para su funcionamiento ni preparación de la muestra a menos que las características de la investigación las requieran.

El microscopio de fuerza atómica explora la superficie de una muestra con una punta afilada de una longitud de micras y radio de la punta aproximadamente de  $50 \text{ \AA}$  y que está localizada al final del cantilever que tiene una longitud entre  $100$  y  $200 \text{ \mu m}$ . La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra causa que el cantilever se deflecte, un detector óptico mide la deflexión cuando la punta recorre la muestra y estas medidas se mandan a una computadora para generar un mapa de la topografía superficial.

Diferentes fuerzas contribuyen a la deflexión de la punta de un MFA, pero la fuerza comúnmente asociada con microscopía de fuerza atómica es la fuerza de Van der Waals [55]. La dependencia de la fuerza de Van der Waals con la distancia entre la punta y la muestra se representa en la Figura 2.7.

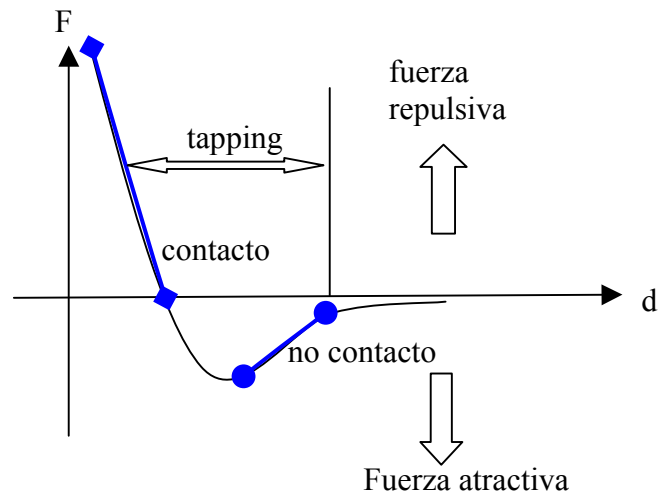


Fig. 2.7 Curva de la dependencia de la fuerza de Van der Waals (F) vs. la distancia de separación de la punta a la muestra (d).

La energía potencial que describe esta interacción de van der Waals es el potencial de Lennard-Jones [56], dado por:

$$U(R) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{d} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{d} \right)^6 \right] \quad (2.36)$$

donde:

$\varepsilon$  y  $\sigma$  son los potenciales de Lennard-Jones.

Además de la fuerza de Van der Waals pueden aparecer otras fuerzas [56-59]. Por ejemplo una fuerza de capilaridad ó la fuerza ejercida por el cantilever.

Existen tres modos de funcionamiento de MFA: el modo de contacto, el modo de no contacto y el modo de tapping.

**Modo de contacto** - la punta hace “contacto físico” con la muestra, la punta es llevada a unos pocos ángstroms de la superficie de la muestra. Cuando la punta está muy cerca de la muestra se atraen debido al potencial de Lennard-Jones; esté proceso continúa hasta que las nubes electrónicas se superponen y conforme la

separación interatómica decrece, la fuerza atractiva disminuye, por el término negativo del potencial hasta que la fuerza interatómica entre ellas es repulsiva. Es cuando decimos que hay contacto entre la muestra y la punta.

**Modo de no contacto** - es una de varias técnicas del cantilever vibrando cerca de la superficie de una muestra, el espaciamiento entre la punta y la muestra es del orden de  $10-100 \text{ \AA}$ . Este espaciamiento está indicado en la Figura 2.7.

No hay contacto de la punta con la muestra. Este modo puede ser usado para medir la topografía de aislantes y semiconductores así como conductores eléctricos. La fuerza total entre la punta y la muestra es baja ( $10^{-12} \text{ N}$ ) y tiene la ventaja de que podemos estudiar muestras elásticas ó suaves y además no contaminamos las muestras con el contacto.

La desventaja es que es más difícil medir ya que la fuerza entre la punta y la muestra es baja a diferencia del régimen de contacto.

El sistema vibra cerca de la frecuencia de resonancia (típica de 100-400 kHz) con una amplitud de unas pocas decenas de  $\text{Å}$ , detectamos cambios en la frecuencia de resonancia ó en la amplitud de la vibración cuando la punta llega cerca de la muestra. La sensibilidad de esta detección es de sub-ångstrom en la imagen.

En este modo no se producen efectos de degradación de la muestra que se han observado tomando numerosas exploraciones con el modo de contacto. En caso de muestras rígidas las imágenes por el modo de contacto y el de no contacto pueden ser las mismas.

Además este modo de funcionamiento tiene la más alta capacidad de resolución de todos los modos de MFA porque la fuerza de interacción entre la punta y la muestra es de 4-6 órdenes de magnitud más bajos que los de contacto ó tapping. Además para muestras suaves, frágiles o elásticas puede haber imágenes sin distorsión y detalladas de la superficie fina.



**Modo de tapping** - Es similar al de no contacto excepto que las vibraciones de la punta son cercanas a la muestra tocándola (golpes ligeros) esta región también está indicada en la Figura 2.7.

El componente principal del MFA es el escáner que para lograr la precisión requerida utiliza un tubo piezoeléctrico que controla los incrementos de los movimientos en sub-ángstrom.

Actualmente se utilizan técnicas ópticas para detectar la posición del cantilever, la más usada comúnmente es la del Foto-detector Sensitivo De Posición (PSPD) y puede detectar desplazamientos de luz pequeños como de  $10 \text{ \AA}$  [60].

El MFA puede ser operado en condiciones ambientales, vacío o en líquidos. Las tres-dimensiones naturales del MFA pueden ser usadas para calcular los cambios en la rugosidad y las variaciones en las áreas superficiales debido a los diferentes parámetros en la deposición.

El Microscopio de Fuerza Atómica es ampliamente usado en los últimos años para investigar la morfología superficial de las películas delgadas. El MFA permite a los científicos e ingenieros ver la morfología superficial y los detalles con una buena resolución, dependiendo de la calidad de la muestra y sin una rigurosa preparación de la misma. Una aplicación común de las investigaciones superficiales de las películas delgadas consiste en determinar los cambios en la morfología con las variaciones de los parámetros de deposición tales como temperatura, presión, tiempo, etc.

Investigaciones de las películas delgadas de ZnS con MFA muestran que la distribución y el tamaño de los granos influyen a las propiedades ópticas [61].

### 3. JUSTIFICACIÓN

Actualmente se producen industrialmente dispositivos electroluminescentes, sin embargo, los procesos de fabricación, los tratamientos y los materiales utilizados para obtener películas emisoras en el color azul con las características ópticas requeridas son muy costosos y requieren técnicas muy especializadas con alto vacío y materiales altamente puros ocasionando que el consumidor final obtenga un producto a muy alto precio.

Por lo anterior es de suma importancia la investigación de materiales fosforescentes y el desarrollo de diferentes tecnologías de fabricación para obtener excelentes películas delgadas como fósforos para las aplicaciones opto-electrónicas. Con el fin de simplificar el proceso y disminuir los altos costos de producción.

El ZnS:Cu es un fósforo emisor en la longitud de onda electromagnética de 470 (azul) y 520 nm (verde) por lo que es un gran candidato para la fabricación de tales dispositivos. Actualmente no se utiliza porque se degrada muy rápido, pero se pueden mejorar mucho las características opto-electrónicas y de degradación de las películas de ZnS:Cu obtenidas con el método de EBE y un proceso de recocido especial.

La estructura cristalina, la perfección y la concentración de centros emisores de las películas de ZnS:Cu tienen gran influencia en las características de emisión electroluminescente y es muy importante la investigación de las propiedades estructurales para comprender el papel de los diferentes factores de crecimiento de las películas y optimizar las condiciones de deposición y posteriores recocidos en función de sus propiedades luminescentes.

#### 4. OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es la investigación de las características estructurales de las películas delgadas de ZnS:Cu obtenidas por el método de Evaporación por Haz de Electrones (EBE) en dependencia de las condiciones de deposición y de los sustratos de vidrio y de cerámica. También se pretende determinar el efecto de las condiciones del nuevo método de recocido sin vacío, en una atmósfera rica de S<sub>2</sub> puro y con algunos átomos adicionales (Ga, Cu y Cl) sobre la estructura cristalina y la morfología de la superficie.

Con técnicas de difracción de rayos X determinar la fase de la estructura cristalina de las películas delgadas de ZnS después del crecimiento y posteriores recocidos. Además determinar la influencia de las condiciones de recocido al tamaño de grano (área coherente).

Investigar la morfología de la superficie de las películas delgadas de ZnS utilizando el Microscopio de Fuerza Atómica, en dependencia del tipo de blanco (ZnS con y sin átomos adicionales de Cu y Al) en el proceso de deposición por el método EBE, el tipo de sustrato vidrio (amorfo) y cerámica (policristalino) y de las condiciones del ambiente y de las temperaturas de recocido.

Estos datos son útiles para la optimización del proceso de fabricación de las películas delgadas de ZnS:Cu para dispositivos electro-luminiscentes.

## **5. MUESTRAS Y MÉTODOS DE INVESTIGACIÓN**

### ***5.1. Películas de ZnS:Cu obtenidas por el método de EBE y recocidas***

#### ***5.1.1 Preparación de las muestras con películas delgadas de ZnS***

Las características estructurales de las películas de ZnS dependen de las condiciones de deposición, del tipo de sustrato utilizado y de las condiciones de recocido con diferentes átomos en el ambiente de la atmósfera.

Las películas delgadas de ZnS fueron preparadas en el Instituto de Física de Semiconductores de la Academia Nacional de Ciencias de Ucrania, Kiev, Ucrania. Se prepararon por el método conocido como EBE (evaporación por haz de electrones) con y sin dopado de Cu en el blanco sobre sustratos de BaTiO<sub>3</sub> y vidrio. Para algunas muestras se utilizó un co-dopado de Al en el blanco. En el proceso de deposición la temperatura de los sustratos fue de 150-200 °C. También las películas delgadas de ZnS tienen diferentes espesores. Los datos específicos para cada muestra con película de ZnS se presentan en las tablas 5.1 y 5.2 para sustrato de vidrio y cerámica, respectivamente.

#### ***5.1.2 Condiciones de recocido de las películas de ZnS***

En el proceso de deposición de películas delgadas por el método EBE se generan muchos defectos los cuales producen que las películas sean inestables y es necesario hacer un recocido de las películas de ZnS para mejorar sus propiedades estructurales y por consecuencia las opto-electrónicas.

Para obtener capas activas emisoras de luz en el color azul es necesario incorporar a la red de ZnS el dopado de Cu y un co-dopado como los iones de Cl<sup>-</sup>, Ga<sup>3+</sup> ó Al<sup>3+</sup> para estabilizar el ion de Cu<sup>+</sup> en la red cristalina. Después del recocido la densidad de dislocaciones y las fronteras de granos disminuyen, también ocurre redistribución de los defectos puntuales y estos cambios de las imperfecciones pueden mejorar las características opto-electrónicas.

Después de la preparación las películas delgadas de ZnS fueron recocidas con un método nuevo sin vacío [4] en el Instituto de Física de Semiconductores en Kiev, Ucrania.

El recocido de las películas de ZnS y ZnS:Cu se realizó a presión atmosférica en un ambiente rico de S<sub>2</sub> durante el periodo de una hora. La atmósfera de recocido rica de S<sub>2</sub> es preparada a través de la descomposición de compuestos que contienen azufre como el polvo de ZnS que al calentarse se descompone y se forman vapores de S<sub>2</sub>.

Las películas delgadas fueron recocidas con tres diferentes condiciones:

- 1) En el polvo de ZnS para obtener el ambiente rico de S<sub>2</sub> ó en el polvo de ZnS-Cu, Cl a temperaturas entre 600 y 800 °C;
- 2) En una atmósfera rica de S<sub>2</sub> con vapores adicionales de Ga a temperatura entre 400 y 1000 °C;
- 3) Utilizando dos pasos de recocido:
  - a) en el polvo de ZnS-Cu, Cl a temperatura de 650 °C,
  - b) en una atmósfera rica de S<sub>2</sub> con vapores adicionales de Ga y temperaturas entre 800 y 950 °C.

El sistema de recocido sin vacío se muestra en la Figura 5.1.

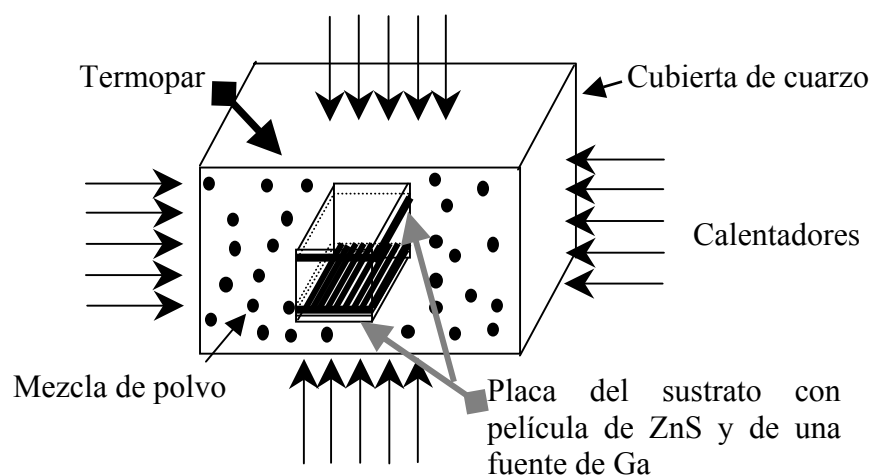


Fig. 5.1. Dispositivo de recocido de las películas delgadas de ZnS:Cu sin vacío.

Tabla 5.1 Condiciones de preparación y recocido de las películas de ZnS sobre sustrato de vidrio.

| Muestra | Blanco   | Espesor de la película ( $\mu\text{m}$ ) | <b><u>Condiciones de Recocido</u></b>  |
|---------|--|--|--|
| 1       | ZnS  | 1  | Sin recocido   |
| 2       | ZnS-Cu, Al<br>$C_{\text{Cu}} = 0.2\% \text{ at}$<br>$C_{\text{Al}} = 0.2\% \text{ at}$ | 1  | Sin recocido   |
| 3       | ZnS  | 1  | Recocido con polvo de ZnS a $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$  |
| 4       | ZnS  | 1  | Recocido con polvo de ZnS-Cu, Cl;<br>$C_{\text{Cu}} = 0.03\%$ y $C_{\text{Cl}} = 2\% \text{ atómico}$ ,<br>a $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ |
| 5       | ZnS  | 1  | Recocido con polvo de ZnS- Cu, Cl;<br>$C_{\text{Cu}} = 0.3\%$ y $C_{\text{Cl}} = 2\% \text{ atómico}$ ,<br>a $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ |

Los datos de los espesores se obtuvieron al controlar la velocidad de crecimiento y el tiempo de depósito del método EBE, algunas muestras también se midieron con un perfilómetro.

Tabla 5.2 Condiciones de preparación y recocido de las películas de ZnS sobre sustrato de cerámica.

| Muestra | Blanco                                       | Espesor de la película ( $\mu\text{m}$ ) | <b><u>Condiciones de recocido</u></b>   |
|---------|--|--|---|
| 6       | ZnS  | 1  | Sin recocido  |
| 7       | ZnS:Cu<br>$C_{\text{Cu}} = 0.2\% \text{ at}$ | 1.6                                      | Sin recocido  |
| 8       | ZnS:Cu<br>$C_{\text{Cu}} = 0.2\% \text{ at}$ | 1.8                                      | En atmósfera rica de $\text{S}_2$ con vapor de Ga a $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$   |
| 9       | ZnS  | 1  | En atmósfera rica de $\text{S}_2$ con vapor de Ga a $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$   |
| 10      | ZnS:Cu<br>$C_{\text{Cu}} = 0.5\% \text{ at}$ | 1  | En atmósfera rica de $\text{S}_2$ con vapor de Ga a $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$  |
| 11      | ZnS  | 1  | En polvo de ZnS:Cu, Cl;<br>con $C_{\text{Cu}} = 0.2\%$ y $C_{\text{Cl}} = 2\% \text{ atómico}$<br>a $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$   |
| 12      | ZnS  | 1  | 2 pasos de recocido:<br>1.- En polvo de ZnS: Cu, Cl;<br>con $C_{\text{Cu}} = 0.2\%$ y $C_{\text{Cl}} = 2\% \text{ atómico}$<br>a $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$ .<br>2.- En atmósfera rica de $\text{S}_2$ con vapores de Ga a $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$ |
| 13      | ZnS  | 1  | 2 pasos de recocido:<br>1.- En polvo de ZnS: Cu, Cl;<br>con $C_{\text{Cu}} = 0.2\%$ y $C_{\text{Cl}} = 2\% \text{ atómico}$<br>a $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$ .<br>2.- En atmósfera rica de $\text{S}_2$ con vapores de Ga a $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$ |

## ***5.2 Métodos utilizados para la investigación de la estructura cristalina y microestructura***

### ***5.2.1 Métodos de difracción de rayos X***

Para determinar la estructura cristalina de las películas de ZnS se utilizó el método de polvo de difracción de rayos X en la geometría  $\theta$ - $2\theta$  estándar con la radiación monocromática Co  $K_{\alpha}$  en el difractómetro D500 Siemens.

Para determinar el tamaño de grano (área coherente) se utilizó el difractómetro D8 ADVANCE de BRUKER. Este equipo tiene grados de libertad para inclinar y rotar las muestras con películas delgadas de ZnS y encontrar las condiciones óptimas de medición de los perfiles de los picos de difracción de rayos X. Se colocó un colimador tubular de 0.3 mm en la salida del tubo de rayos X y una rendija en la entrada del detector de 0.1 mm, la radiación utilizada es de Cu  $K_{\alpha}$ .

Las películas de ZnS son delgadas (entre 1 y 1.8  $\mu\text{m}$ ) y para evaluar la diferencia entre la penetración de los rayos X en las películas delgadas y en el polvo de ZnS se calculó el coeficiente de absorción del compuesto de ZnS con los datos de la densidad del compuesto ( $\rho_{\text{ZnS}} = 4.1 \text{ g/cm}^3$ ) y los coeficientes de absorción de masa de los elementos de Zn y S que dependen de la radiación, los cuales se encuentran en las Tablas Internacionales [62]. El azufre tiene el borde K de absorción en 5.0182  $\text{\AA}$  lejos de las longitudes de onda de las radiaciones  $K_{\alpha}$  usadas (de 0.56 a 2.29  $\text{\AA}$ ) entonces su coeficiente de absorción de masa depende de la longitud de onda continuamente. El borde K de absorción del zinc (1.283  $\text{\AA}$ ) se encuentra entre el intervalo de las longitudes de onda de las radiaciones  $K_{\alpha}$ .

En la Tabla 5.3 se presentan los datos de los cálculos de los coeficientes de absorción para ZnS con diferentes longitudes de onda.



Tabla 5.3. Datos de los coeficientes de absorción de masa ( $\mu/\rho$ ) para azufre y zinc y los coeficientes de absorción ( $\mu$ ) para el compuesto de ZnS con diferentes radiaciones (de acuerdo a la ecuación 2.4).

| Radiación de $K_{\alpha 1}$ | $(\mu/\rho)_S$ [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ] | $(\mu/\rho)_{Zn}$ [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ] | $\mu_{ZnS}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ] |
|-----------------------------|---|--|----------------------------------|
| Mo ( $\lambda=0.7093$ )     | 9.14                                      | 53.2   | 158.69                           |
| Cu ( $\lambda=1.5405$ )     | 90.5                                      | 61.2   | 287.69                           |
| Co ( $\lambda=1.789$ )      | 138                                       | 94.4   | 445.85                           |
| Cr ( $\lambda=2.2897$ )     | 272                                       | 189  | 886.86                           |

### 5.2.2 Método de microscopía de fuerza atómica

Para determinar la morfología de la superficie de las películas de ZnS se utilizó el microscopio de fuerza atómica Park Scientific en el modo de contacto.

A partir de las imágenes obtenidas el MFA tiene un software para el análisis de los datos medidos que proporciona los siguientes datos:

Altura central - es el valor de la altura que divide el histograma en dos áreas iguales.

Altura media - está definida como la altura promedio contenida en el área analizada.

$$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N z_n \quad (5.1)$$

donde:

$z_n$  es la altura de cada punto,

$N$  es el número de puntos contenidos en el área analizada.

Rugosidad rms (raíz cuadrada del promedio de los cuadrados) - está dada por la desviación estándar de los datos de las alturas.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \quad (5.2)$$

donde:

$\bar{z}$  es la altura media.

Rugosidad promedio - está dada por la desviación promedio de los datos de las alturas. La rugosidad promedio está definida como:

$$R_{pro} = \sum_{n=1}^N \frac{|z_n - \bar{z}|}{N} \quad (5.3)$$

Máxima distancia del pico al valle (Rp-v) - proporciona la máxima distancia del pico al valle contenida en el área analizada:

$$Rp-v = z_{max} - z_{min} \quad (5.4)$$

donde:

$z_{max}$  es la altura máxima,

$z_{min}$  es la altura mínima.

Área de la superficie - proporciona una aproximación del área de la superficie analizada.

Histograma de alturas - es una gráfica de barras que muestra la distribución de las alturas en el área analizada.

De las imágenes y de los datos proporcionados por el software del MFA se obtiene información estructural adicional a la obtenida por los patrones de difracción e influyen de manera importante la distribución, la forma y el tamaño de grano y las imperfecciones cristalinas en las propiedades opto-electrónicas.

## 6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

El ZnS tiene dos formas alotrópicas (cúbica y hexagonal) como se presentó en los antecedentes, para determinar que fase se encuentra en las películas delgadas se simularon los dos Patrones de Difracción de Rayos X (PDRX) del ZnS para la fase cúbica y hexagonal con la longitud de onda utilizada ( $K_{\alpha}$  Co) con el programa Powder Cell 2.3. (Figuras 6.1 y 6.2).

Los PDRX muestran que el ZnS en el blanco antes de EBE tiene una estructura cristalina tipo hexagonal y después del proceso de evaporación la parte remanente del blanco tiene una estructura cúbica (Figura 6.3 a, b).

El sustrato de vidrio es amorfo y su PDRX no produce picos de difracción y el sustrato de cerámica ( $BaTiO_3$ ) es policristalino por lo que proporciona picos en el PDRX (Figura 6.4).

Sobre el sustrato de vidrio se depositó debajo de la película una capa delgada de  $SnO_2$  ( $\cong 100$  nm) policristalino como contacto que se observa en algunas muestras de ZnS sobre vidrio. En la Figura 6.5 se presenta el PDRX simulado con el programa Powder Cell 2.3 para el compuesto de  $SnO_2$ .

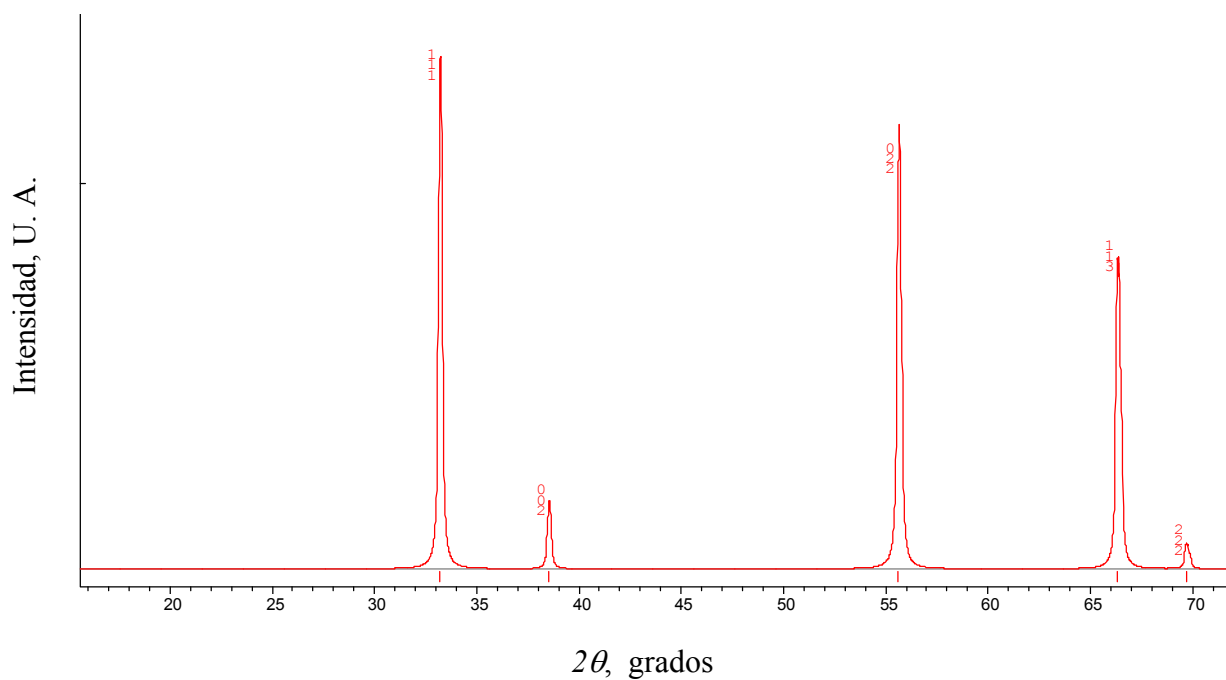


Fig. 6.1. Patrón de difracción simulado con el programa Powder Cell 2.3 para la fase cúbica del ZnS (radiación  $K_{\alpha}$  de Co).

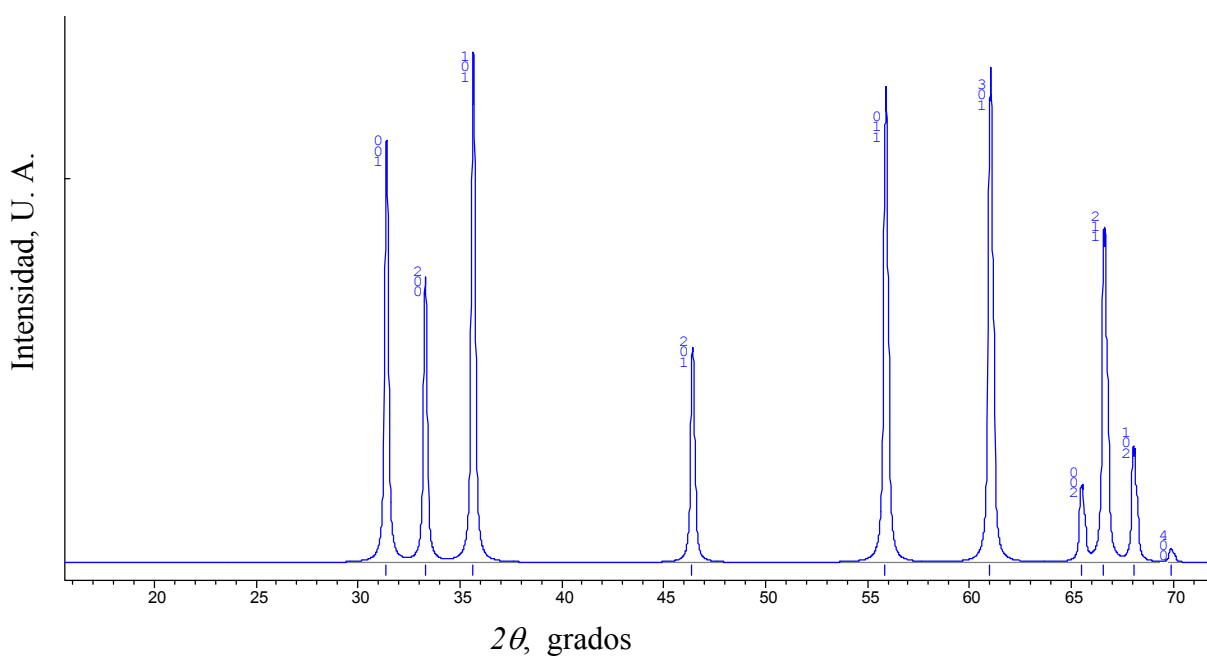


Fig. 6.2. Patrón de difracción simulado con el programa Powder Cell 2.3 para la fase hexagonal del ZnS (radiación  $K_{\alpha}$  de Co).

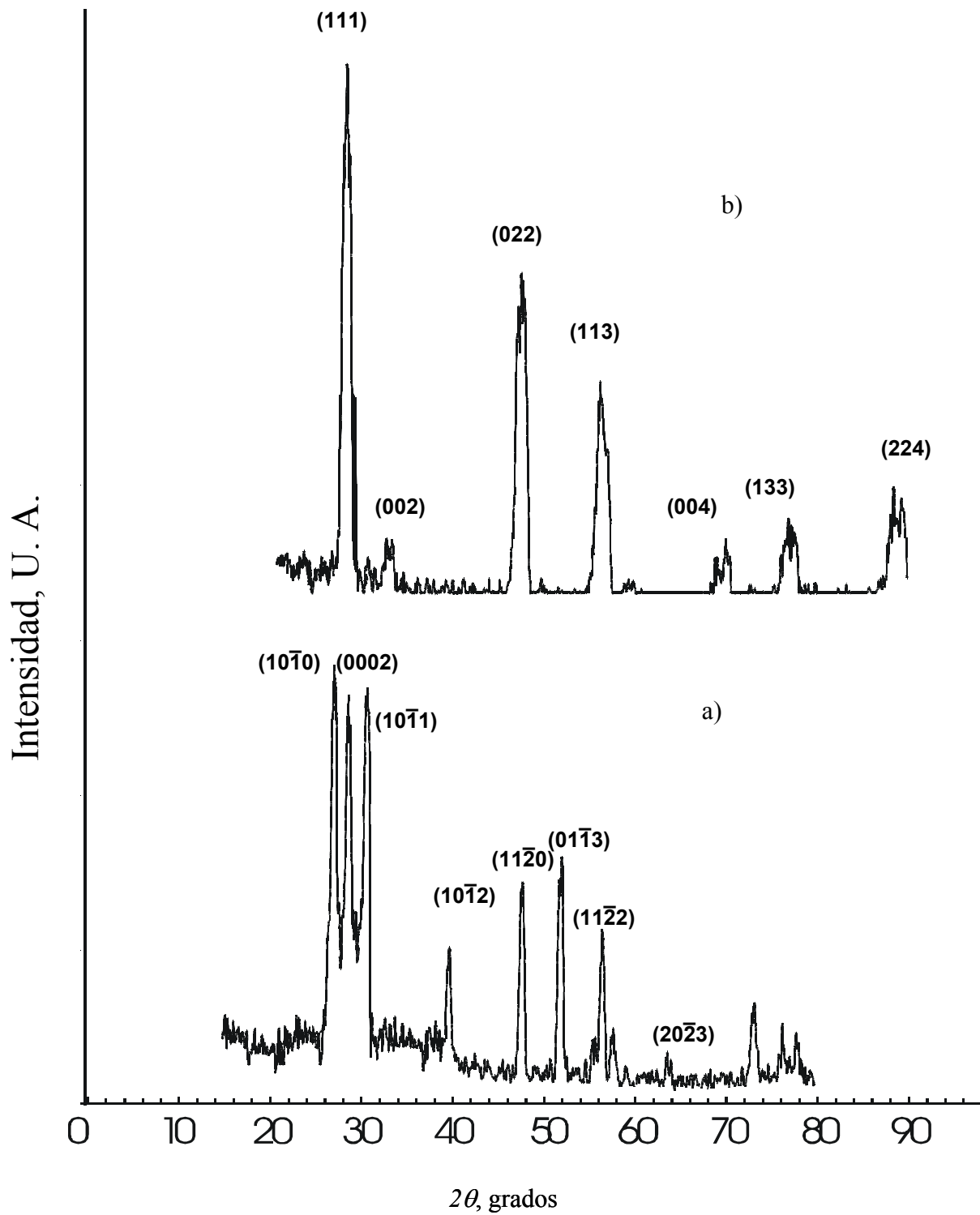


Fig. 6.3. Patrones de difracción del blanco de ZnS, a) antes de la evaporación por haz de electrones, b) después de la evaporación por EBE (radiación  $K_{\alpha}$  Cu).

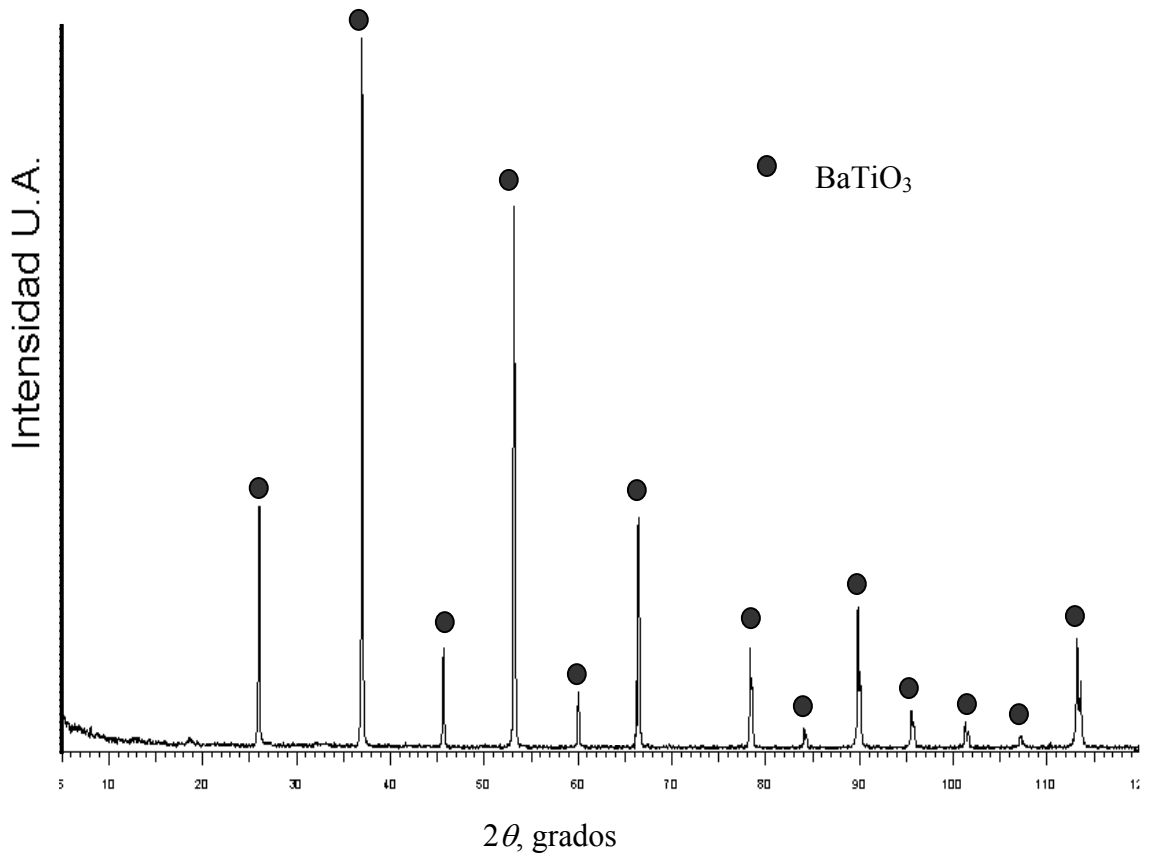


Fig. 6.4. Patrón de difracción del sustrato de cerámica BaTiO<sub>3</sub> policristalino (radiación K<sub>α</sub> de Co).

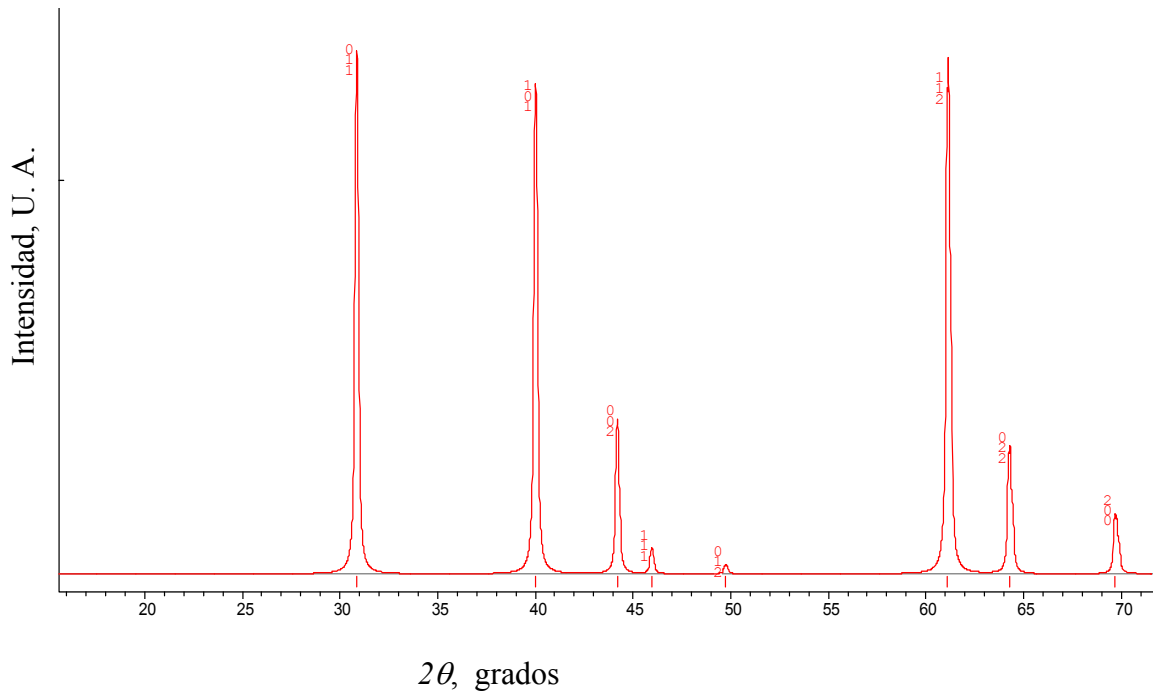


Fig. 6.5. Patrón de difracción simulado con el programa Powder Cell 2.3 para el compuesto de SnO<sub>2</sub> (radiación K<sub>α</sub> de Co).

## ***6.1 Resultados de los PDRX de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de vidrio***

La influencia a la estructura cristalina de diferentes blancos de ZnS y ZnS-Cu, Al (muestra 1 y 2) utilizados para la preparación de las películas sobre sustrato de vidrio por el método de EBE fue estudiada y se presenta en los PDRX (radiación Co  $K_{\alpha}$ ) en la Figura 6.1.1 a, b. Se encuentra que en la película de ZnS y ZnS-Cu, Al solo está presente la fase cúbica del ZnS con gran textura en la dirección  $\langle 111 \rangle$ . La textura se determina cuando comparamos la proporción de las intensidades en el Patrón de Difracción de Rayos X simulado de una muestra en polvo con el medido y si está proporción cambia se dice que la muestra tiene una orientación preferente ó textura. En estos PDRX solo se presenta un pico del ZnS en la posición de  $2\theta = 33.5^\circ$  el cual corresponde a la difracción de los planos en la dirección  $\langle 111 \rangle$  de la fase cúbica, el pico en la posición  $2\theta = 33.5^\circ$  también puede corresponder al pico de difracción de los planos  $\{0002\}$  de la fase hexagonal, pero comúnmente si las películas tienen estructura hexagonal con textura  $\langle 0002 \rangle$  otros picos de las direcciones  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  y  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$  también aparecen, como por ejemplo, en películas obtenidas por el método de MOCVD [40].

Los otros pequeños picos en el PDRX de las muestras de ZnS/vidrio que se observan son los de  $\text{SnO}_2$ .

Se puede concluir que la influencia del dopado de Cu y co-dopado de Al de los blancos no afecta la estructura cristalina. Sin embargo se observan cambios en la morfología de la superficie de estas películas por MFA que se presentan en la sección correspondiente.

La temperatura de recocido de las muestras de vidrio es a  $600^\circ\text{C}$ , la razón de llevar a cabo los tratamientos a está temperatura es que el vidrio utilizado se ablanda a temperaturas mayores lo que ocasiona que la película sea destruida.

Se presenta el PDRX de la película de ZnS sobre vidrio después de un tratamiento de recocido en atmósfera de  $\text{S}_2$  en la Figura 6.1.2.

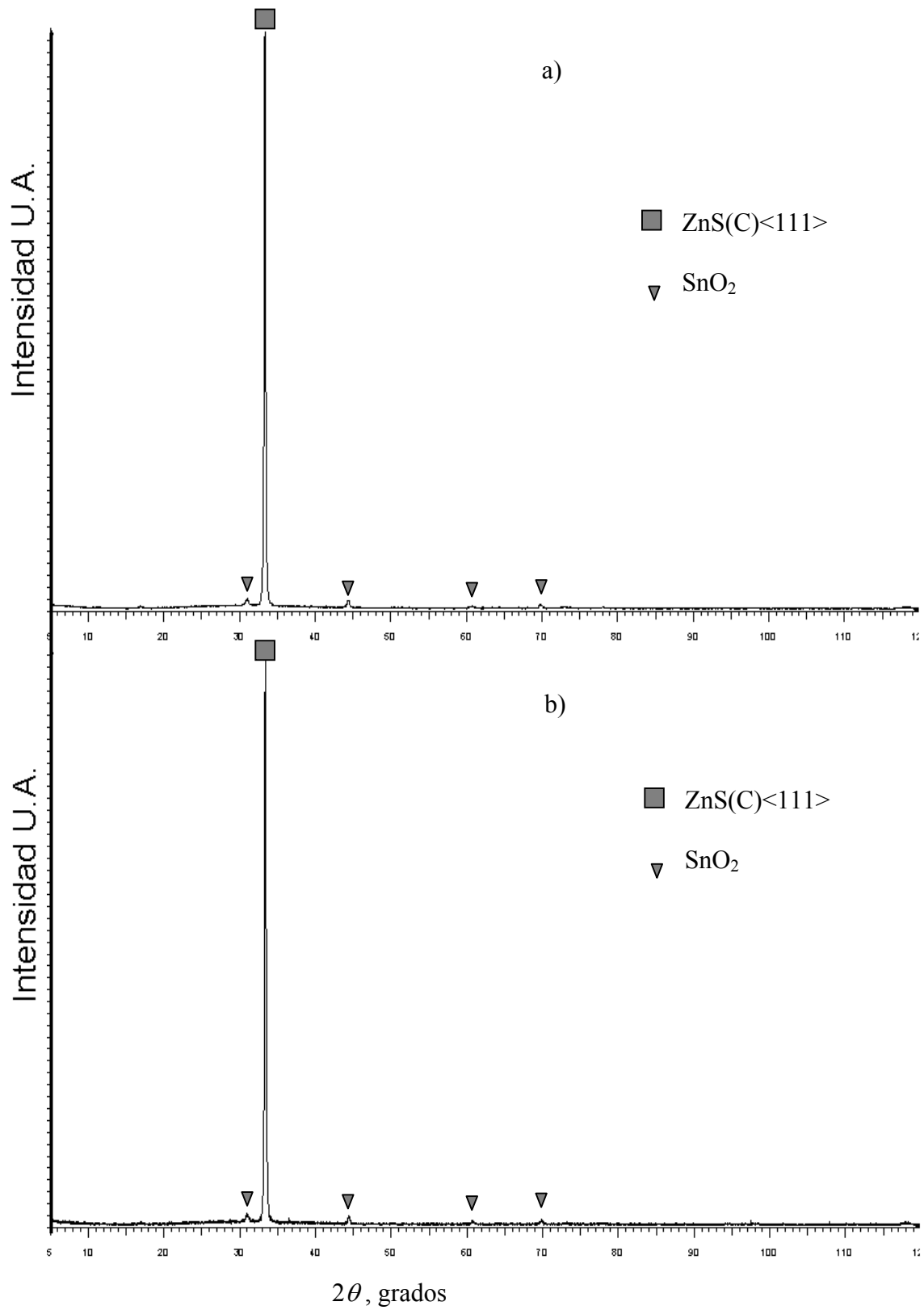


Fig. 6.1.1 Patrones de difracción de las películas de ZnS sobre sustrato de vidrio sin recocido. a) Blanco de ZnS, b) Blanco de ZnS-Cu-Al (radiación  $\text{K}\alpha$  de Co).



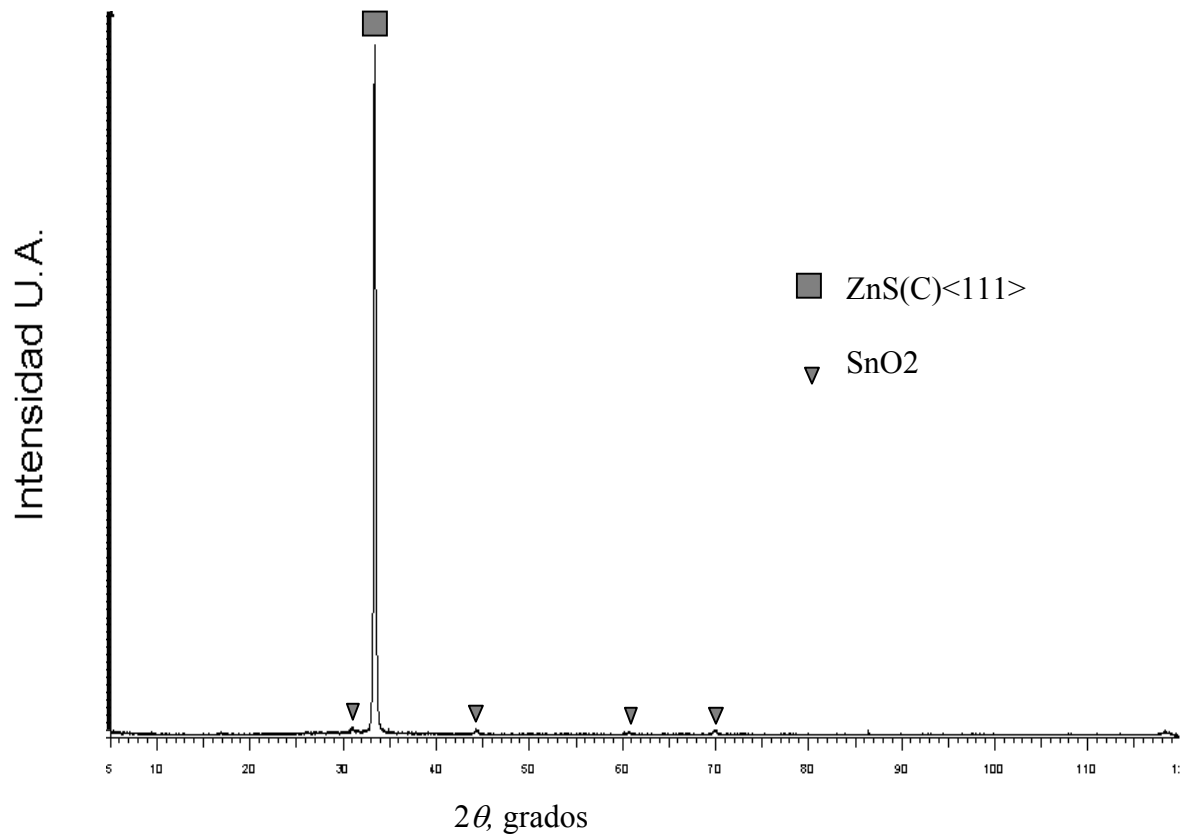


Fig. 6.1.2 Patrón de difracción de la película de ZnS sobre sustrato de vidrio.  
Recocido en atmósfera de ZnS a  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  (radiación  $K_{\alpha}$  de Co).

Se encuentra otra vez solo la fase cúbica del ZnS con la misma textura en la dirección  $\langle 111 \rangle$  como en las muestras sin recocido. Se concluye que este recocido no influye al cambio de la estructura cristalina de la película de ZnS.

En esta película no tenemos dopado de Cu y el recocido puede disminuir la densidad de los defectos (dislocaciones, fronteras de subgranos, etc.) y cambiar la densidad y distribución de los defectos puntuales como los cationes intersticiales ( $\text{Zn}^{2+}$ ) ó las vacancias de aniones ( $\text{S}^{2-}$ ) y así mejorar las propiedades de la luminiscencia por el mecanismo de auto-activación.

Las películas de ZnS sobre vidrio se recoció además en un ambiente que contenía polvo de ZnS con compuestos con átomos de Cu y Cl a temperatura de 600 °C. Las concentraciones de Cl permanecieron constantes en  $C_{\text{Cl}} = 2\%$  atómico y se variaron las concentraciones de Cu de 0.03 % a 0.3 % atómico. El proceso de incorporación de los átomos de Cu y Cl como dopado y co-dopado en este tipo de recocido es por difusión termica.

La estructura presente en estas dos muestras es la cúbica con orientación preferente en la dirección  $\langle 111 \rangle$  (Figura 6.1.3 a, b). Sin embargo a mayor concentración de Cu (0.3 %) en el polvo, se observa en el PDRX un pico adicional que coincide con el pico del compuesto  $\text{CuSO}_4$  y/o  $\text{ZnSO}_4$  los cuales coinciden en su PDRX simulado (por lo que escribimos  $\text{Cu}(\text{Zn})\text{SO}_4$ ). Después del recocido en polvo con  $C_{\text{Cu}} = 0.03\%$  aparece en el PDRX el pico que corresponde a un compuesto de Cl ( $\text{ZnCl}_2$ ). Los PDRX simulados para los compuestos de  $\text{Cu}(\text{Zn})\text{SO}_4$  y  $\text{ZnCl}_2$  se presentan en las Figuras 6.1.4 y 6.1.5, respectivamente. Tomando en cuenta todos los posibles compuestos que se pueden formar con los átomos de Zn, S, Cu, Cl y O presentes en el sistema se simuló todos los PDRX y se puede concluir que estos picos pertenecen a los compuestos de  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{Cu}(\text{Zn})\text{SO}_4$ , porque solo coinciden con la posición  $2\theta$  de los picos de los PDRX simulados. Las películas están texturadas y en este caso es posible que aparece un solo pico de difracción, por ejemplo como en los PDRX de las películas de ZnS después de la deposición por el método EBE con blanco de ZnS.

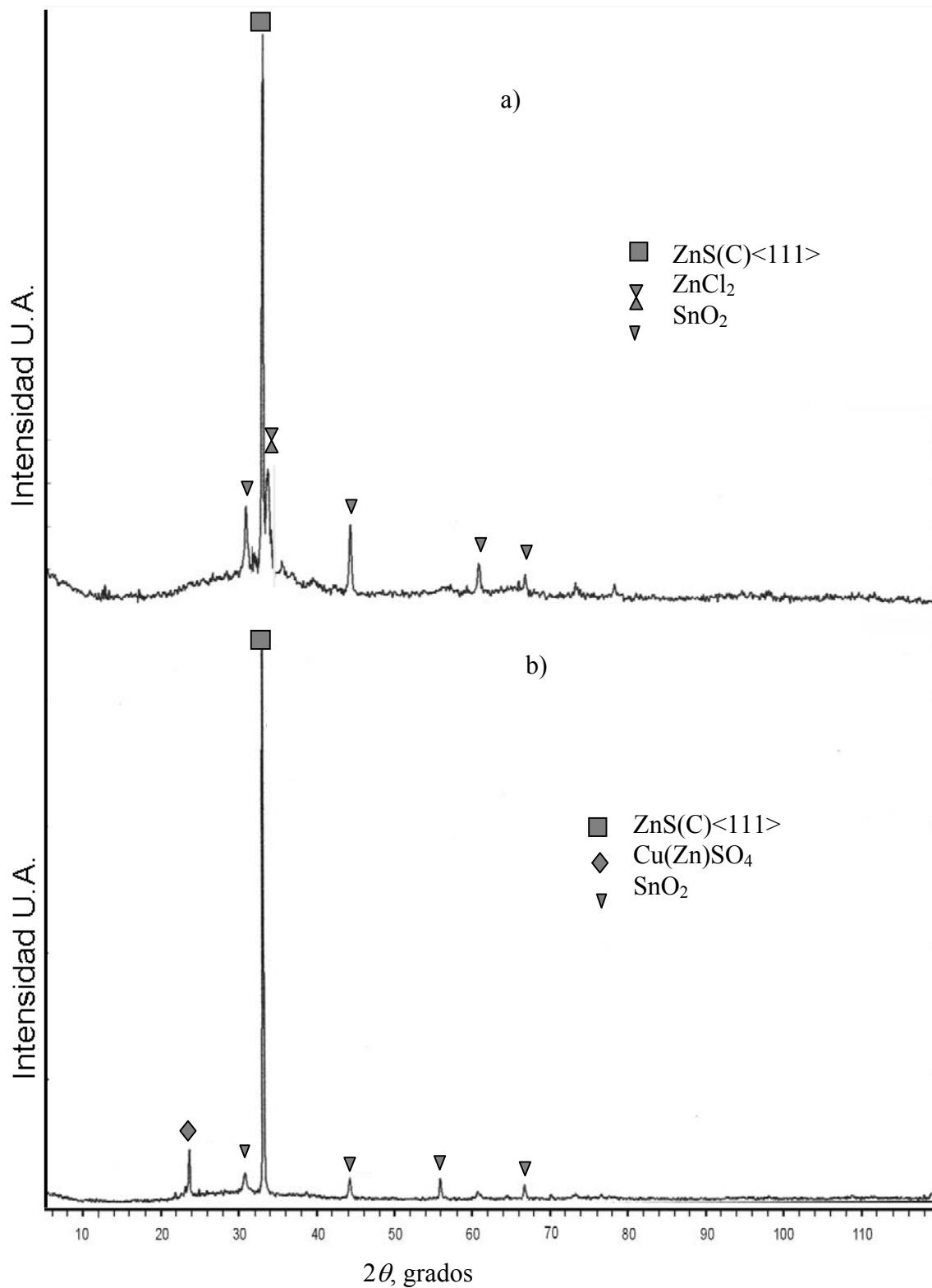


Fig. 6.1.3 Patrones de difracción de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de vidrio, recocido con polvo de ZnS-Cu-Cl a  $T = 600^\circ \text{C}$ ,  $C_{\text{Cl}} = 2\%$  atómico. a)  $C_{\text{Cu}} = 0.03\%$ , b)  $C_{\text{Cu}} = 0.3\%$  (radiación  $K_\alpha$  de Co).

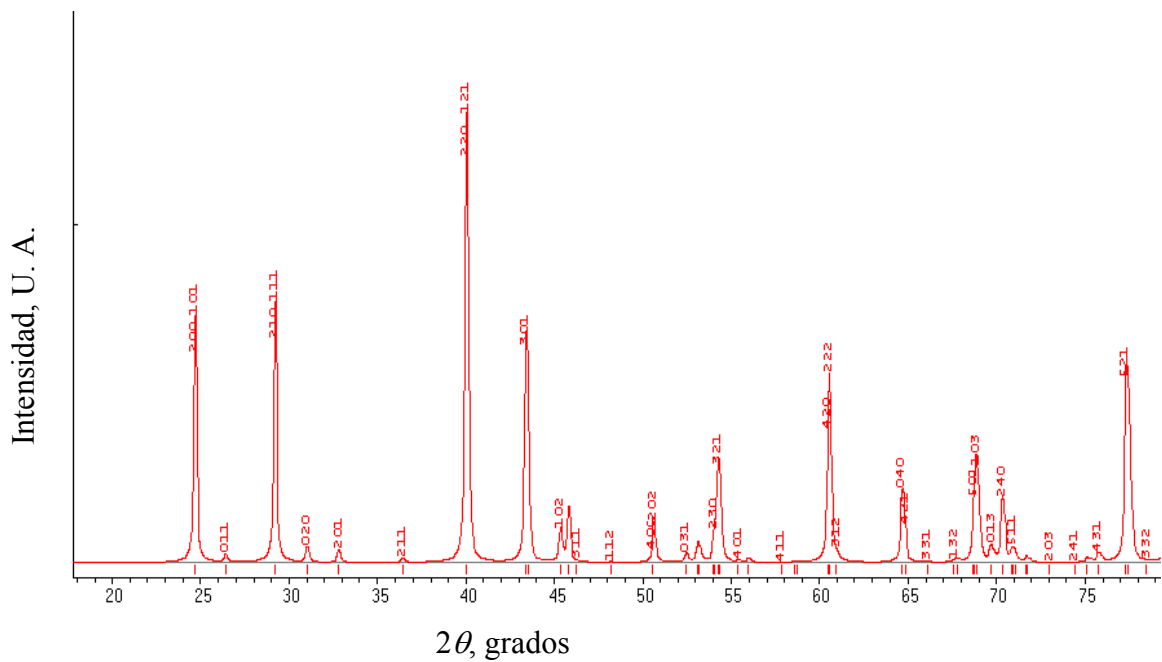


Fig. 6.1.4 Patrón de difracción simulado con el programa Powder Cell 2.3 para el compuesto de  $\text{Cu(Zn)SO}_4$  (radiación  $\text{K}\alpha$  de Co).

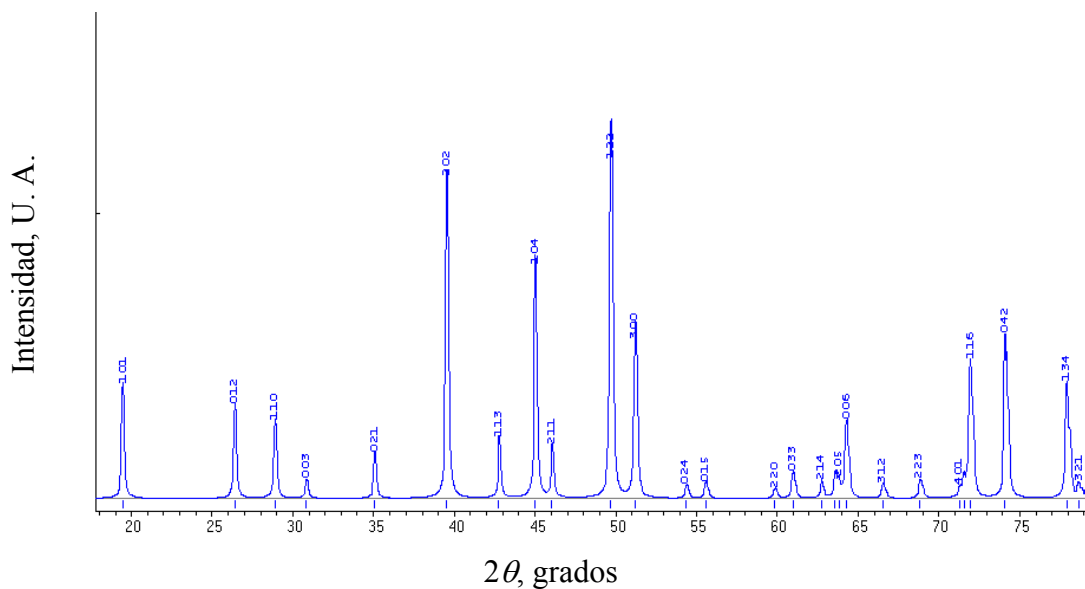


Fig. 6.1.5 Patrón de difracción simulado con el programa Powder Cell 2.3 para el compuesto de  $\text{ZnCl}_2$  (radiación  $\text{K}\alpha$  de Co).

## ***6.2 Resultados de los PDRX de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de BaTiO<sub>3</sub>***

La preparación de las películas se realizó por el método de EBE utilizando diferentes blancos de ZnS que contenían compuestos con átomos de Cu con diferentes concentraciones desde  $C_{Cu} = 0\%$  hasta  $C_{Cu} = 0.5\%$ , sobre sustrato de cerámica.

El análisis de la estructura cristalina por difracción de rayos X de las películas depositadas con diferentes blancos (ZnS y ZnS con Cu) utilizados en el método de preparación EBE sobre sustrato de cerámica, revela que la estructura cristalina de las películas de ZnS y ZnS:Cu es la fase cúbica con fuerte textura en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , los picos adicionales son del sustrato (Figura 6.2.1 a, b). Como se observa en el PDRX el cambio de espesor de la película sólo aumenta la absorción de la película y cambia la proporción de la intensidad de la fase cúbica del ZnS con respecto a las intensidades de la difracción del sustrato de cerámica.

De esta manera se vio que la composición del blanco con y sin elementos adicionales como Cu y Al y también el tipo de sustrato no influye al tipo de estructura del ZnS en la película que es la fase cúbica.

El sustrato de cerámica se puede someter a altas temperaturas ( $>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sin que sufra cambios en su dureza durante los tratamientos de recocido de las películas de ZnS y los coeficientes de expansión térmico del BaTiO<sub>3</sub> y del ZnS son muy cercanos a estas temperaturas, por lo tanto, los recocidos se pueden someter a mayor temperatura comparada con las películas de ZnS depositadas sobre sustrato de vidrio.

Para determinar la influencia del Ga con y sin Cu en la red de la película de ZnS se hizo un recocido en atmósfera rica en S<sub>2</sub> con átomos adicionales de Ga a temperaturas de 400, 950 y 1000 °C y la  $C_{Cu}$  es de 0.2 %, 0 % y 0.5 % atómico en el blanco, respectivamente. Los PDRX de las películas recocidas en atmósfera rica de S<sub>2</sub> con vapores de Ga se presentan en las Figuras 6.2.2 a, b y 6.2.3 a, respectivamente. Es permisible ver que la influencia de los átomos adicionales de

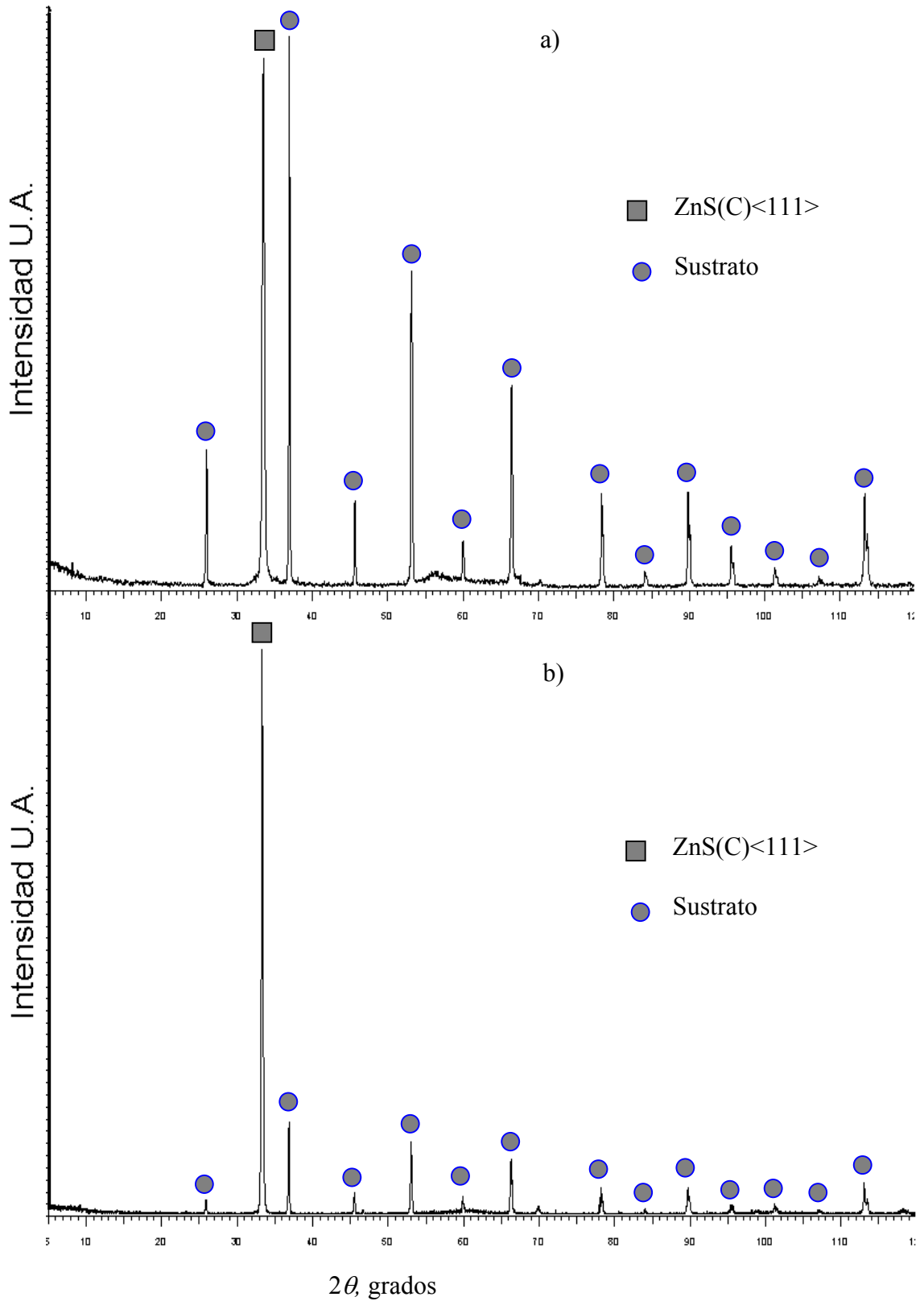


Fig. 6.2.1 Patrones de difracción de las películas delgadas de ZnS y ZnS:Cu sobre sustrato de cerámica sin recocido. a) blanco de ZnS con espesor de la película de 1  $\mu\text{m}$ , b) blanco de ZnS-Cu ( $C_{\text{Cu}} = 0.2\%$ ), con espesor de la película de 1.6  $\mu\text{m}$ .(radiación  $K_{\alpha}$  Co).

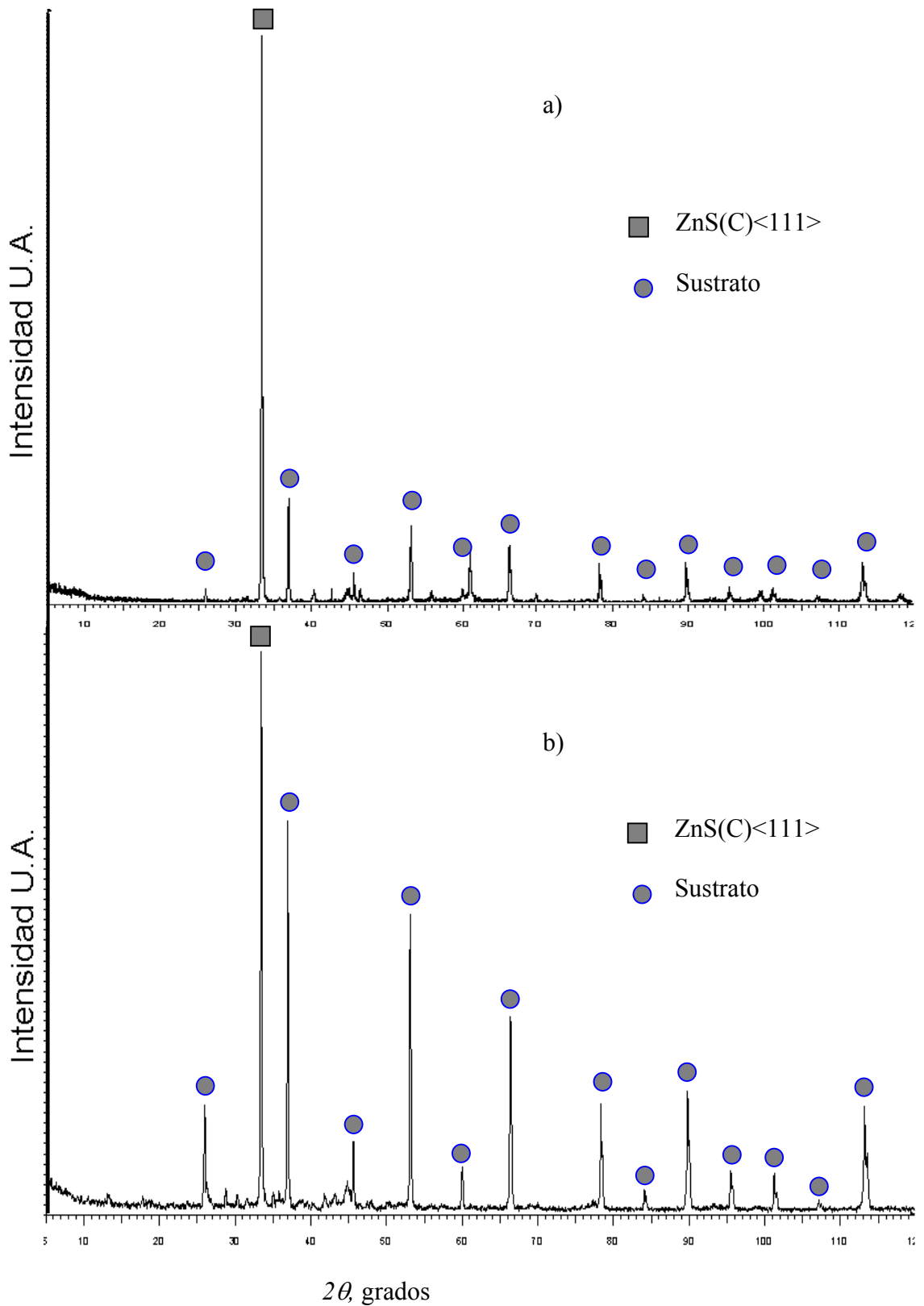


Fig. 6.2.2 Patrones de difracción de las películas de ZnS sobre sustrato de cerámica recocidas en atmósfera rica de S<sub>2</sub> con vapores de Ga: a) T = 400 °C, blanco de Cu (C<sub>Cu</sub> = 0.2 %), b) T = 950 °C (C<sub>Cu</sub> = 0 %) (radiación K<sub>α</sub> Co).

Ga a estas temperaturas sobre la estructura cristalina del ZnS durante el recocido no afecta la fase cúbica del ZnS ni la textura en la dirección  $\langle 111 \rangle$  que está presente después de la preparación de la película y no depende de la presencia de Cu en la red del ZnS. A pesar de que la temperatura es cercana a la temperatura de transición de la fase cúbica a la hexagonal la cual ocurre en 1020 °C. Se observan en los PDRX pequeños picos de difracción los cuales no se identificaron porque las muestras están texturadas y con esas intensidades en los patrones de difracción es imposible identificar correctamente a que compuesto pertenece, además estas fases contaminantes no afectan considerablemente la luminiscencia y por lo tanto no es el objetivo del trabajo identificar todos los picos del PDRX de las películas de ZnS.

Otro tratamiento de recocido se realizó con las películas de ZnS es en polvo de ZnS:Cu, Cl, con  $C_{Cu} = 0.2 \%$  y  $C_{Cl} = 2 \%$  atómico para mejorar las características estructurales y opto-electrónicas con el dopado de Cu y co-dopado de Cl.

Un recocido con átomos de Cu y Cl se hizo a temperatura de 800 °C y se observa en el PDRX (Figura 6.2.3 b) que hay una fuerte transición de la fase cúbica a la fase hexagonal. La fracción de la fase hexagonal es aproximadamente igual a la fracción de la fase cúbica. La fase cúbica tiene la misma textura que antes del recocido pero aparece el pico  $\langle 100 \rangle$  correspondiente a la fase hexagonal. La transición de fase del ZnS se presenta a una temperatura menor en 220 °C que la temperatura de transición reportada para ZnS. Los picos pequeños adicionales no se identifican por las razones descritas antes.

El recocido de las películas como se muestra en los métodos de las muestras 12 y 13 se realizó:

1. En polvo de ZnS con átomos de Cu y Cl con las concentraciones de  $C_{Cu} = 0.2 \%$  y  $C_{Cl} = 2 \%$  atómico a temperatura de 650 °C.
2. En atmósfera rica de  $S_2$  con vapores de Ga con temperaturas de 800 y 950 °C, respectivamente.



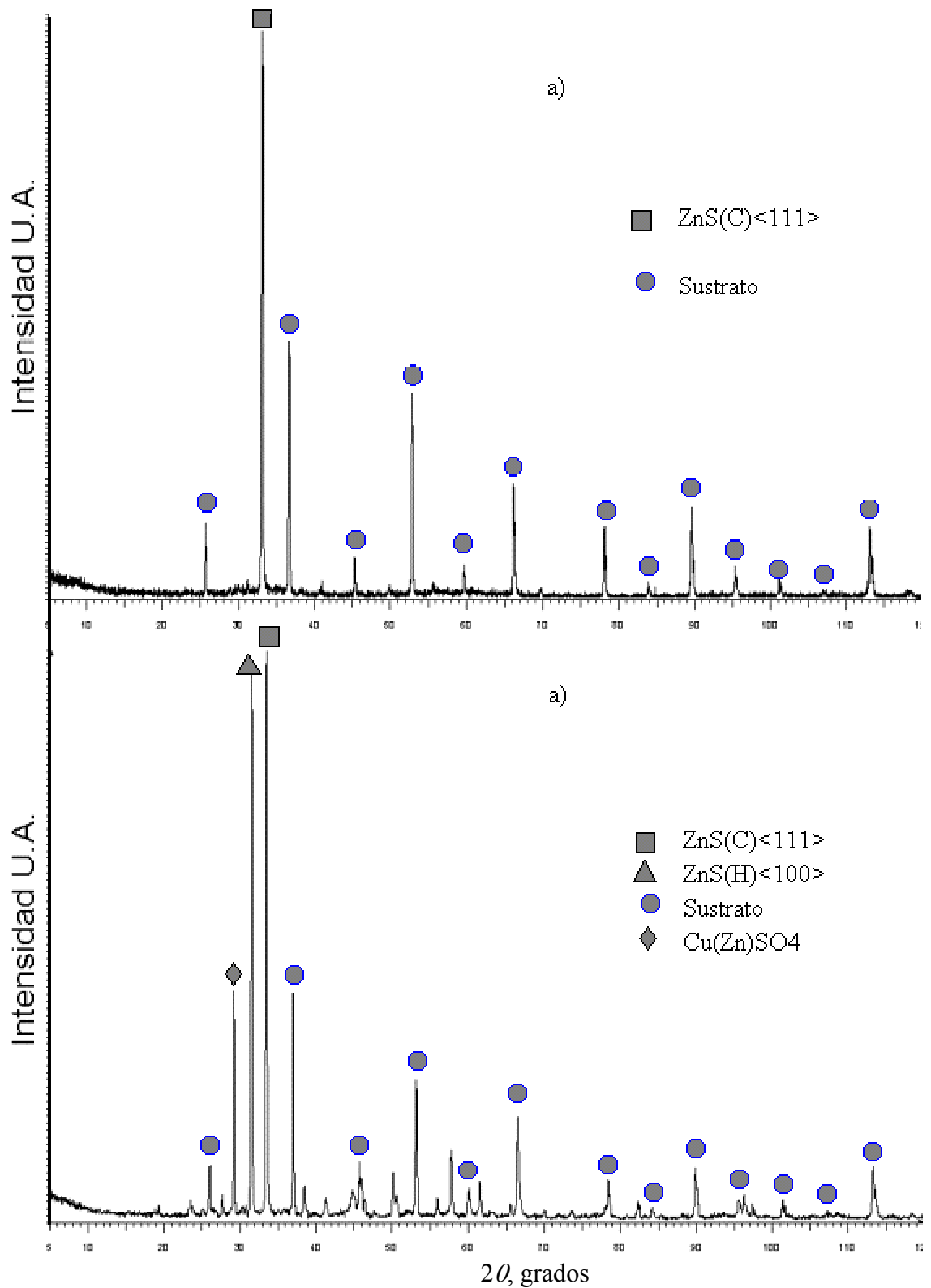


Fig. 6.2.3 Patrones de difracción de las películas de ZnS sobre sustrato de cerámica. a) recocida en atmósfera rica de  $S_2$  con vapores de Ga a  $T = 1000^\circ C$ , blanco de Cu ( $C_{Cu} = 0.5\%$ ), b) recocida con átomos de Cu y Cl con  $C_{Cu} = 0.2\%$  y  $C_{Cl} = 2\%$  atómico a  $T = 800^\circ C$  (radiación  $K_\alpha$  Co).

Se observa en el PDRX (Figura 6.2.4 a) de la película de ZnS recocida con estas condiciones una transición de fase del ZnS después del segundo paso de recocido a  $T = 800^{\circ}\text{C}$ . Se encuentra en el PDRX las dos fases del ZnS la cúbica con textura en la dirección  $\langle 111 \rangle$  y la hexagonal con textura en la dirección  $\langle 100 \rangle$ . La fracción de la fase hexagonal después de este tipo de recocido es mucho menor que la fracción de la fase hexagonal después de un solo recocido a  $800^{\circ}\text{C}$ , la concentración de los átomos de Cu y Cl en el polvo en ambos recocidos fueron los mismas pero en el proceso de incorporación en la película de ZnS de los átomos de Cu y Cl por difusión térmica influye la temperatura del primer paso de recocido que fue a menor temperatura ( $650^{\circ}\text{C}$ ), aunque la temperatura del segundo paso de recocido fue a  $800^{\circ}\text{C}$ .

A mayor temperatura del segundo paso de recocido a  $950^{\circ}\text{C}$  hay una mayor transición de la fase cúbica a hexagonal, se observa aproximadamente en todo el volumen de la película (Figura 6.2.4 b). La cantidad de átomos de Cu y Cl que se incorporan a la película de ZnS durante el primer paso de recocido es la misma, pero la temperatura del segundo paso de recocido influye en el proceso de difusión y redistribución de los átomos de Cu y Cl a mayor temperatura ( $950^{\circ}\text{C}$ ). Una fracción de  $\text{Cu}(\text{Zn})\text{SO}_4$ , también se observa después de estos tipos de recocidos. Los átomos de Cu y Cl en el ambiente de recocido cambian la temperatura de transición del ZnS reportada en  $1020^{\circ}\text{C}$ , la transición de la fase cúbica a la hexagonal en las películas de ZnS se encuentra a la temperatura de  $800^{\circ}\text{C}$ .

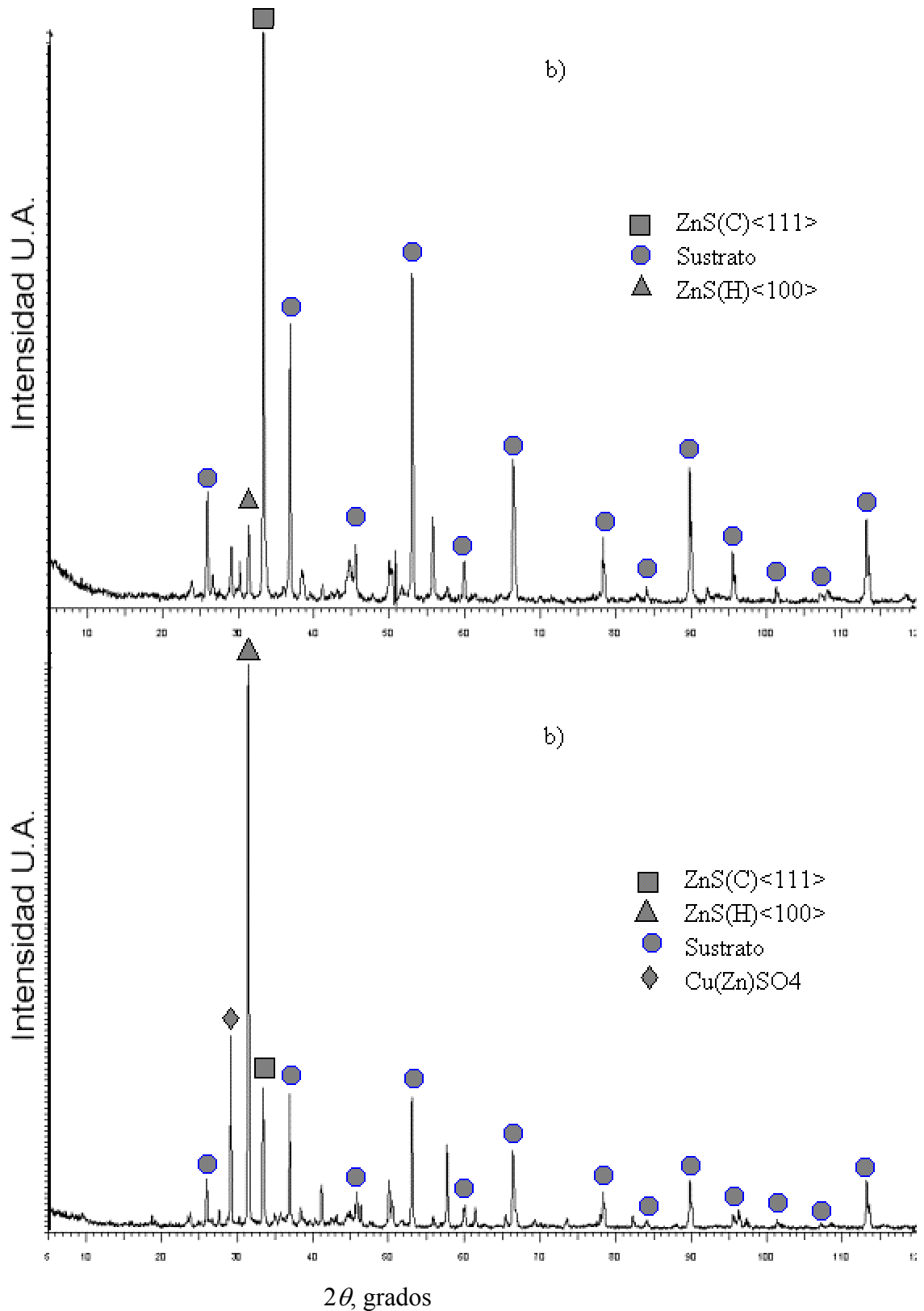


Fig. 6.2.4 Patrones de difracción de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de cerámica con dos pasos de recocido: 1. En polvo de ZnS: Cu, Cl con  $C_{Cu} = 0.2\%$  y  $C_{Cl} = 2\%$  atómico a  $T = 650\text{ }^\circ\text{C}$ , 2. En atmósfera rica de  $S_2$  con vapores de Ga. a)  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$  y b)  $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$ . (radiación  $K_\alpha$  Co).

### 6.3 El tamaño de grano de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de vidrio determinado por difracción de rayos X

La influencia de las condiciones de deposición y de recocido se ve reflejada fuertemente en los tamaños de cristalito que influye en las propiedades luminiscentes [18], por lo que, se estudia calculando los tamaños de cristalito por medio del ancho físico de los picos de difracción de rayos X de las películas delgadas de ZnS.

Las películas delgadas de ZnS están texturadas como se presenta en los resultados de los capítulos 6.1 y 6.2. Se encontró un pico en el patrón de difracción en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , por lo tanto, para medir los tamaños de cristalitos en distintas direcciones es necesario buscar las condiciones de difracción de los picos de mayor intensidad rotando e inclinando la muestra con la película delgada de ZnS.

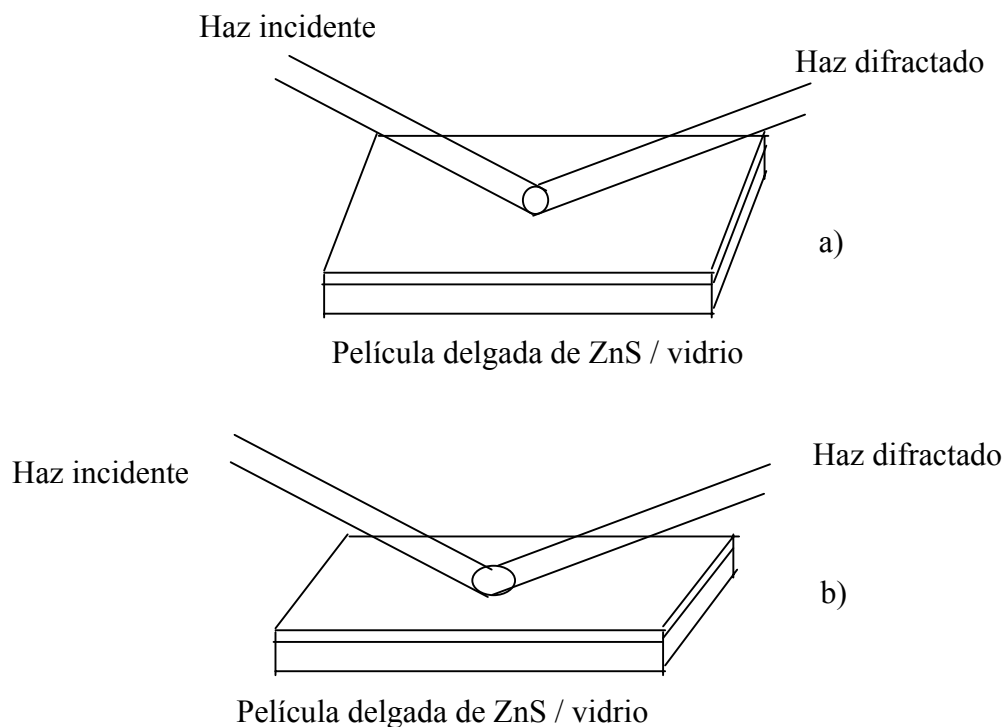


Fig. 6.3.1 Diferencia de las condiciones de difracción al inclinar la muestra. a) sin inclinación, b) inclinada.

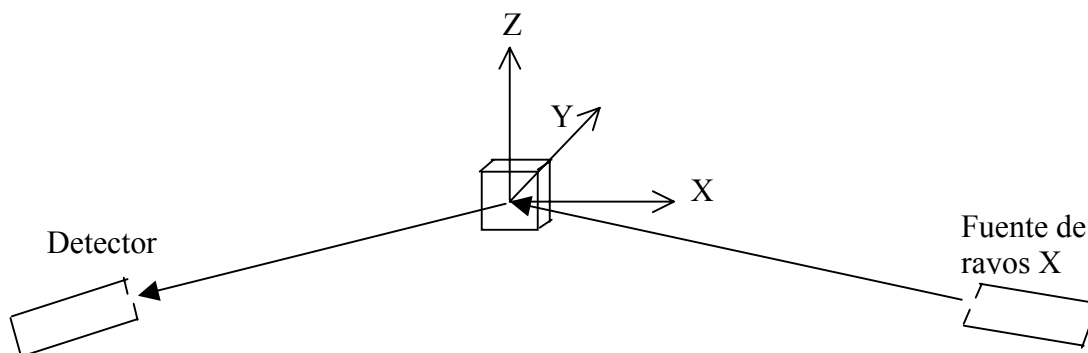


Fig. 6.3.2 Esquema de rotación e inclinación de la muestra.

La rotación de la muestra y el detector alrededor del eje Z produce condiciones en la geometría simétrica para cumplir la ley de Bragg. Al rotar la muestra alrededor del eje Y no cambia la geometría simétrica, tampoco cambia el área de difracción, ni el volumen de difracción. Pero al inclinar la muestra con la película delgada de ZnS alrededor del eje X cambia el área de difracción, en este caso se producen cambios en el ancho instrumental de la muestra, por lo que es necesario medir el ancho del pico de difracción del polvo de ZnS con las mismas condiciones en las que se mide el ancho del pico de difracción de la película de ZnS.

En las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de cerámica no se pueden separar las contribuciones de difracción del sustrato y de la película de ZnS para la dirección  $\langle 220 \rangle$  de la fase cúbica del ZnS que coincide en la posición  $2\theta$  para el sustrato de BaTiO<sub>3</sub>. Debido a este inconveniente sólo se midieron los picos de difracción de las películas delgadas sobre sustrato de vidrio en dos direcciones  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 220 \rangle$  de la fase cúbica.

Para los cálculos del tamaño de grano obtenido de las mediciones del ancho del pico de difracción de la película de ZnS, es necesario tener las mediciones del ancho del pico instrumental para separar las contribuciones en el ancho medido y obtener el ancho físico real de la película de ZnS. El ancho instrumental se obtiene midiendo los perfiles de los picos de difracción de las direcciones  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 220 \rangle$

de una muestra estándar en polvo de ZnS. Se necesita una muestra en polvo de ZnS de la fase cúbica, se tomo la parte remanente del blanco de ZnS utilizado para el crecimiento de las películas por el método de EBE. Sin embargo, no fue posible separar completamente las fases cúbica y hexagonal, por lo que, se obtuvo un polvo con mezcla de las fases cúbica y hexagonal para medir la contribución del ancho instrumental.

Para la deconvolución de los perfiles de difracción se utilizó el programa PeakFit v4 y con la ayuda de los patrones de difracción simulados, se cálculo la diferencia de la posición  $2\theta$  entre las fases cúbica y hexagonal. Se calcularon las posiciones  $2\theta$  debidas a las longitudes de onda  $K_{\alpha 1}$  (1.5405) y  $K_{\alpha 2}$  (1.5445) con la distancia interplanar, sumando todas estas contribuciones a los perfiles de difracción y cuidando que las intensidades de difracción por  $K_{\alpha 2}$  es la mitad de la intensidad de difracción por  $K_{\alpha 1}$ . La posición de los picos de difracción medidos puede variar ligeramente debido a una desfocalización del difractor, pero manteniendo las diferencias entre las posiciones  $2\theta$  calculadas para la fase cúbica y para la fase hexagonal y también para las longitudes de onda  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  constantes

Para la dirección  $\langle 111 \rangle$  los resultados de los cálculos de las posiciones de los picos de difracción para diferentes fases del ZnS y longitudes de onda  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  se presentan en la Tabla 6.3.1.

Tabla 6.3.1. Posición de los picos de difracción calculados para la dirección  $\langle 111 \rangle$ .

| Fase                     | Posición $2\theta$ (grados) | Intensidad |
|--------------------------|-----------------------------|------------|
| cúbica $K_{\alpha 1}$    | 28.484                      | $I_C$      |
| cúbica $K_{\alpha 2}$    | 28.556                      | $I_C/2$    |
| hexagonal $K_{\alpha 1}$ | 28.548                      | $I_H$      |
| hexagonal $K_{\alpha 2}$ | 28.620                      | $I_H/2$    |

Para la dirección  $\langle 220 \rangle$  los resultados de los cálculos de las posiciones de los picos de difracción para diferentes fases del ZnS y longitudes de onda  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  se presentan en la Tabla 6.3.2.

Tabla 6.3.2. Posición de los picos de difracción calculados para la dirección  $\langle 220 \rangle$ .

| Fase                     | Posición $2\theta$ (grados) | Intensidad |
|--------------------------|-----------------------------|------------|
| cúbica $K_{\alpha 1}$    | 47.376                      | $I_C$      |
| cúbica $K_{\alpha 2}$    | 47.482                      | $I_C/2$    |
| hexagonal $K_{\alpha 1}$ | 47.648                      | $I_H$      |
| hexagonal $K_{\alpha 2}$ | 47.712                      | $I_H/2$    |

Los anchos de los perfiles de difracción de cada uno de los picos debe ser el mismo.

En las Figuras 6.3.3 y 6.3.4 se presentan los perfiles de los picos de difracción en las direcciones  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 220 \rangle$ , respectivamente, para el polvo de ZnS con las fases cúbica y hexagonal mezcladas y la deconvolución con una función Gaussiana de los perfiles de los picos de difracción con las condiciones descritas anteriormente.

Los resultados de la deconvolución de los perfiles de los picos de difracción del polvo de ZnS para las direcciones  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 220 \rangle$  se presentan en la Tabla 6.3.3.

Tabla 6.3.3 Ancho instrumental obtenido de los perfiles de los picos de difracción para las direcciones  $\langle hkl \rangle$ .

| Dirección $\langle hkl \rangle$ de la difracción. | Ancho instrumental obtenido de la deconvolución de los perfiles de los picos de difracción (Rad). |
|---|---|
| $\langle 111 \rangle$                             | 0.002754  |
| $\langle 220 \rangle$                             | 0.005932  |

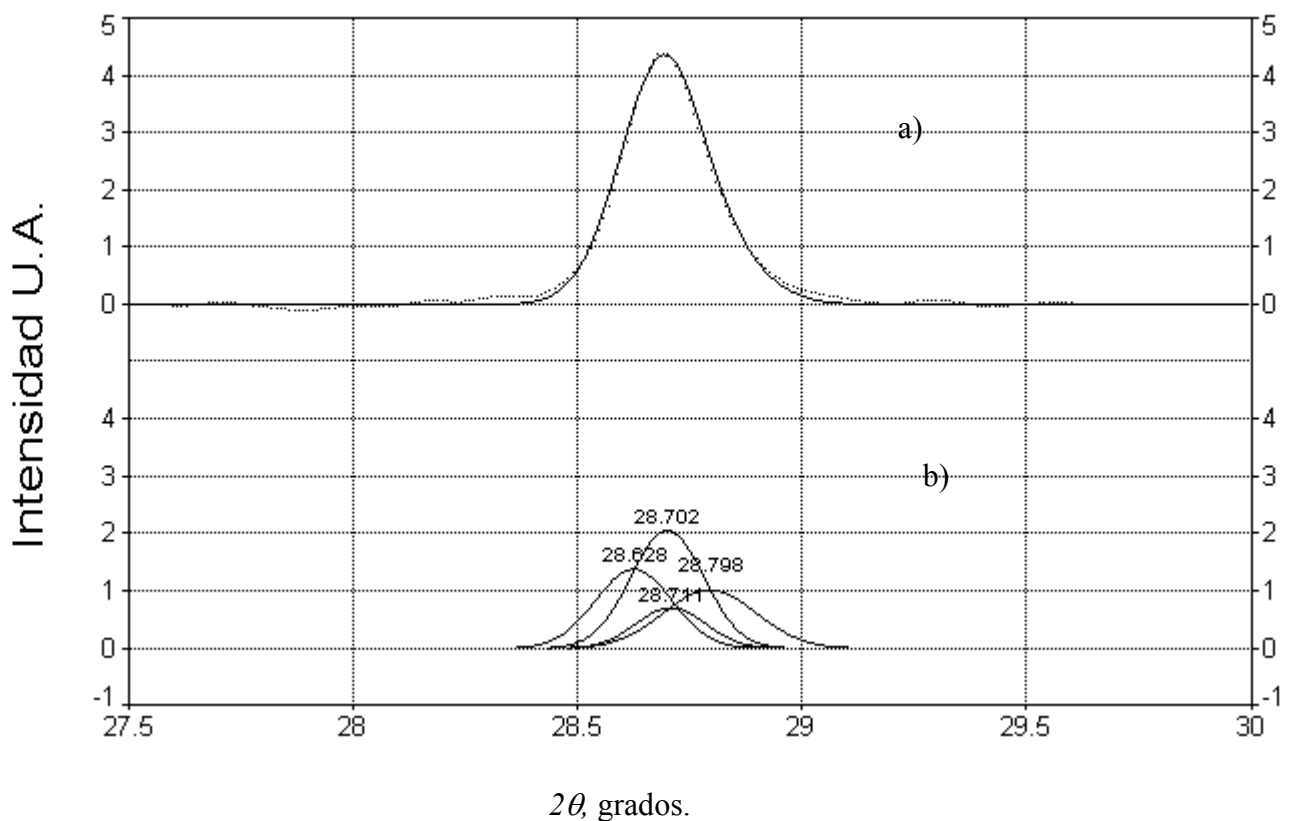


Fig. 6.3.3. Perfil del pico de difracción del polvo de ZnS con la fase cúbica y hexagonal mezcladas, a) perfil del pico de difracción en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , b) deconvolución del perfil del pico por medio de las contribuciones del doblete  $K_{\alpha}$  y de las dos fases del ZnS.



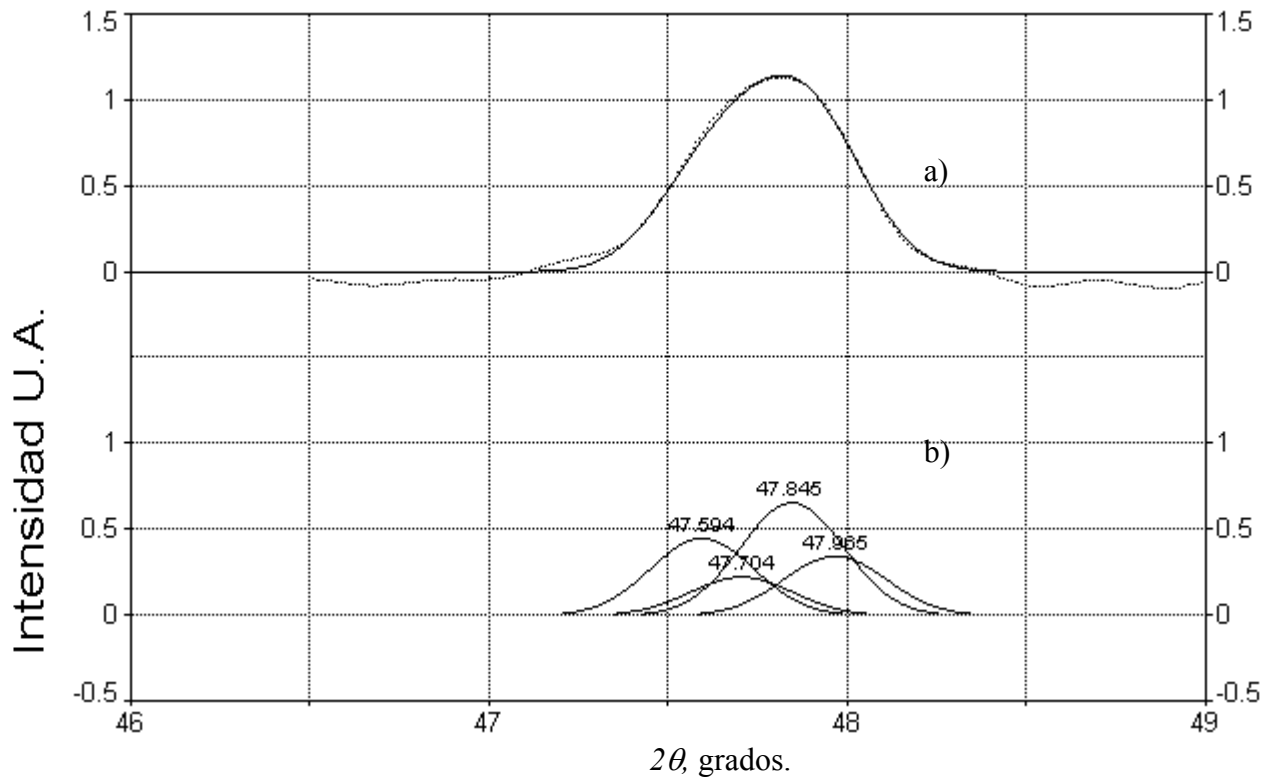


Fig. 6.3.4. Perfil del pico de difracción del polvo de ZnS con la fase cúbica y hexagonal mezcladas, a) perfil del pico de difracción en la dirección  $\langle 220 \rangle$ , b) deconvolución del perfil del pico por medio de las contribuciones del doblete  $K_{\alpha}$  y de las dos fases del ZnS.

Debido a que el espesor de la película de ZnS tiene un valor fijo ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) y la profundidad de los rayos X de la muestra de polvo depende del ángulo de difracción (ángulo de Bragg) y el coeficiente de absorción, es necesario hacer una corrección al ancho instrumental debido al aumento de la penetración en el polvo de ZnS para diferentes reflexiones.

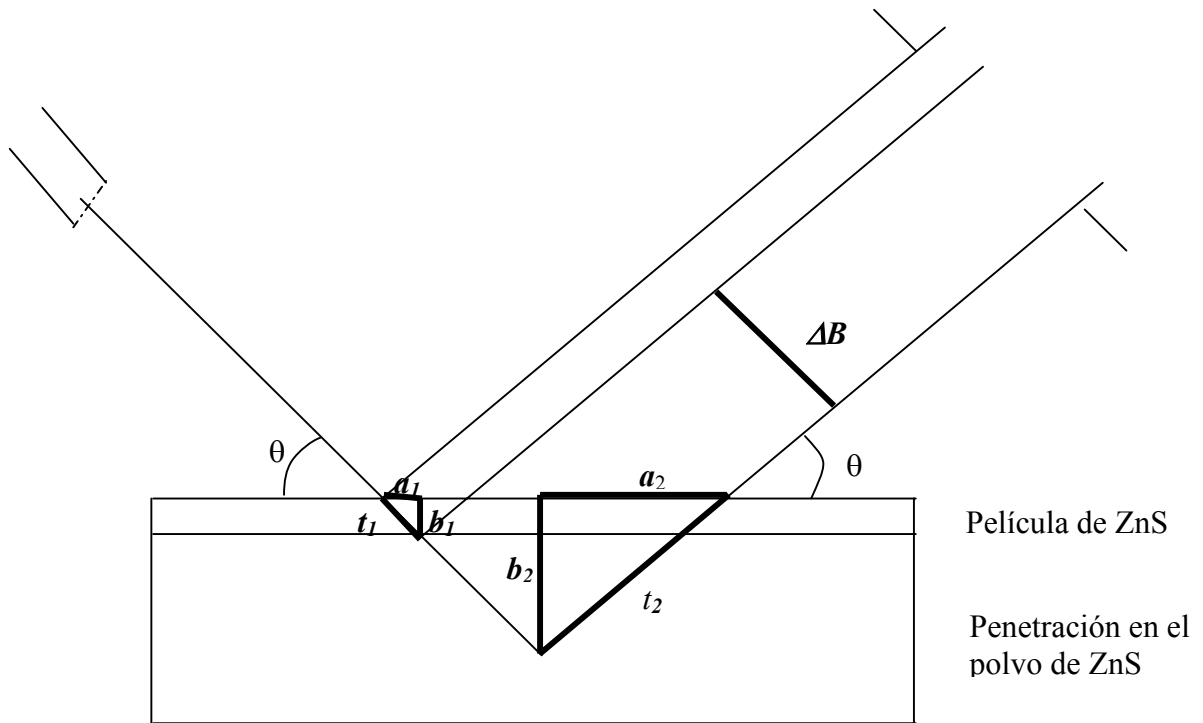


Fig. 6.3.5 Esquema de la penetración de los rayos X en el polvo y en la película de ZnS.

Es posible separar la contribución en el ancho instrumental debida a la penetración de los rayos X en las muestras de polvo y las películas delgadas de ZnS con los factores geométricos del equipo y la diferencia de la profundidad. La parte del ancho instrumental que aparece por la diferencia de las profundidades es posible calcularla en base a la geometría presentada en la Figura 6.3.5.

Se observa que la contribución al ancho instrumental debida a la difracción del polvo de ZnS es igual a  $2(a_2)$  y el ancho del pico de difracción debido a la penetración de los rayos X en la película es igual a  $2(a_1)$ , por lo que se necesita restar al ancho instrumental del polvo la cantidad  $\Delta B$ .

El límite de la penetración de los rayos X en el polvo es posible expresarlo como:

$$\mu t = 1 \quad (6.3.1)$$

Donde:

$t$  es todo el paso de los rayos X en la muestra de polvo de ZnS.

$\mu$  es el coeficiente de absorción de masa

Para la radiación de Cu (Tabla 5.3)  $\mu = 287.69 \text{ cm}^{-1}$ .

De la Figura 6.3.4 el paso de los rayos X es  $t = 2t_2$  entonces:

$$t_2 = \frac{1}{2\mu} \quad (6.3.2)$$

Se conoce el ángulo de difracción  $\theta$  y con la penetración de los rayos X, se puede calcular  $2(a_2)$ , también se conoce  $b_1$  que es el espesor de la película ( $1 \mu\text{m}$ , Tabla 5.1), por lo tanto se conoce  $2(a_1)$ .

La corrección es entonces:

$$\Delta B = 2(a_2 - a_1) \cos \theta \quad (6.3.3)$$

donde:

$$a_1 = b_1 (\text{ctg } \theta)$$

$$a_2 = t_2 (\cos \theta)$$

sustituyendo en la ecuación 6.3.3 se obtiene:

$$\Delta B = 2 \cos^2 \theta \left( \frac{1}{2\mu} - \frac{b_1}{\text{sen} \theta} \right) \quad (6.3.4)$$

Para la dirección  $\langle 111 \rangle$   $\theta = 14.35$  y para la dirección  $\langle 220 \rangle$   $\theta = 23.82$ , con la medida del radio del difractómetro ( $r = 30 \text{ cm}$ ) se hace la conversión:

$$1 \text{ Rad} = 30 \text{ cm}$$

Los valores correspondientes a la corrección al ancho instrumental debida a la penetración se presentan en la Tabla 6.3.4.

Tabla 6.3.4. Corrección al ancho instrumental debida a la diferencia en la penetración de los rayos X en el polvo de ZnS y el espesor de la película de ZnS.

| Dirección de difracción de rayos X | Corrección al ancho instrumental en ( $\mu\text{m}$ ) | Corrección al ancho instrumental en (Rad) |
|------------------------------------|---|---|
| <111>                              | 25.86   | $7.7 \times 10^{-5}$                      |
| <220>                              | 27.28   | $8.2 \times 10^{-5}$                      |

El ancho del pico instrumental corregido para diferentes reflexiones se presenta en la Tabla 6.3.5.

Tabla 6.3.5 Ancho instrumental corregido obtenido de los perfiles de los picos de difracción para las direcciones <hkl>.

| Dirección <hkl> de la difracción de rayos X. | Ancho instrumental corregido (Rad). |
|--|-------------------------------------|
| <111>  | 0.002677                            |
| <220>  | 0.00585                             |

Como se observa en la Tabla 6.3.4 la corrección del ancho del perfil del pico instrumental es muy pequeña ( $\sim 1 \times 10^{-4}$  Rad) y no influye considerablemente al valor del ancho instrumental calculado en la Tabla 6.3.3. La geometría del equipo (divergencia del haz incidente) forma la mayor parte del ancho instrumental.

Se midieron los perfiles de los picos de difracción de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de vidrio en las direcciones <111> y <220> sin recocido (muestra 1) y después del recocido en atmósfera rica de  $\text{S}_2$  con átomos adicionales de Cu y Cl, con la misma concentración de Cl ( $C_{\text{Cl}} = 2 \%$ ) y con diferentes

concentraciones de Cu,  $C_{Cu} = 0.03 \%$  (muestra 4) y  $C_{Cu} = 0.3 \%$  (muestra 5), respectivamente, a  $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Se presentan en las Figuras 6.3.6 y 6.3.7 los perfiles de los picos de difracción de la película delgada de ZnS sin recocido para las reflexiones 111 y 220, respectivamente, y sus respectivas deconvoluciones para las dos longitudes de onda  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ .

En las Figuras 6.3.8 y 6.3.9 se presentan los perfiles de los picos de difracción para las reflexiones 111 y 220, respectivamente, de la película delgada de ZnS recocida en atmósfera rica de  $S_2$  con átomos adicionales de Cu y Cl ( $C_{Cl} = 2 \%$ ) con  $C_{Cu} = 0.03 \%$ .

Se muestran en las Figuras 6.3.10 y 6.3.11 los perfiles de los picos de difracción para las reflexiones 111 y 220, respectivamente, de la película delgada de ZnS recocida en atmósfera rica de  $S_2$  con átomos adicionales de Cu y Cl ( $C_{Cl} = 2 \%$  y  $C_{Cu} = 0.3 \%$  at ).

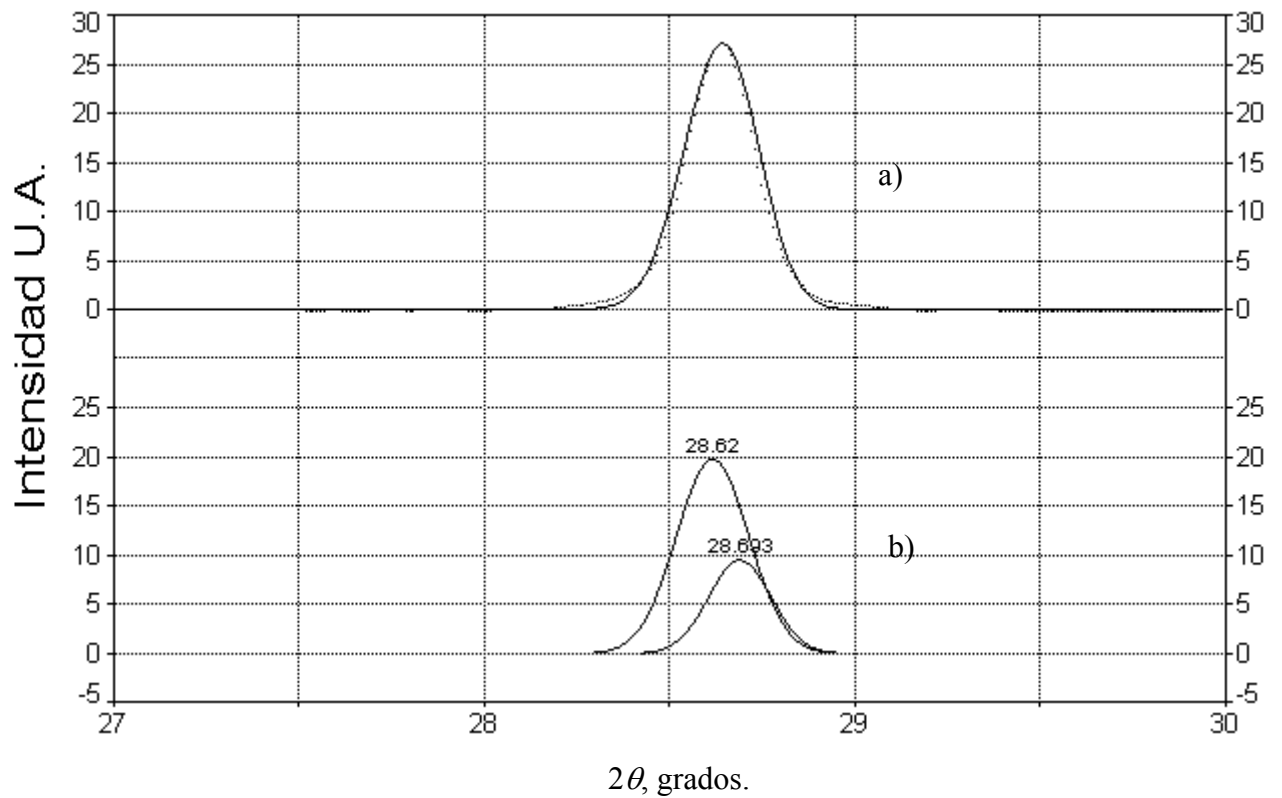


Fig. 6.3.6. Perfil del pico de difracción de la película delgada de ZnS sin recocido, a) perfil del pico de difracción en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , b) deconvolución del perfil del pico de las contribuciones del doblete  $K_\alpha$ .

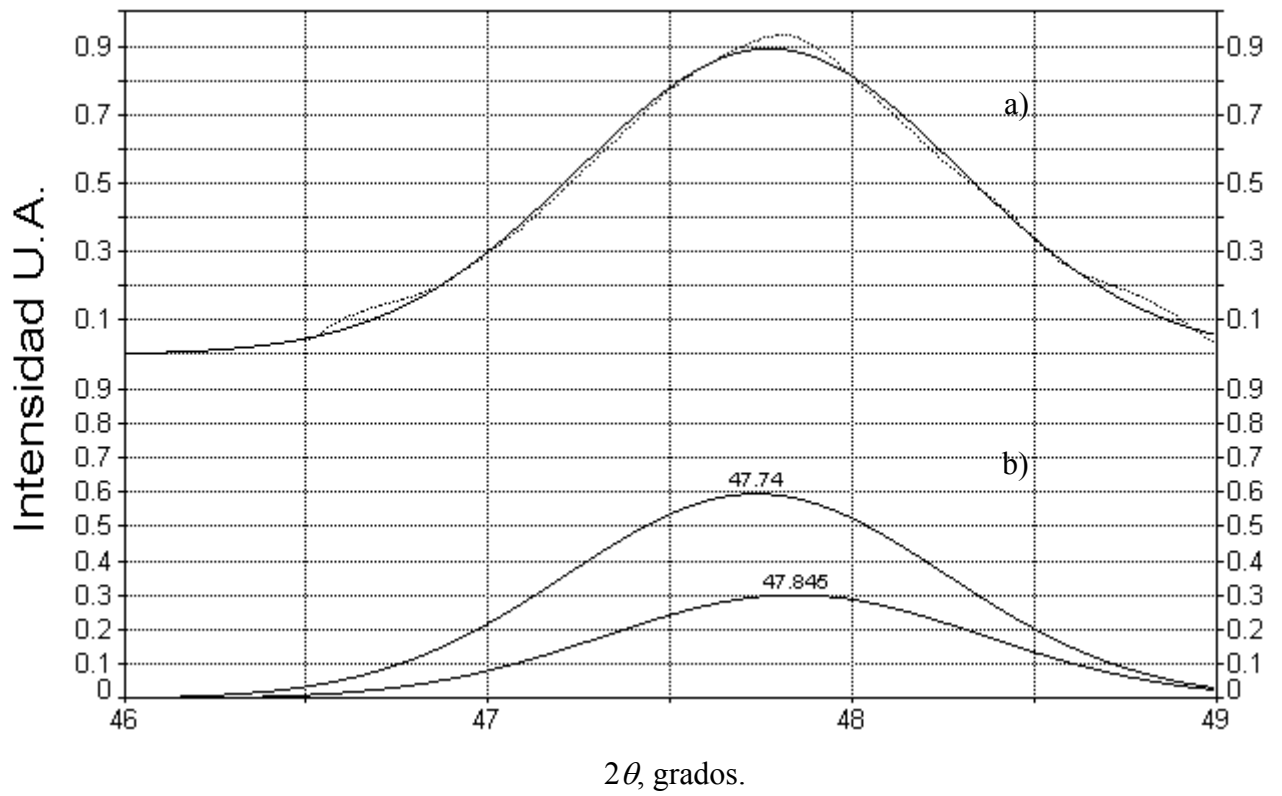


Fig. 6.3.7. Perfil del pico de difracción de la película de ZnS sin recocido a) perfil del pico de difracción en la dirección  $\langle 220 \rangle$ , b) deconvolución del pico de difracción de las contribuciones del doblete  $K_{\alpha}$ .

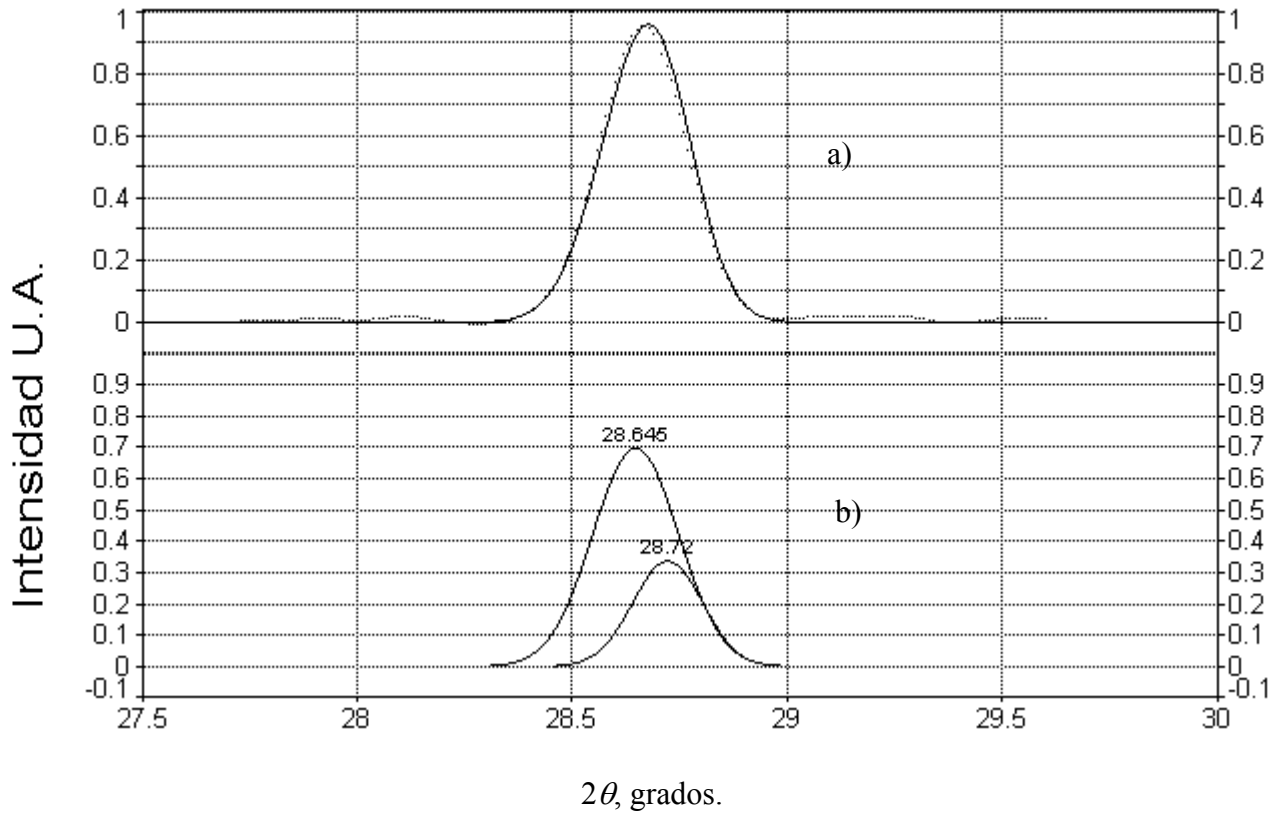


Fig. 6.3.8. Perfil del pico de difracción de la película de ZnS recocida en atmósfera rica de S<sub>2</sub> con átomos de Cl (C<sub>Cl</sub> = 2 %) y Cu (C<sub>Cu</sub> = 0.03 % at) a T = 600 °C, a) perfil del pico de difracción en la dirección <111>, b) deconvolución del pico de difracción de las contribuciones del doblete K<sub>α</sub>.



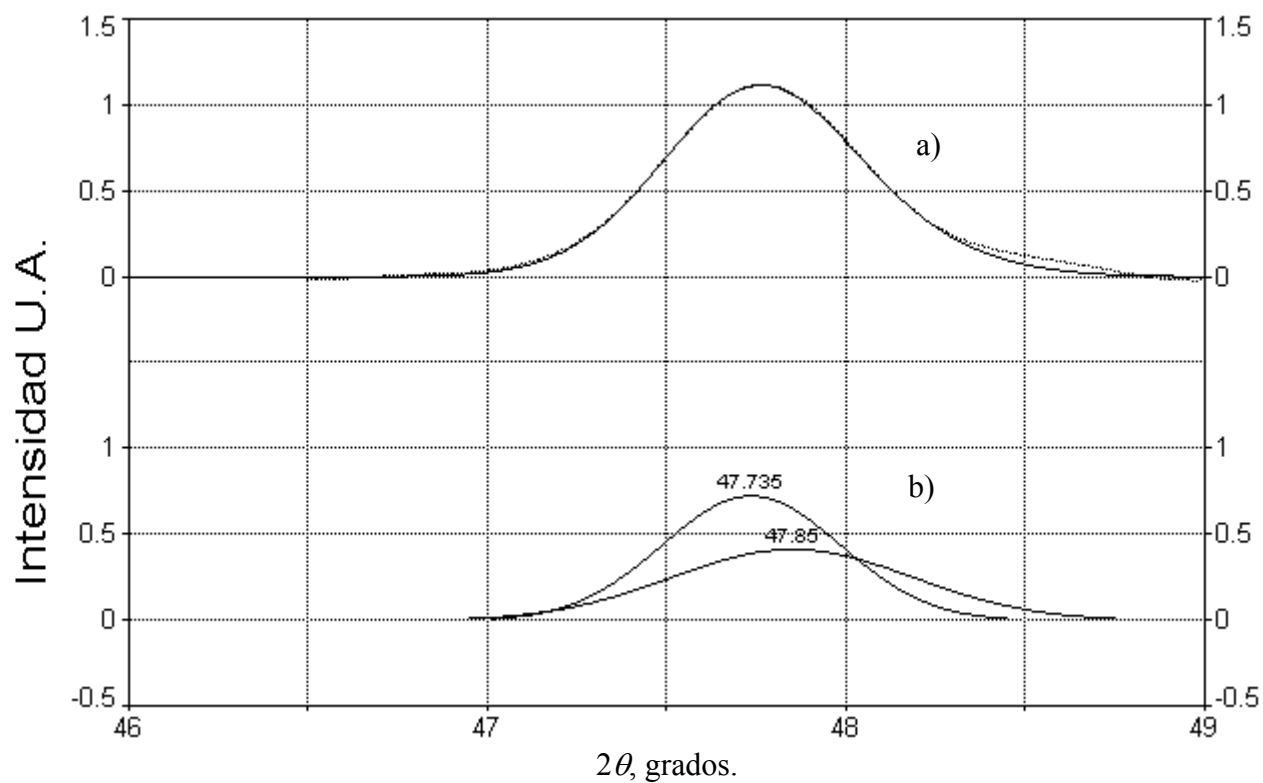


Fig. 6.3.9. Perfil del pico de difracción de la película de ZnS recocida en atmósfera rica de  $S_2$  con átomos de Cl ( $C_{Cl} = 2\%$ ) y Cu ( $C_{Cu} = 0.03\%$  at) a  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ , a) perfil del pico de difracción en la dirección  $\langle 220 \rangle$ , b) deconvolución del pico de difracción de las contribuciones del doblete  $K_\alpha$ .

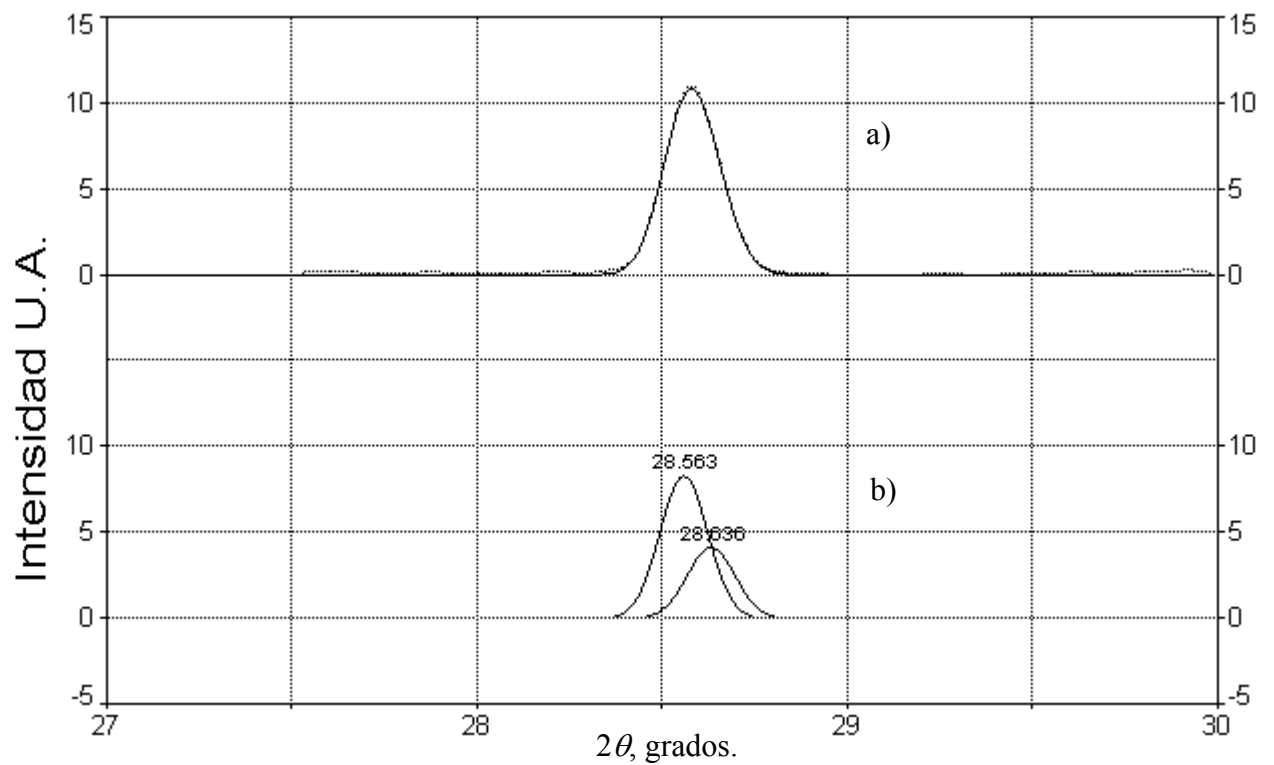


Fig. 6.3.10. Perfil del pico de difracción de la película de ZnS recocido en atmósfera rica de  $S_2$  con átomos de Cl ( $C_{Cl} = 2\%$ ) y Cu ( $C_{Cu} = 0.3\%$  at) a  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ , a) perfil del pico de difracción en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , b) deconvolución del pico de difracción de las contribuciones del doblete  $K_\alpha$ .

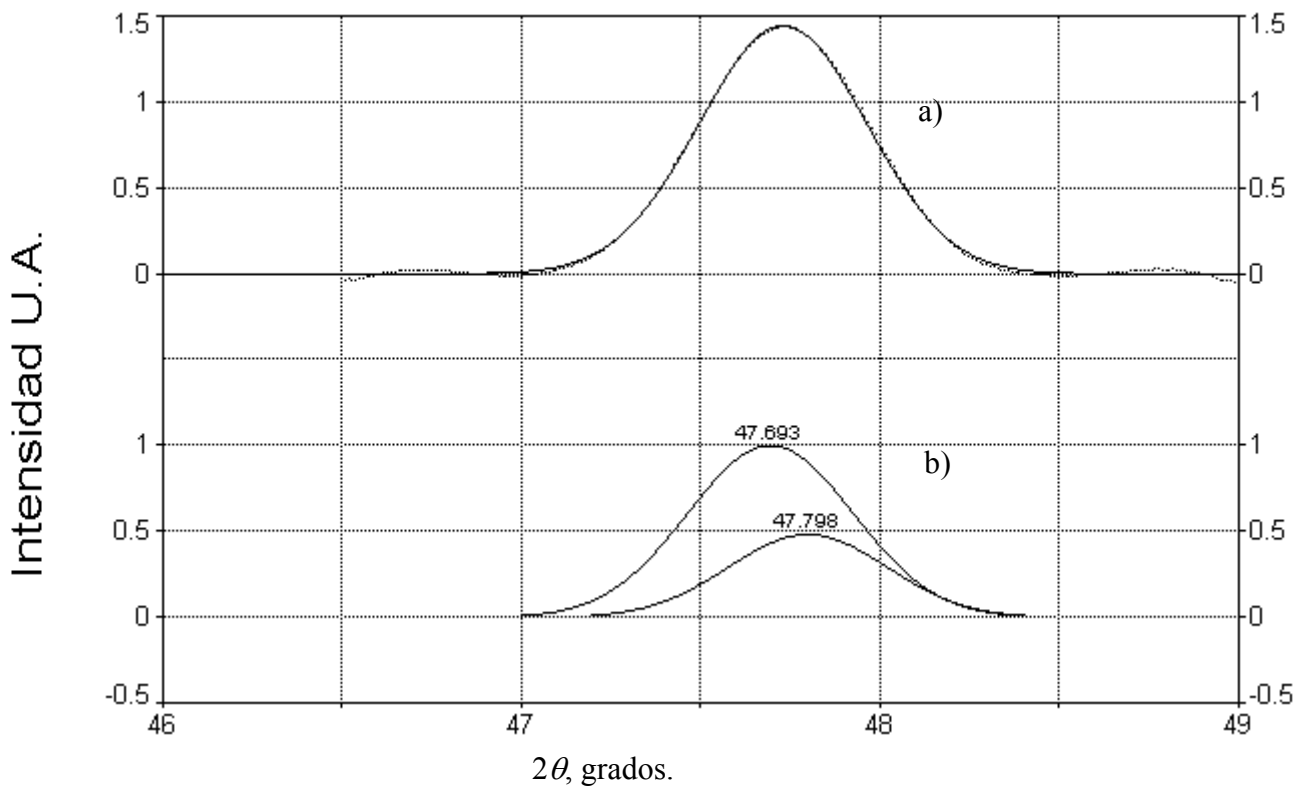


Fig. 6.3.11. Perfil del pico de difracción de la película de ZnS recocida en atmósfera rica de  $S_2$  con átomos de Cl ( $C_{Cl} = 2\%$ ) y Cu ( $C_{Cu} = 0.3\%$  at) a  $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$ , a) perfil del pico de difracción en la dirección  $\langle 220 \rangle$ , b) deconvolución del pico de difracción de las contribuciones del doblete  $K_\alpha$ .

Para ajustar los perfiles de los picos de difracción de polvo y de las películas de ZnS con y sin recocido se utilizó una función Gaussiana, que permite ajustar estos perfiles bastante bien. En este caso para determinar el ancho físico es necesario utilizar la ecuación (2.29) para restar el ancho instrumental del ancho medidos en los experimentos.

Los resultados de la determinación de los anchos de los picos de difracción medidos y anchos físicos para las reflexiones 111 y 220 se presentan en la Tabla 6.3.6 y 6.3.7, respectivamente. Se utilizaron los valores del ancho físico para calcular el tamaño de cristalitas de la Fórmula (2.28) con  $K = 1$  porque se utiliza el valor del ancho integral. Los resultados del tamaño de grano para las direcciones  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 220 \rangle$  se presentan en la Tabla 6.3.6 y 6.3.7, respectivamente.

Tabla 6.3.6 Anchos de los picos de difracción de las películas delgadas de ZnS obtenidos de la deconvolución de los picos de las contribuciones del doblete  $K_{\alpha}$  y los anchos físicos de los picos calculados, así, como los tamaños de cristallito calculados para la dirección  $\langle 111 \rangle$ .

| Película de ZnS  | Ancho del perfil (rad) | Ancho físico (rad) | Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ ) |
|--|------------------------|--------------------|-----------------------------------|
| Sin recocido   | 0.00435                | 0.00343            | 0.046354                          |
| Película de ZnS recocida en atmósfera rica de $\text{S}_2$ con átomos de Cl ( $C_{\text{Cl}} = 2\%$ ) y Cu ( $C_{\text{Cu}} = 0.3\%$ at) a $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 0.00334                | 0.00201            | 0.079152                          |
| Película de ZnS recocida en atmósfera rica de $\text{S}_2$ con átomos de Cl ( $C_{\text{Cl}} = 2\%$ ) y Cu ( $C_{\text{Cu}} = 0.3\%$ at) a $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 0.00279                | 0.000798           | 0.199214                          |

Como se puede observar en la Tabla 6.3.6 la influencia del recocido en los tamaños de grano es muy importante. El tamaño de grano aumenta de 0.04635 a 0.079152 cuando la muestra es recocida en atmósfera rica de S<sub>2</sub> con átomos adicionales de Cu y Cl (C<sub>Cl</sub> = 2 % y C<sub>Cu</sub> = 0.03 %) a T = 600 °C, sin embargo cuando aumentamos la concentración de Cu a C<sub>Cu</sub> = 0.3 % se observa un gran aumento de los tamaños de granos a casi 0.2 μm. Este aumento significativo es debido a que los átomos de cobre y cloro afectan el proceso de recristalización como, por ejemplo, facilitando el crecimiento de grano.

Tabla 6.3.7 Anchos de los picos de difracción de las películas delgadas de ZnS obtenidos de la deconvolución de los picos de las contribuciones del doblete K<sub>α</sub> y los anchos físicos de los picos calculados, así, como los tamaños de cristalito calculados para la dirección <220>.

| Película de ZnS   | Ancho del perfil (rad) | Ancho físico (rad) | Tamaño de grano (μm) |
|---|------------------------|--------------------|----------------------|
| Sin recocido  | 0.0214                 | 0.0206             | 0.008178             |
| Película de ZnS recocida en atmósfera rica de S <sub>2</sub> con átomos de Cl (C <sub>Cl</sub> = 2 %) y Cu (C <sub>Cu</sub> = 0.03 % at) a T = 600 °C | 0.0119                 | 0.0105             | 0.016085             |
| Película de ZnS recocida en atmósfera rica de S <sub>2</sub> con átomos de Cl (C <sub>Cl</sub> = 2 %) y Cu (C <sub>Cu</sub> = 0.3 % at) a T = 600 °C  | 0.0101                 | 0.0082             | 0.020526             |

La atmósfera de recocido con átomos adicionales también produce un aumento en los tamaños de granos en esta dirección de 0.0081 a 0.016 y 0.020 con  $C_{Cu} = 0.03\%$  y  $0.3\%$  respectivamente. Aunque los tamaños de grano son mucho menores y su crecimiento es más lento que en la dirección  $\langle 111 \rangle$  esto es debido a que la dirección de crecimiento es la  $\langle 111 \rangle$  como lo demuestran los PDRX.

Para estas películas texturadas no fue posible determinar y evitar la contribución de los esfuerzos residuales en el ancho del pico, que puede disminuir el ancho físico que determina el tamaño de grano y por lo tanto aumentar su valor. Los anchos de los picos que se evalúan no sirven para construir la dependencia  $\beta^2 \cos^2 \theta = f(\sin^2 \theta)$  que es útil para los perfiles de los picos Gaussianos, porque esta ecuación supone que el tamaño de grano es uniforme en todas las direcciones. Por otros métodos tampoco es posible separar la contribución de los esfuerzos residuales porque en estas películas sólo es posible medir dos picos de difracción y los tamaños de grano no son uniformes en diferentes direcciones. De los datos obtenidos, se encontró que hay una gran diferencia entre los valores de los anchos de los picos calculados en dos direcciones, es difícil suponer que después del recocido los esfuerzos residuales puedan dar esta diferencia (~10 veces) en el ancho de los picos, entonces hay una gran diferencia real en el tamaño de grano entre las dos direcciones calculadas. Pero para películas recocidas comúnmente estos esfuerzos se relajan [61, 63] y los resultados obtenidos de los cálculos del tamaño de grano son cercanos a los valores correctos.

#### 6.4 Resultados de MFA de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de vidrio.

El sustrato de vidrio tiene una superficie lisa y al escanear con el microscopio se observa la morfología de la superficie de la película de ZnS. Se hicieron imágenes con MFA de 1, 5 y 10 micras para observar la uniformidad de la película. Se presentan solo las imágenes que representan mejor la influencia de los tratamientos de recocido que son las de 1 micra.

Los cálculos de MFA de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de vidrio se presentan en la Tabla 6.4. El área analizada es de 1 micra x 1 micra.

Tabla 6.4 Datos proporcionados por el MFA de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de vidrio.

| Muestra   | Altura central $\text{\AA}$ | Altura media en $\text{\AA}$ | Rugosidad rms* en $\text{\AA}$ | Rugosidad promedio en $\text{\AA}$ | Rp-v** $\text{\AA}$ |
|---|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------|
| 1.- ZnS sin recocido  | 149                         | 157                          | 62.1                           | 51.2                               | 336                 |
| 2.- ZnS-Cu, Al sin recocido   | 164                         | 163                          | 54.1                           | 43.4                               | 309                 |
| 3.- ZnS recocido en polvo de ZnS  | 319                         | 334                          | 129                            | 97                                 | 820                 |
| 4.- ZnS recocido en polvo de ZnS-Cu, Cl; $C_{Cu}=0.03\%$ y $C_{Cl}=2\%$ | 1000                        | 993                          | 254                            | 198                                | 1650                |
| 5.- ZnS recocido en polvo de ZnS-Cu, Cl; $C_{Cu}=0.3\%$ y $C_{Cl}=2\%$  | 1190                        | 1150                         | 259                            | 204                                | 1720                |

\* rms.- Raíz cuadrada del promedio de los cuadrados

\*\* Rp-v.- Máxima distancia de pico al valle.

La temperatura de recocido es a  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Comparando las muestras crecidas con blancos diferentes (ZnS y ZnS-Cu, Al) sin recocido, se encuentra que la influencia de los átomos adicionales en el blanco disminuye la rugosidad de la película y aumenta la altura de los granos (Tabla 6.4). Observando las imágenes (Fig. 6.4.1 y 6.4.2 ) se encuentra que los

granos son más grandes aunque de diferentes tamaños y con fronteras definidas cuando hay presencia de los átomos adicionales en el blanco, además el histograma de alturas es más uniforme comparado con el de la película crecida solo con ZnS. Cuando el recocido de la película delgada de ZnS es en una atmósfera rica de S<sub>2</sub> producida por la descomposición del polvo de ZnS, se observa que las alturas central y media de los granos son aumentadas de 149 a 319 Å y de 157 a 334 Å, respectivamente, comparada con la película de ZnS sin recocido. Las rugosidades rms y promedio aumentan considerablemente de 62 y 51 Å a 254 y 318 Å, respectivamente. La imagen de esta muestra se presenta en la Fig. 6.4.3 y la diferencia después del recocido es notable, aumenta considerablemente el tamaño de grano y las fronteras están mejor definidas, aunque el tamaño de los granos no es uniforme. Recocido en el polvo de ZnS-Cu, Cl con C<sub>Cu</sub> = 0.03 % y C<sub>Cl</sub> = 2 % atómico mejora las características morfológicas de las películas, las alturas aumentan de aproximadamente 150 a 1000 Å, las rugosidades también aumentan considerablemente con estas condiciones de 60 a 250 Å comparando con la película de ZnS sin recocido. Se observa que hay mayor crecimiento de granos y son más uniformes (Fig. 6.4.4). Al aumentar la concentración de C<sub>Cu</sub> al 0.3 % con la misma concentración de Cl y temperatura de recocido se observa que hay coalescencia de granos (Fig. 6.4.5) aumentando las alturas en 200 Å comparada con la película recocida con la C<sub>Cu</sub> al 0.03 %, las rugosidades no cambian al comparar estas películas.

De esta manera se observa que el proceso de recristalización, como el aumento del tamaño de grano ocurre en todos los recocidos posteriores a la deposición por EBE, pero el ambiente de recocido influye al crecimiento de los granos. La presencia de átomos de Cl y átomos de Cu intensifica el proceso de crecimiento de los granos.



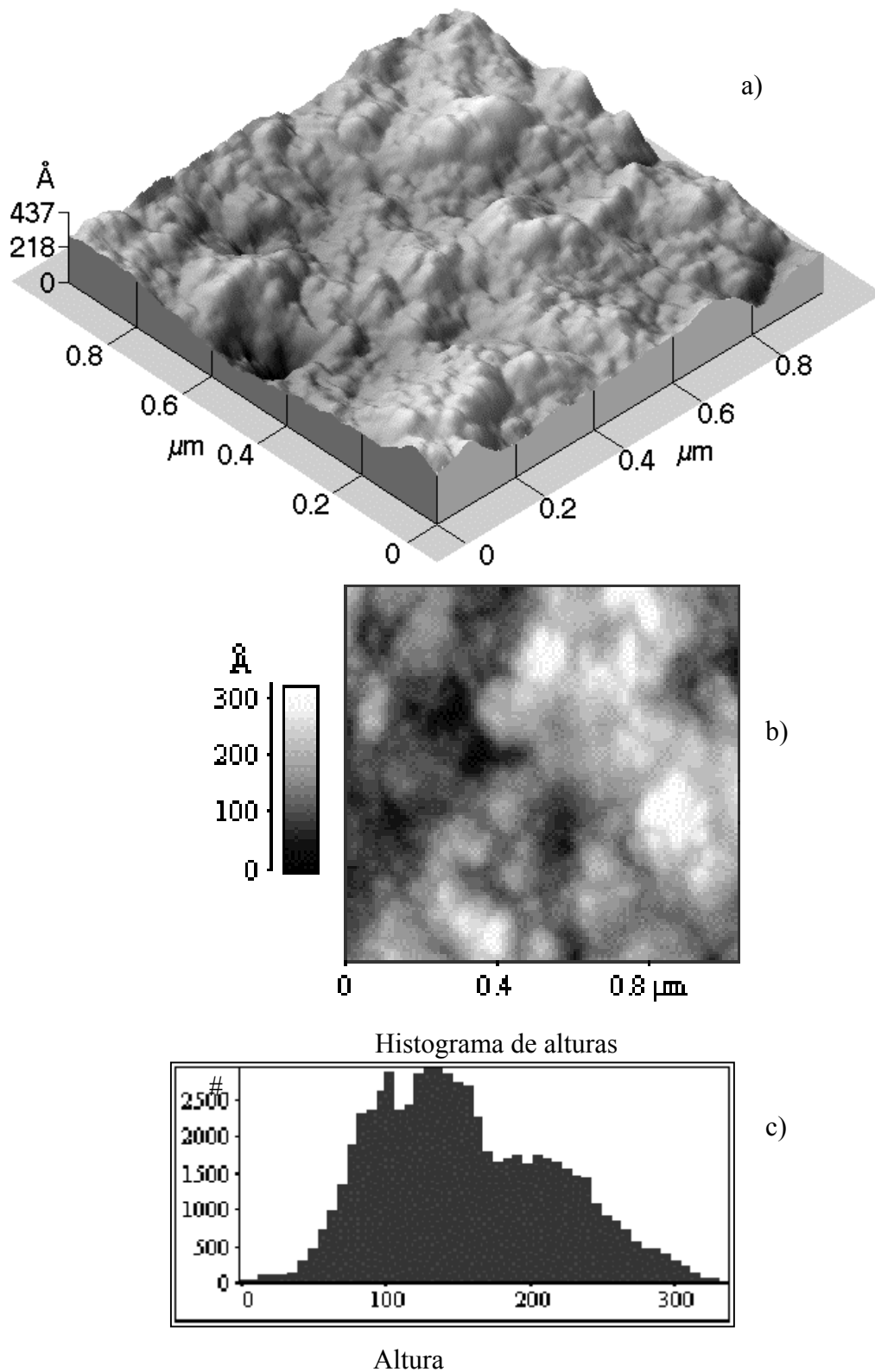
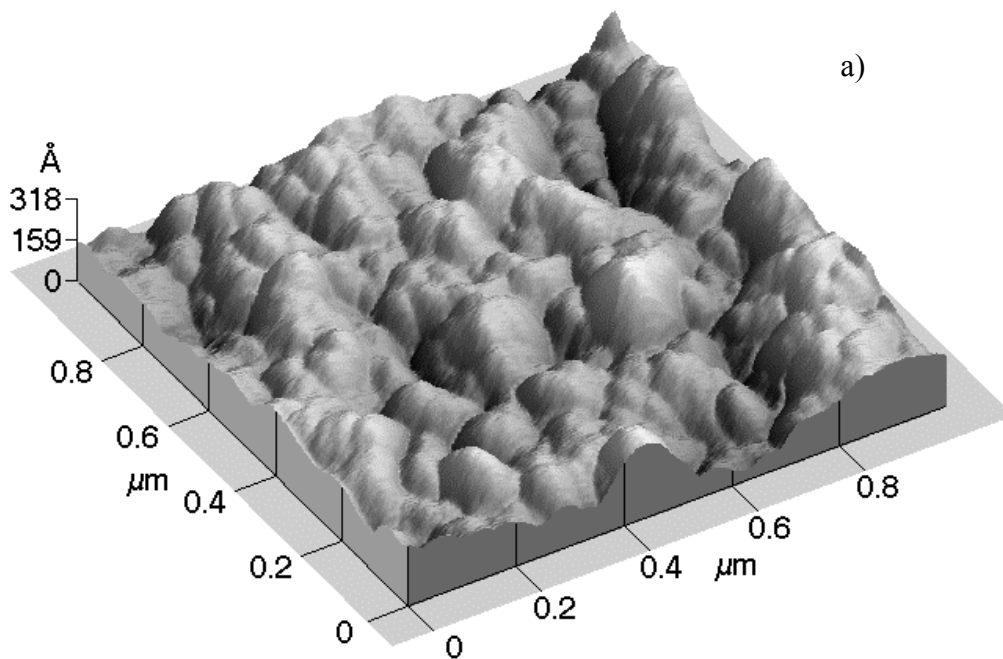
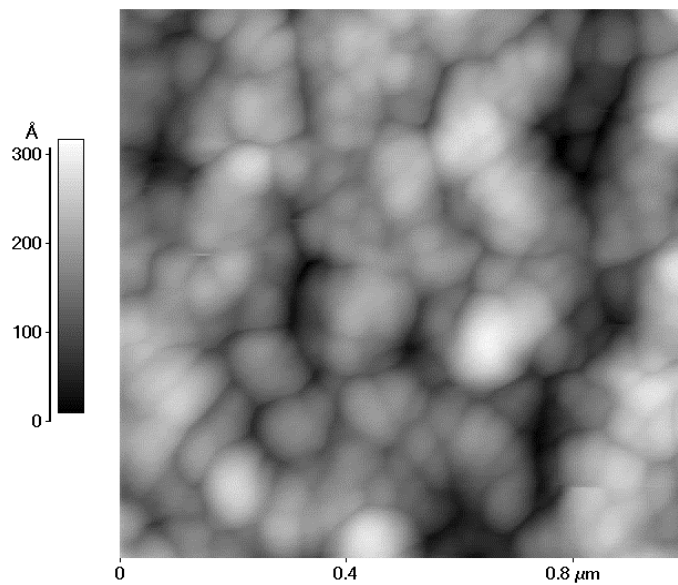


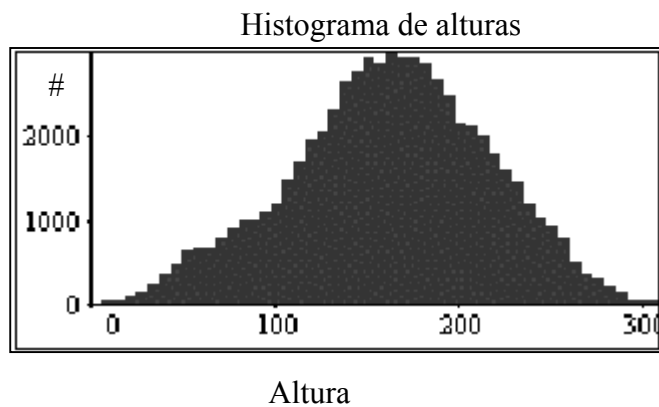
Fig. 6.4.1 Morfología de la superficie de la película de ZnS depositada del blanco de ZnS sobre sustrato de vidrio, obtenida por MFA. a) imagen en tres dimensiones de 1\*1 micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.



a)



b)



c)

Fig. 6.4.2 Morfología de la superficie de la película de ZnS-Cu, Al depositada del blanco de ZnS con átomos adicionales de Cu y Al, obtenida por MFA, a) imagen en tres dimensiones de 1\*1 micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.

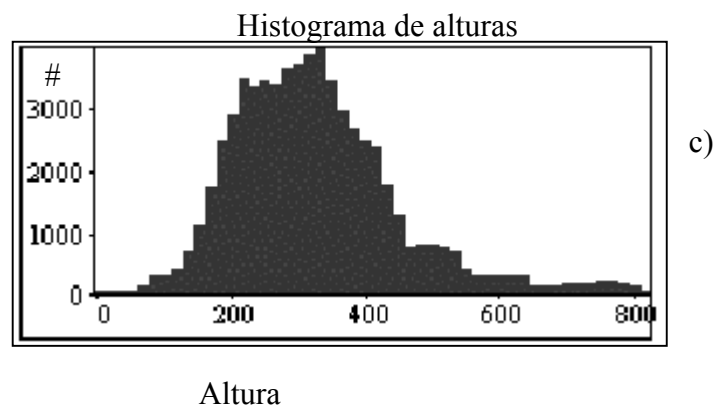
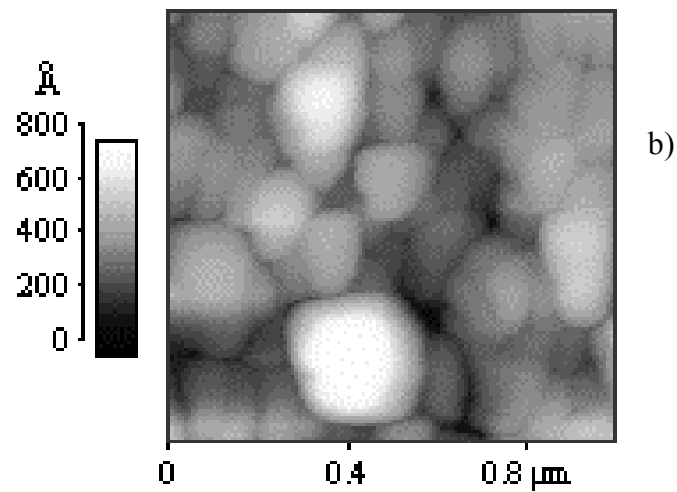
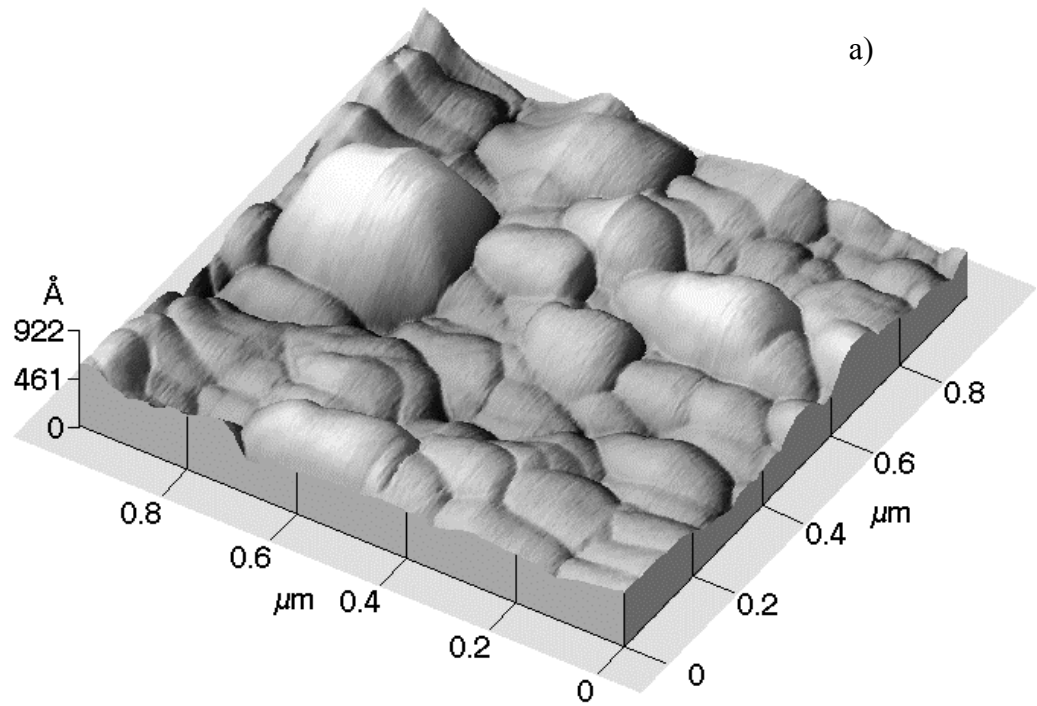


Fig. 6.4.3 Morfología de la superficie de la película de ZnS recocida en atmósfera rica de S<sub>2</sub>, obtenida por MFA, a) imagen en tres dimensiones de 1\*1 micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.

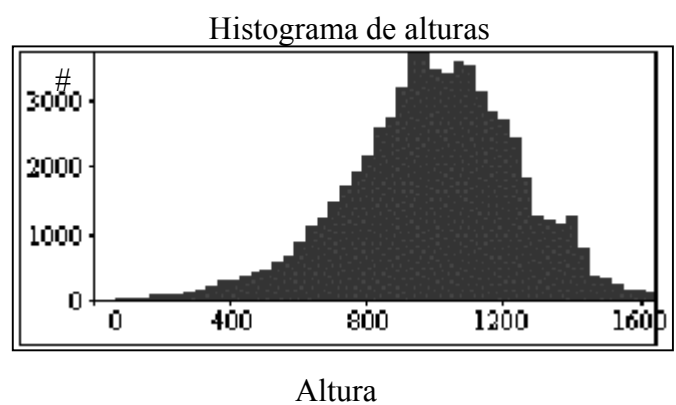
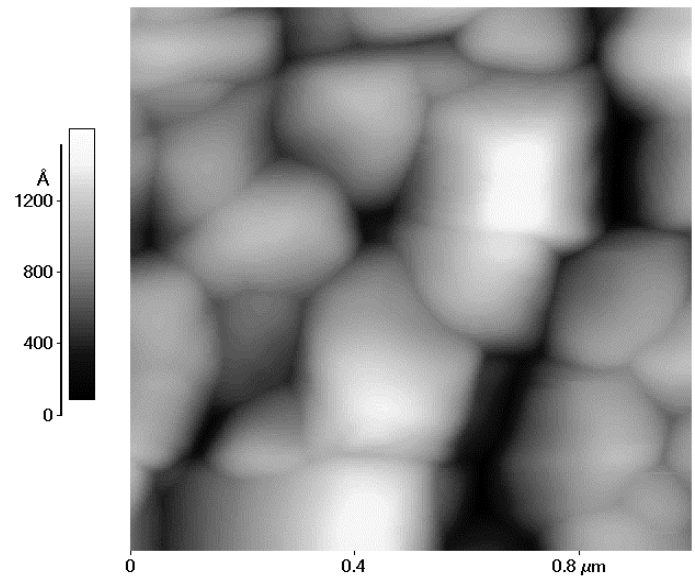
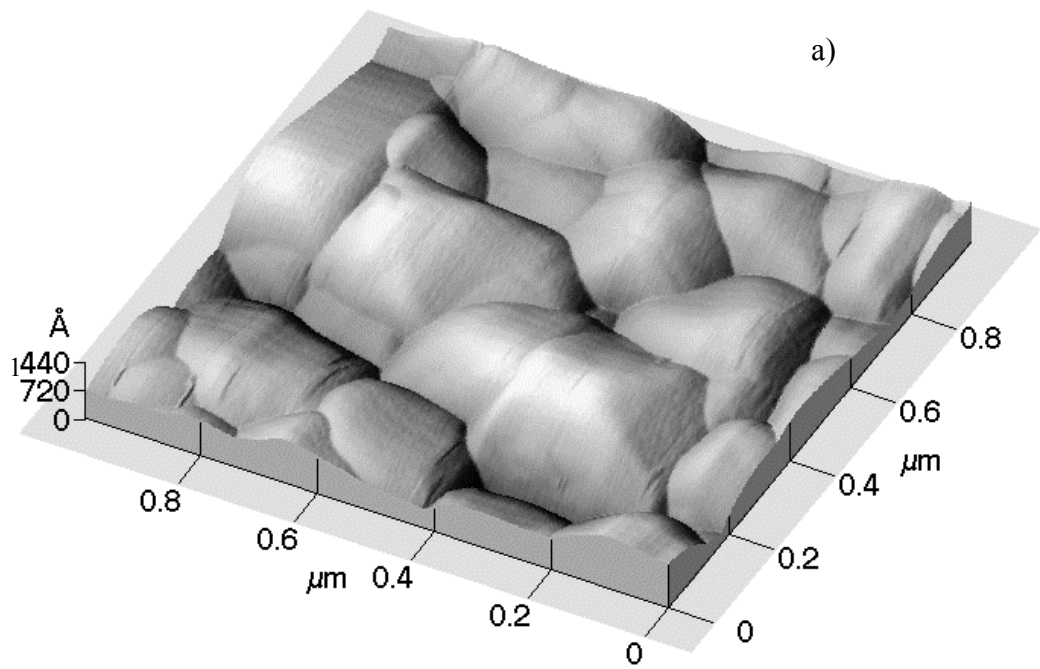


Fig. 6.4.4 Morfología de la superficie de la película de ZnS recocida en polvo de ZnS-Cu, Cl,  $C_{Cu} = 0.03\%$  y  $C_{Cl} = 2\%$  at., obtenida por MFA, a) imagen en tres dimensiones de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.

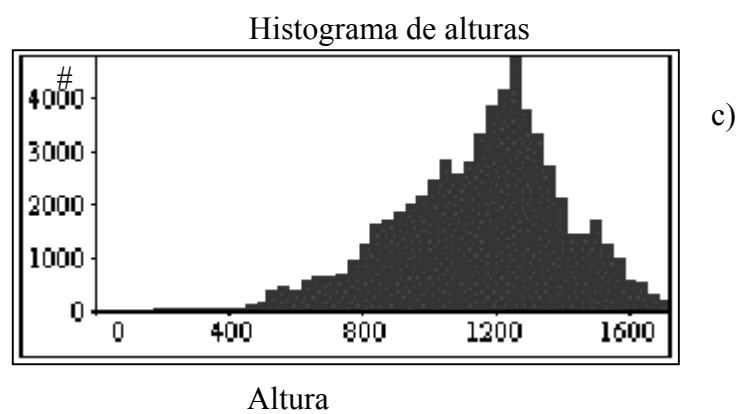
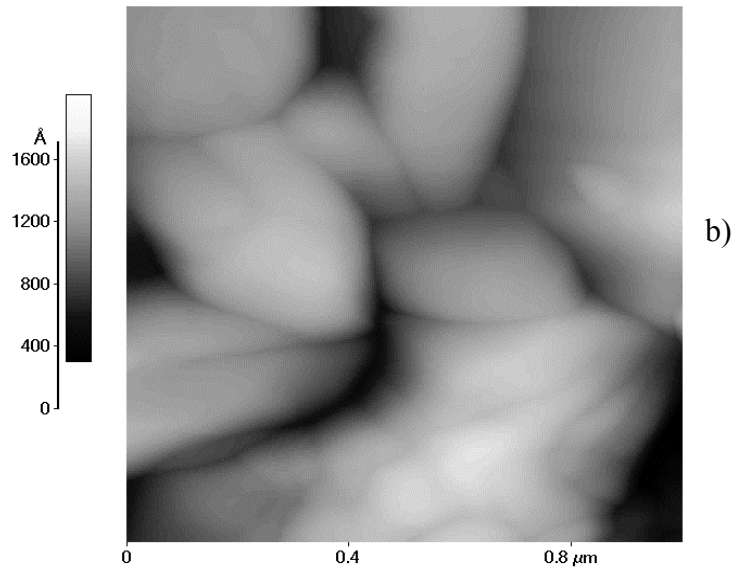
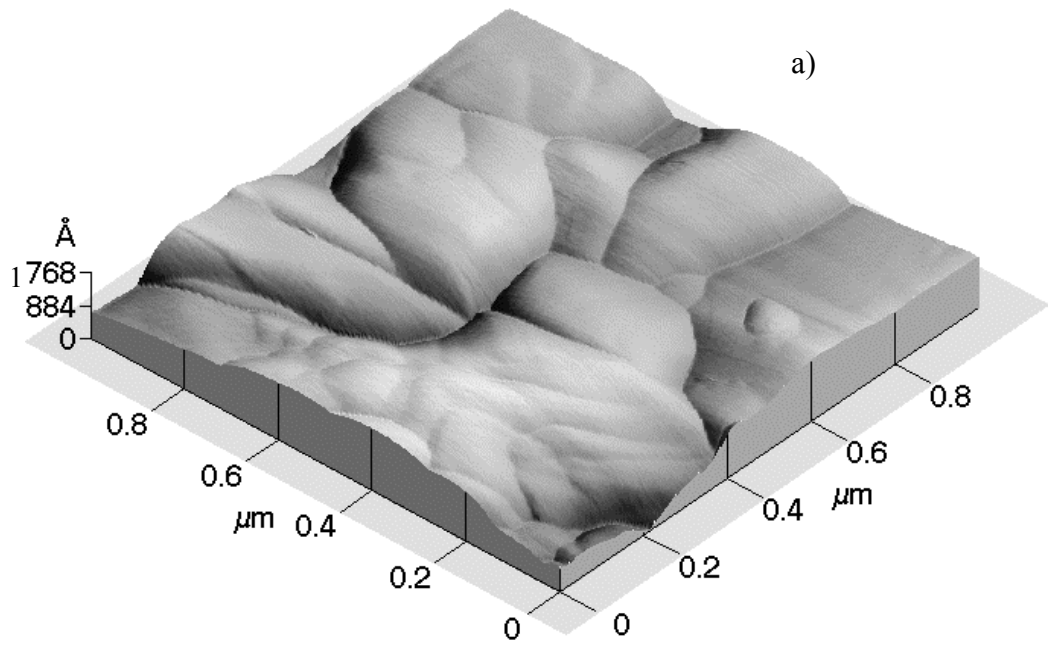


Fig. 6.4.5 Morfología de la superficie de la película de ZnS recocida en polvo de ZnS-Cu, Cl,  $C_{Cu} = 0.3\%$  y  $C_{Cl} = 2\%$  at., obtenida por MFA, a) imagen en tres dimensiones de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.

### 6.5 Resultados de MFA de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de BaTiO<sub>3</sub>.

Los datos de MFA de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de cerámica se presentan en la Tabla 6.5. En las Figuras 6.5.1-6.5.8 se presentan las imágenes del MFA de las muestras.

Tabla 6.5 Datos proporcionados por el MFA de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de cerámica.

| Muestra   | Altura central $\text{\AA}$ | Altura media $\text{\AA}$ | Rugosidad rms $\text{\AA}$ | Rugosidad promedio $\text{\AA}$ | Rp-v $\text{\AA}$ |
|---|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------|
| 6. ZnS sin recocido   | 669                         | 654                       | 177                        | 147                             | 1220              |
| 7. ZnS:Cu; C <sub>Cu</sub> =0.2 % sin recocido  | 739                         | 743                       | 305                        | 252                             | 1810              |
| 8. ZnS:Cu; C <sub>Cu</sub> =0.2 % con recocido de Ga a T = 400 °C   | 369                         | 369                       | 119                        | 95.2                            | 737               |
| 9. ZnS con recocido de Ga a T = 950 °C  | 806                         | 797                       | 262                        | 210                             | 1590              |
| 10. ZnS:Cu; C <sub>Cu</sub> =0.5 % con recocido de Ga a T = 1000 °C   | 841                         | 830                       | 254                        | 200                             | 1570              |
| 11. ZnS:Cu; C <sub>Cu</sub> =0.2 % En polvo de ZnS:Cu, Cl; C <sub>Cu</sub> = 0.2% y C <sub>Cl</sub> = 2 % atómico a T = 800 °C  | 1920                        | 1920                      | 927                        | 767                             | 3620              |
| 12. ZnS; 1.- En polvo de ZnS: Cu, Cl; C <sub>Cu</sub> = 0.2 % y C <sub>Cl</sub> = 2 % atómico a T = 650 °C.<br>2.- En atmósfera rica en S <sub>2</sub> con vapores de Ga a T = 800 °C | 1390                        | 1330                      | 432                        | 357                             | 2220              |
| 13. ZnS; 1.- En polvo de ZnS: Cu, Cl; C <sub>Cu</sub> = 0.2 % y C <sub>Cl</sub> = 2 % atómico a T = 650 °C.<br>2.- En atmósfera rica en S <sub>2</sub> con vapores de Ga a T = 950 °C | 1260                        | 1240                      | 499                        | 416                             | 2610              |

\* rms.- Raíz cuadrada del promedio de los cuadrados

\*\* Rp-v.- Máxima distancia de pico al valle.

Las películas de ZnS están depositadas sobre sustrato de BaTiO<sub>3</sub> que es policristalino como se presentó anteriormente con granos grandes en la superficie de entre 6 y 8 micras. Se está interesado solo en la morfología de las películas de ZnS

pero las mediciones se ven afectadas por el sustrato, primero se hicieron mediciones de 10 micras y después se hicieron mediciones de 1 micra en la parte superior de los granos del sustrato más uniformes, debido a estas variaciones en la morfología del sustrato con la película de ZnS aparece mucho ruido en algunas imágenes.

Los blancos de ZnS y ZnS-Cu utilizados para la preparación de las películas de ZnS por EBE sobre sustrato de cerámica no producen cambios en la estructura cristalina, sin embargo en la morfología de la superficie se puede apreciar que hay un aumento en la rugosidad promedio y en la rugosidad rms de 177 a 305 Å y de 147 a 252 Å, respectivamente, además de que los granos se observan más grandes cuando se coloca Cu en el blanco y se refleja en las alturas central y media que aumentan de 669 a 739 Å y 654 a 743 Å respectivamente. Las imágenes de MFA de las películas de ZnS y ZnS-Cu sin recocido se presentan en las Figuras 6.5.1 y 6.5.2 respectivamente.

Se encuentra que los átomos de Cu adicionales que se incorporan a la película de ZnS del blanco afectan el proceso de crecimiento de los granos de las películas de ZnS depositadas sobre sustrato de cerámica, así como también los átomos adicionales de Cu y Al del blanco influye al crecimiento de las películas de ZnS depositadas en el sustrato de vidrio. Los granos crecidos son mas uniformes y mejor definidos con átomos adicionales en el blanco. También es posible que el tipo de sustrato de cerámica influye en el proceso de crecimiento de tal manera que las películas de ZnS depositadas en sustrato de BaTiO<sub>3</sub> tienen granos de mayor tamaño que sobre sustrato de vidrio.

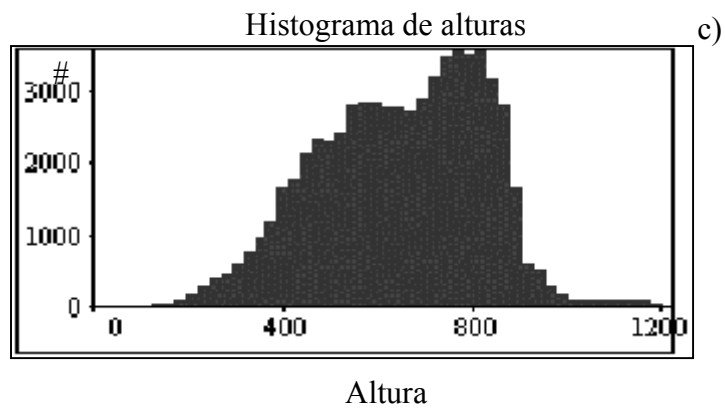
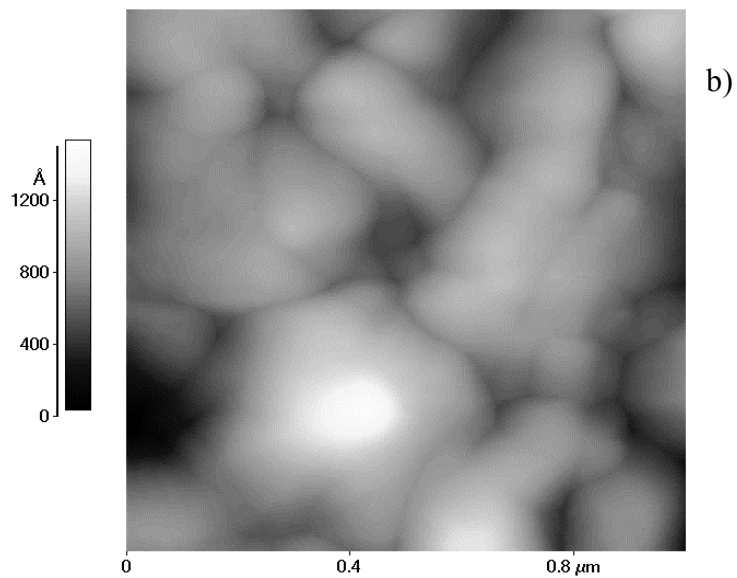
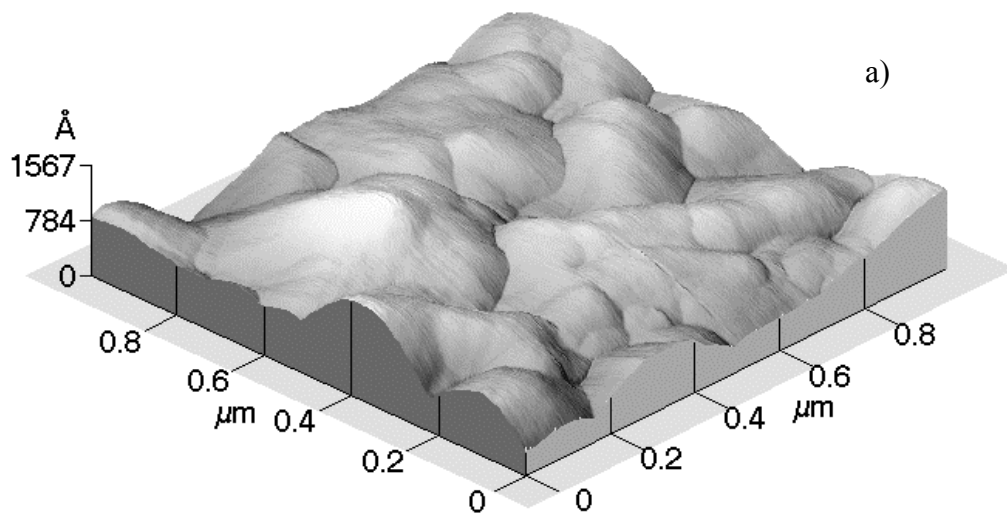


Fig. 6.5.1 Morfología de la superficie del ZnS obtenida por MFA sin recocido. a) imagen en 3D de 1\*1 micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.



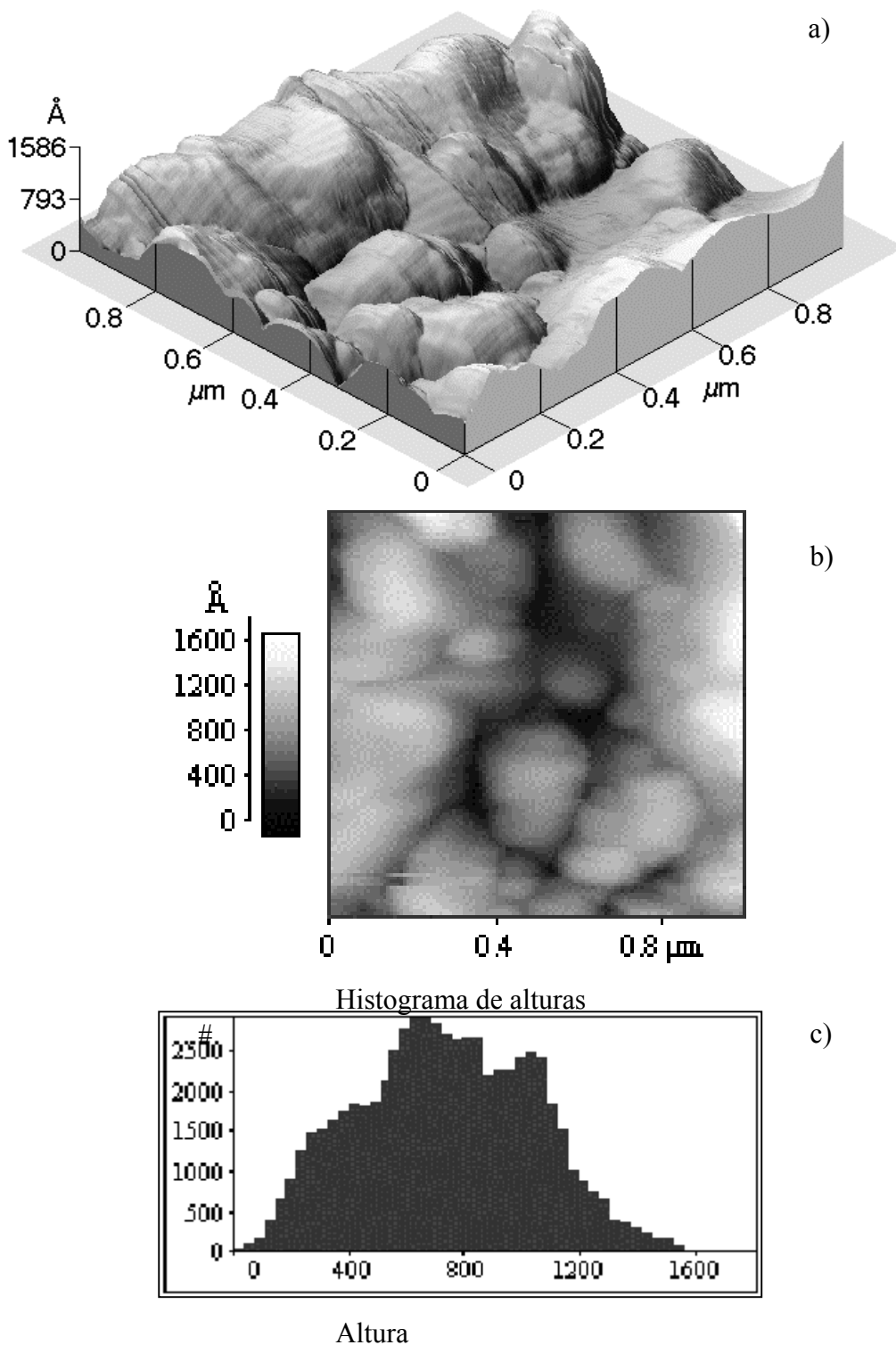
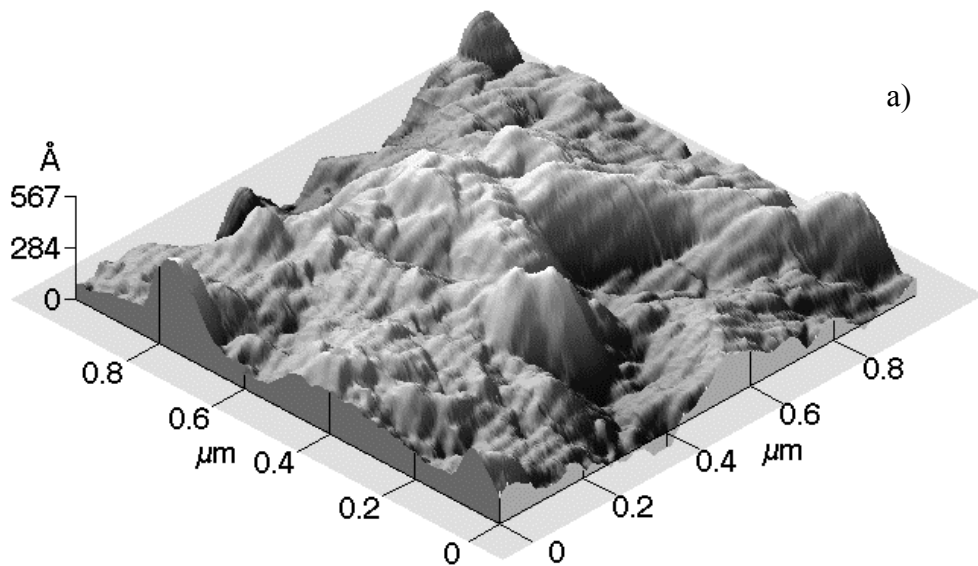


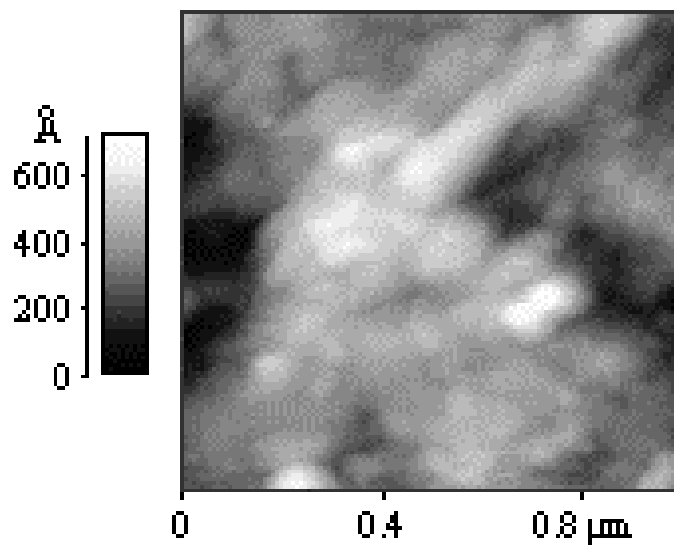
Fig. 6.5.2 Morfología de la superficie del ZnS-Cu ( $C_{Cu} = 0.2\%$  at) sin recocido, obtenida por MFA. a) imagen en 3D de 1\*1 micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.

El recocido en atmósfera rica de  $S_2$  con vapores de Ga a  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$  de la película de ZnS-Cu ( $C_{Cu} 0.2\%$ ) produce una coalescencia de los granos y disminuye

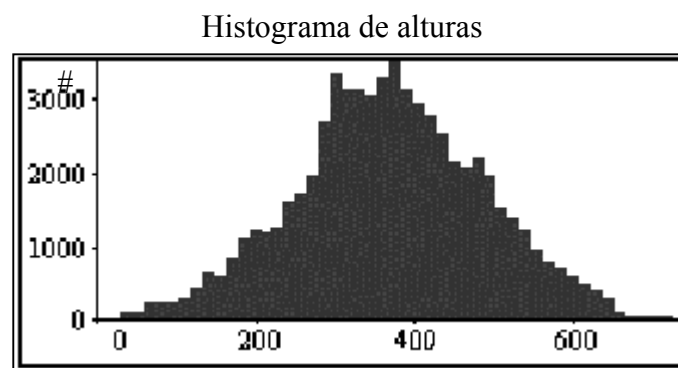
drásticamente las alturas media y central en un 50 % comparado con la muestra sin recocido además las rugosidades disminuyen en un 33 % (Figura 6.5.3). Después del recocido de las películas de ZnS obtenidas del blanco con y sin dopado de Cu ( $C_{Cu} = 0.5 \text{ \% at}$ ) en el blanco en atmósfera de  $S_2$  con vapores de Ga a temperatura de 950 y 1000 °C no presentan diferencias notables entre los valores de las alturas y de las rugosidades (Tabla 6.5). Las imágenes obtenidas por MFA se presentan en las Figuras 6.5.4, 6.5.5, respectivamente. Sin embargo comparado con la película de ZnS recocida en atmósfera rica de  $S_2$  con vapores de Ga a  $T = 400 \text{ °C}$  hay un crecimiento en el tamaño de los granos y se ve reflejado en las rugosidades que aumentan al doble y las alturas también tienen un aumento del 110 %. En las imágenes en tres dimensiones (3D) se observa que los granos tienen una ligera orientación (textura) y que hay granos de diferentes tamaños.



a)



b)



c)

Altura

Fig. 6.5.3 Morfología de la superficie del ZnS-Cu ( $C_{Cu} = 0.2\%$  at) recocido en atmósfera rica de  $S_2$  con vapores Ga a  $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ , obtenida por MFA. a) imagen en 3D de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.

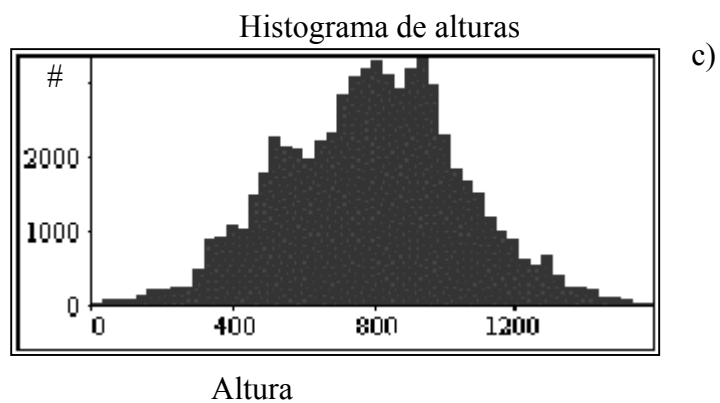
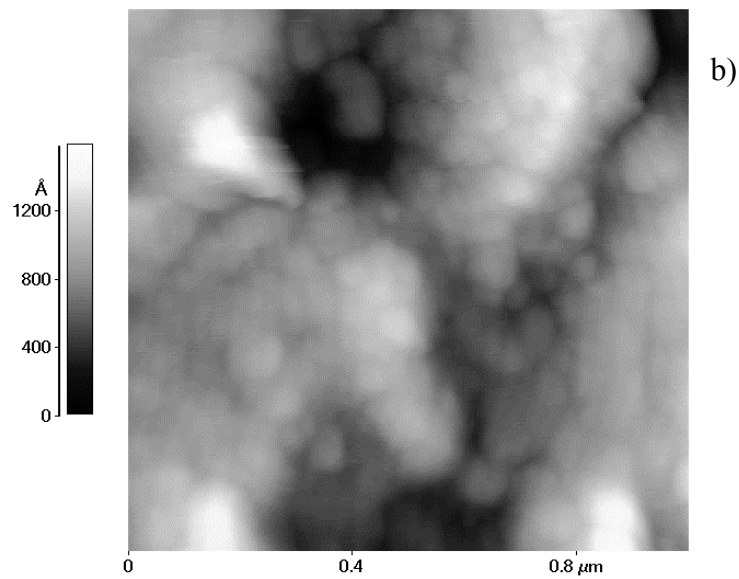
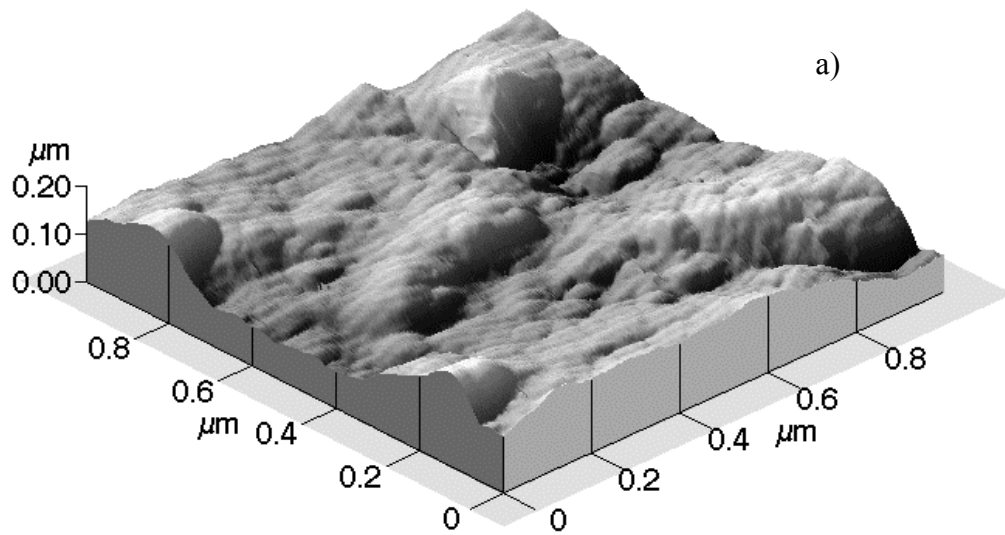


Fig. 6.5.4 Morfología de la superficie del ZnS recocido en atmósfera rica de  $S_2$  con vapores de Ga a  $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$  obtenida por MFA, a) imagen en 3D de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.

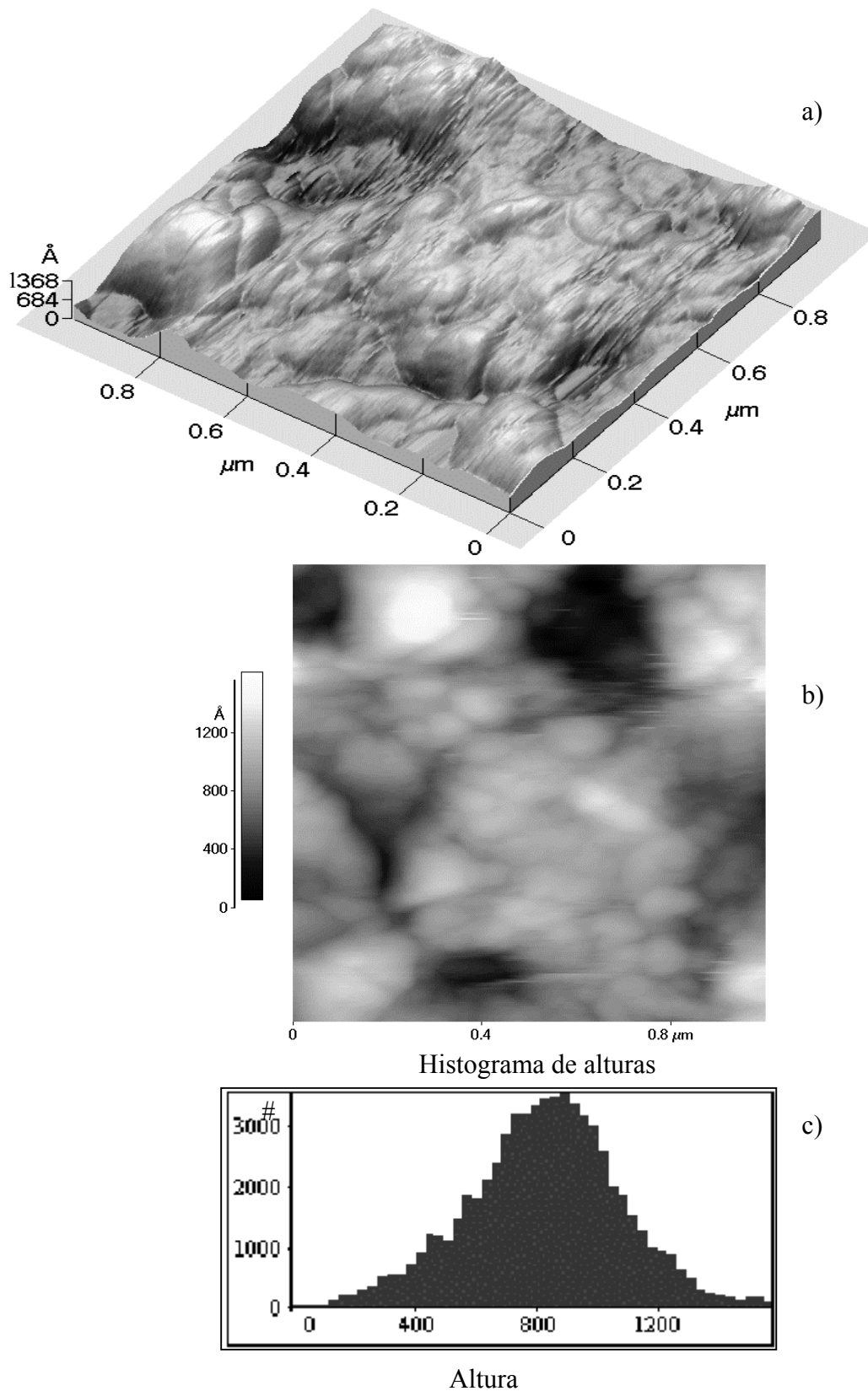


Fig. 6.5.5 Morfología de la superficie del ZnS-Cu ( $C_{Cu} = 0.5\%$ ) recocido en atmósfera rica de  $S_2$  con vapores de Ga a  $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ , obtenida por MFA. a) imagen en 3D de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.

La película de ZnS se sometió a un tratamiento de recocido en polvo de ZnS:Cu, Cl ( $C_{Cu} = 0.2 \%$  y  $C_{Cl} = 2 \%$  at) a una temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 6.5.6). Comparando con el recocido en la atmósfera rica de  $S_2$  con vapores de Ga a temperaturas superiores ( $950$  y  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), se encuentra que las características de la morfología de la superficie de esta película, como los valores de las alturas se duplican y los valores de las rugosidades casi se cuadruplican, debido a la presencia de los átomos adicionales de Cu y Cl en el proceso de recocido que provocan un crecimiento de granos más grandes a menor temperatura. Además como se presentó en los PDRX hay transición del ZnS de la fase cúbica a la hexagonal que también puede influir a la uniformidad de la morfología de la superficie, los granos están mejor definidos, son mas grandes, pero hay de diferentes tamaños y se observan subgranos sobre ellos.

Se hizo un recocido combinado de dos etapas a las películas de ZnS, uno con átomos de Cu y Cl a temperatura de  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  y el otro en atmósfera rica de  $S_2$  con vapores de Ga a temperaturas de  $800$  y  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ . La diferencia entre este tipo de recocido y los anteriores es muy notable en la morfología de la superficie de las películas de ZnS. Se encuentra que hay coalescencia de granos, los tamaños de los granos son grandes comparados con los tamaños de grano de los otros tratamientos de recocido. Hay diferencias importantes también entre las imágenes de MFA en dependencia de la temperatura del segundo paso de recocido. Los granos en la película después de recocido a  $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  son menos lisos y se observan fronteras de subgranos dentro de los granos (Figura 6.5.7) comparada con la película de ZnS recocida a  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 6.5.8), que tiene granos más grandes y lisos, como se presentó anteriormente, casi todo el volumen de esta película de ZnS tiene estructura hexagonal.

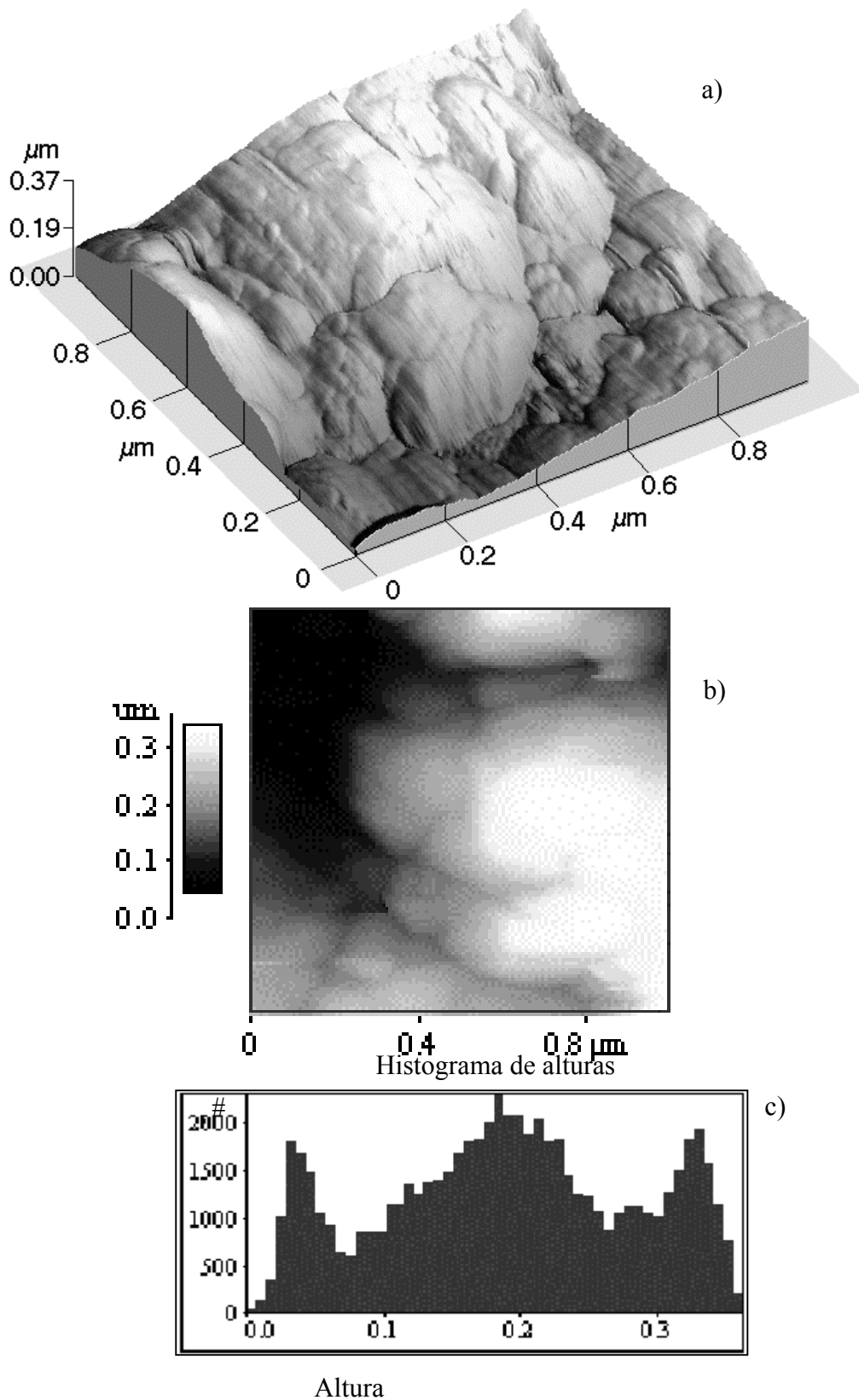


Fig. 6.5.6 Morfología de la superficie de la película de ZnS recocida en polvo de ZnS:Cu, Cl;  $C_{Cu} = 0.2\%$  y  $C_{Cl} = 2\%$  at; a  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  obtenida por MFA, a) imagen en 3D de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.

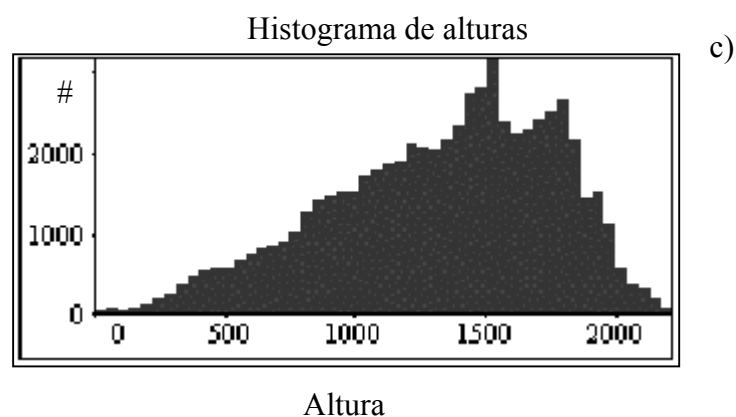
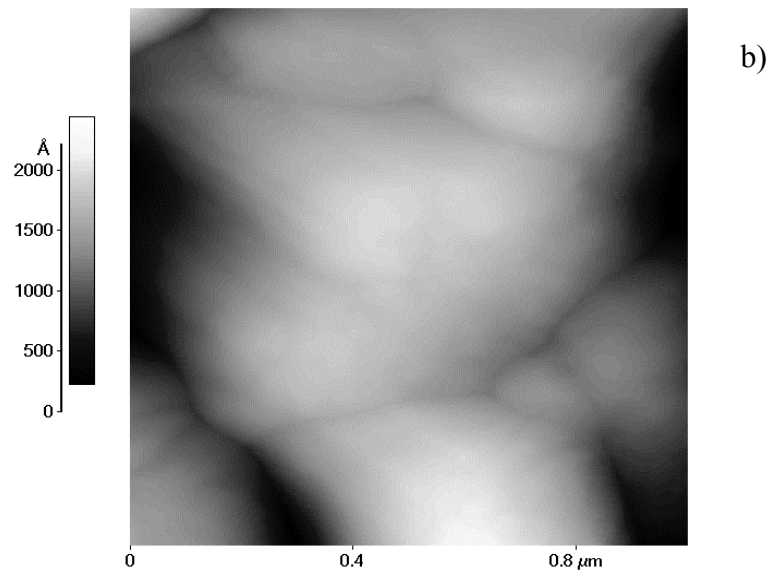
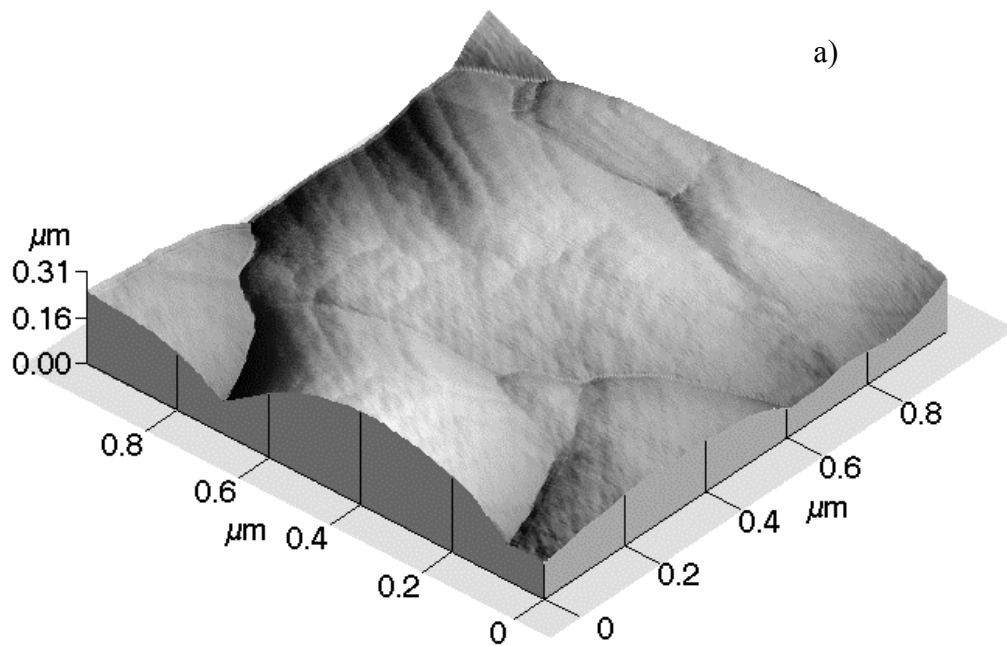
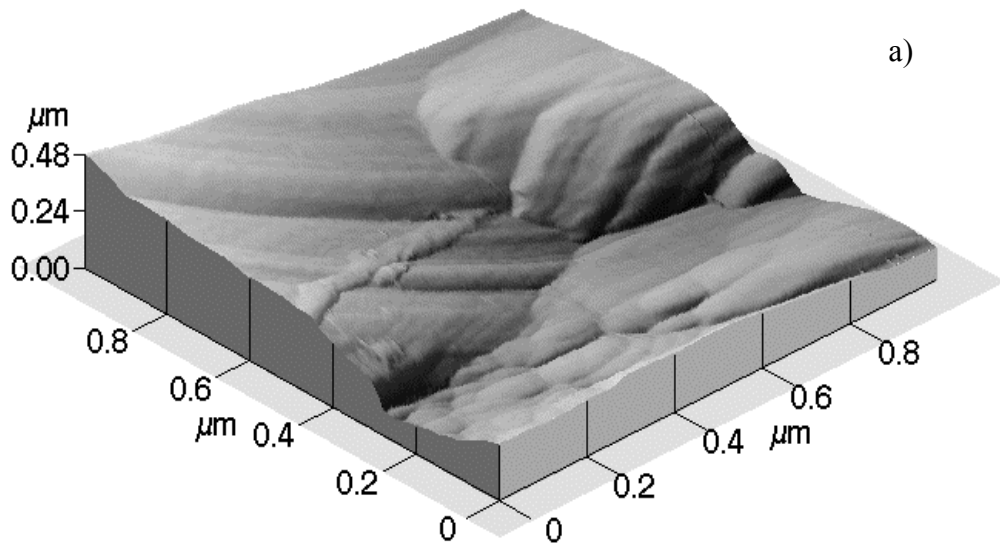
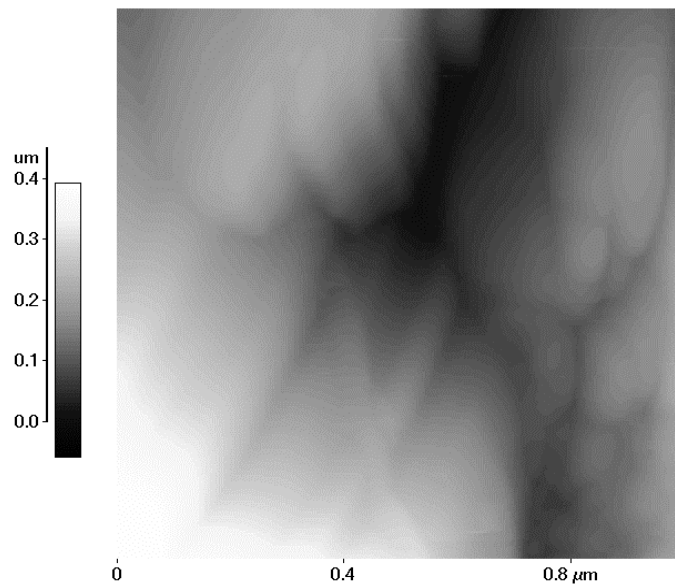


Fig. 6.5.7 Morfología de la superficie del ZnS recocida con dos pasos, 1. en polvo de ZnS: Cu, Cl; con  $C_{Cu} = 0.2\%$  y  $C_{Cl} = 2\%$  at; a  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 2. en atmósfera rica en  $S_2$  con vapores de Ga a  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  obtenida por MFA, a) imagen en 3D de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.

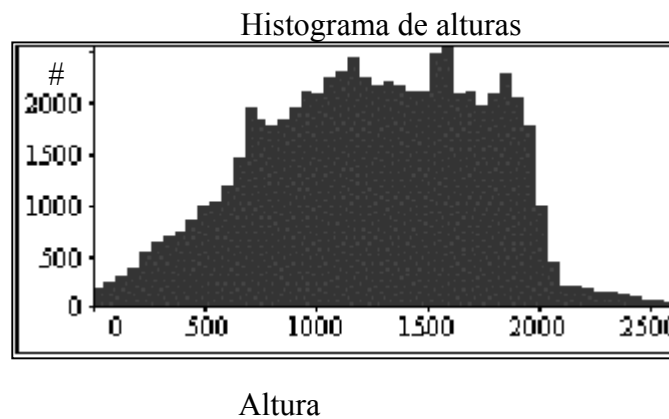




a)



b)



c)

Fig. 6.5.8 Morfología de la superficie del ZnS recocida con dos pasos, 1. en polvo de ZnS: Cu, Cl; con  $C_{Cu} = 0.2\%$  y  $C_{Cl} = 2\%$  at; a  $T = 650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2. en atmósfera rica en  $S_2$  con vapores de Ga a  $T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ , obtenida por MFA, a) imagen en 3D de  $1 \times 1$  micra, b) área analizada, c) histograma de alturas.

Durante el recocido y dependiendo de las condiciones del ambiente ocurren transformaciones debidas a las etapas de recuperación, recristalización y crecimiento de grano las cuales mejoran las características físicas de las películas de ZnS:Cu.

## 7. DISCUSIONES DE LOS RESULTADOS

Se investigo la estructura cristalina y el tamaño de grano por difracción de rayos X y la morfología de la superficie por microscopía de fuerza atómica de las películas delgadas de ZnS.

De los resultados de los PDRX de las películas delgadas de ZnS se encuentran que después de la deposición tienen una estructura cristalina cúbica con fuerte textura en la dirección  $\langle 111 \rangle$  sin que influyan los átomos adicionales de Cu y Al utilizados en el blanco de ZnS para la deposición de las películas delgadas de ZnS por el método de EBE. Pero estos átomos adicionales en el blanco influyen en el proceso de crecimiento de los granos. Se observa por MFA que cuando hay átomos de Cu y Al los granos son mayores que si sólo se adiciona átomos de Cu en el blanco (Figura 6.4.2 y 6.5.2), pero los tamaños de los granos son menores en las películas depositadas del blanco de ZnS sin átomos adicionales. El tipo de sustrato de vidrio (amorfo) ó cerámica (policristalino) no cambia la estructura cristalina ni la textura de la película delgada de ZnS, pero influye en el crecimiento de los granos de tal manera, que en las películas delgadas de ZnS sobre sustrato amorfo los granos son más pequeños que las películas sobre el sustrato policristalino.

Como se encuentra en los trabajos [61, 63] la etapa inicial del proceso de deposición de ZnS por EBE y el crecimiento de los granos es dependiente de los diferentes tipos de sustratos, como en las películas delgadas de ZnS:Cu de espesores de algunas decenas de  $\mu\text{m}$ , el tamaño de grano de estas películas es aproximadamente de 120 nm y 250 nm para vidrio y  $\text{BaTiO}_3$ , respectivamente [63].

Determinando el tamaño de grano de las películas delgadas de ZnS sobre sustrato de vidrio sin recocido por los métodos de MFA y por el ancho del pico de difracción de rayos X en la dirección  $\langle 111 \rangle$ , se encuentra que los valores medidos por dos métodos diferentes son suficientemente cercanos, pero menores que los reportados en otros trabajos [63]. Está diferencia, tal vez, es debida a la influencia de los átomos de Cu en el blanco que utilizaron [63] y confirma la conclusión de que los átomos adicionales en el blanco influyen en el proceso de crecimiento de granos.

En el proceso de recocido de las películas delgadas de ZnS sin átomos adicionales en la atmósfera rica de S<sub>2</sub> con y sin vapores de Ga, no se observan cambios en la estructura cristalina ni en la textura por los PDRX, en todo el rango de temperaturas de recocido desde 400 a 1000 °C. Como se presentan en los resultados por MFA, se observa un crecimiento de grano ligero, pero en general no hay gran diferencia entre los tamaños de granos de las películas de ZnS con este tipo de recocido.

Si tenemos átomos adicionales de Cu en el blanco que se incorporaron a la red de ZnS en el proceso de deposición, durante el recocido con atmósfera rica de S<sub>2</sub> con vapores de Ga se ve afectado el proceso de recristalización como por ejemplo, el crecimiento de los granos es mayor con los átomos adicionales en las películas. Entonces los átomos de Cu en la película de ZnS influyen en el proceso de recristalización, pero se ve más afectado el proceso cuando hay presencia de los átomos adicionales de Ga durante el recocido.

Para explicar la influencia de los co-dopados de Ga al crecimiento del tamaño de grano es posible suponer que actúa como activador de la agrupación de los granos y de la segunda etapa de recristalización. En este momento el papel que juega los átomos de Ga como activadores del proceso de recristalización no está claro. Pero una posible explicación, es suponer que una parte de los átomos activadores de Ga se difunden en el interior de los granos de la película de ZnS y otra parte se conserva en las fronteras de granos como partículas de otra fase, tales inclusiones influyen en la energía de las fronteras de granos y detienen el crecimiento de estos granos lo que ocasiona que se acelere el crecimiento de los granos “libres” (sin microinclusiones). Por otro lado, la presencia de las inclusiones de la fase líquida de Ga en las fronteras de grano también puede acelerar el proceso de transferencia de masa durante la migración de las fronteras de los granos (la temperatura de fusión del Ga es de 29.8 °C).

En los procesos de recocido en atmósfera rica de S<sub>2</sub> con vapores de Ga se encuentra que el Ga sólo actúa como activador del proceso de recristalización secundaria y agrupación de los granos, facilitando la formación de granos ásperos con

alta perfección cristalina, pero sin producir una transición de fase cristalina del ZnS a pesar de tener temperaturas de recocido de 1000 °C es cercana a la temperatura de transición de fase del ZnS (1020 °C).

El recocido en atmósfera rica de S<sub>2</sub> de las películas delgadas de ZnS con átomos de Cu y Cl difundidos térmicamente en el rango de temperaturas de 600 a 800 °C, se encontró de los PDRX, a bajas temperaturas (T = 600 °C) que no hay cambios en la fase del ZnS ni en la textura, pero a mayor temperatura (T = 800 °C) se observa una transición de la fase cúbica a la fase hexagonal del ZnS. Después del recocido con dos etapas, influye a la transición de fase la distribución de los átomos de Cu y Cl que es más uniforme después de la segunda etapa de recocido a temperatura más alta (950 °C) y se observa la transición de fase de la cúbica a la hexagonal en casi todo su volumen.

De los resultados de los PDRX se encontró que el dopado de Cu y el co-dopado con átomos de Cl reduce la temperatura de transición de fase del ZnS, pero el co-dopado con Ga no influye en la temperatura de transición de fase. De los resultados de MFA también se observa una fuerte influencia de los átomos de Cu y Cl adicionales en la red de ZnS al crecimiento de los granos, pero los granos son más grandes y lisos cuando los recocidos son con dos etapas, aunque son más grandes y perfectos a mayor temperatura (950 °C) del segundo paso de recocido en atmósfera rica de S<sub>2</sub> con vapores de Ga. Entonces, se concluye que los átomos de Cu y Cl en la red de ZnS influyen en la recristalización, pero también los átomos de Ga producen un aumento de los tamaños de grano por las razones descritas antes.

Como se notó en los antecedentes al tipo de estructura cúbica ó hexagonal influyen los tipos de enlaces, con enlaces más covalentes la fase predominante es la cúbica y con enlaces más iónicos la estructura es hexagonal. El ZnS tiene ambos tipos de enlaces, pero sus porcentajes pueden variarse cuando se sustituyen los iones de Zn<sup>2+</sup> ó S<sup>2-</sup> por iones de los diferentes grupos de la Tabla periódica de los elementos. La transición de fase es debida a la influencia del co-dopado con átomos de Cl que puede ser explicada basándose en la incorporación del anión de Cl<sup>-</sup> en la red de ZnS. Los aniones de Cl<sup>-</sup> con cationes de Cu<sup>+</sup> pueden cambiar los enlaces a más iónicos, la

cantidad de enlaces Cu-Cl y la distribución de estos iones en la red dependen de la temperatura en el proceso de difusión térmica y pueden influir en la transición de fase del ZnS de la cúbica a la hexagonal a menor temperatura (800 °C) que la reportada en la literatura. Sin embargo, la incorporación del catión trivalente de  $Ga^{3+}$  para estabilizar el catión de  $Cu^+$  forma enlaces más covalentes en la red cristalina de ZnS, lo que provoca que no haya transición de fase del ZnS a pesar de que los tratamientos térmicos sean a temperatura muy cercana a la de transición de fase del ZnS.

En los recocidos de dos pasos la cantidad de átomos de Cu y Cl difundidos en la red de ZnS en el primer paso de recocido a 650 °C es la misma, pero una parte de estos átomos pueden juntarse en las dislocaciones y las fronteras de subgranos y granos, por lo que la temperatura del segundo paso de recocido a 950 °C produce una perfección de granos mas alta y una redistribución de los átomos de Cu y Cl en la red de ZnS más homogénea que con la temperatura del segundo paso de recocido a 800 °C, provocando que la película de ZnS tenga una estructura hexagonal casi en todo su volumen.

Los resultados de los tamaños de cristalito calculados de los picos de difracción de rayos X muestran que los dominios coherentes de difracción son diferentes para las dos direcciones  $\langle 111 \rangle$  y  $\langle 220 \rangle$ . Los tamaños de cristalito de las películas delgadas de ZnS son mucho más grandes en la dirección  $\langle 111 \rangle$  que en la dirección  $\langle 220 \rangle$ . Los tratamientos de recocido en atmósfera rica de  $S_2$  con átomos de Cu y Cl incorporados por difusión térmica producen que aumente considerablemente los tamaños de cristalitos, aumentando más rápidamente en la dirección  $\langle 111 \rangle$  que en la dirección  $\langle 220 \rangle$ . También la razón de las concentraciones de Cu y Cl provocan que el aumento de los granos sea diferente, cuando hay más concentración de Cu con respecto a la concentración de Cl estimula la agrupación de los granos y subgranos produciendo una mayor área coherente.

## CONCLUSIONES

Fueron estudiadas las características estructurales y la morfología de la superficie de las películas delgadas de ZnS preparadas por el método de EBE y recocidas sin vacío con una técnica original.

En las películas delgadas de ZnS después de la deposición se encontró la fase cúbica con fuerte textura en la dirección  $\langle 111 \rangle$  sin que influyan los átomos adicionales de Cu y Al en el blanco, utilizados en el proceso de deposición por EBE, tampoco influye el tipo de sustrato (vidrio ó cerámica).

Los átomos adicionales en el blanco de ZnS sólo influyen al proceso de crecimiento de los granos que son mayores utilizando el blanco de ZnS con átomos adicionales de Cu y de Cu con Al para la deposición de las películas.

El tipo de sustrato influye al proceso de crecimiento de los granos, de tal manera que las películas crecidas sobre sustrato policristalino (cerámica) tienen mayor tamaño de grano que las películas depositadas sobre el sustrato amorfo (vidrio).

El recocido de las películas delgadas de ZnS y ZnS:Cu en atmósfera rica de S<sub>2</sub> con y sin vapores de Ga con temperaturas hasta de 1000 °C que es cercana a la temperatura de transición de fase del ZnS (1020 °C) no produce cambios en la estructura cristalina ni en la textura de la película.

El recocido en atmósfera rica de S<sub>2</sub> con termodifusión de átomos de Cu y Cl inducen una transición de la fase cúbica a la fase hexagonal del ZnS a temperatura menor (800 °C) comparada con la temperatura de transición de fase del ZnS. La fracción de volumen de la película delgada de ZnS de la transición de la fase cúbica a la fase hexagonal depende de la concentración y distribución de los iones de Cu<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> incorporados por difusión térmica.

En el recocido en atmósfera rica de S<sub>2</sub> con termodifusión de átomos de Cu y Cl, la razón de concentración de Cu y Cl afecta los tamaños de los cristalitos, como la disminución de esta razón conduce a un aumento del tamaño de los granos.

El tamaño de grano determinado por el ancho físico de los picos de difracción es mucho mayor en la dirección de crecimiento  $\langle 111 \rangle$  que en la dirección  $\langle 220 \rangle$ . Los

tamaños de los cristalitas determinados de dos métodos diferentes como son MFA y el ancho de los picos por difracción de rayos X refleja que después de la deposición y de los recocidos de las películas delgadas de ZnS la tendencia de los datos es la misma, pero los valores de los resultados no son iguales.

Los átomos de Ga y Cl no solo actúan como co-dopados, sino, también actúan como activadores del proceso de recristalización secundaria y agrupación de los granos en las películas delgadas de ZnS para mejorar las características de electroluminiscencia.



## REFERENCIAS

1. Hui-Fen Huang, Vacuum, Surface engineering, Surface Instrumentation and Vacuum Technology, Volume 5 P. 127-131 (1999).
2. A. Hikavy, K. Neyts y colaboradores, the fifth International Conference on the Science and Technology of Display phosphor, Society for Information Display, (1999), San Diego California.
3. V. S. Kromchenko, V.E. Radinov y colaboradores, Semiconductor Science and Technology. Volume 18, P. 1-5 (2003)
4. V. S. Kromchenko, V.E. Radinov, Yu. A. Tzyrkunov. Proc. 7-th International Symposium, Society for Information Display (SID), Advance Display Technologies, Minsk, P. 218 (1999).
5. K. W. Böer, Survey of Semiconductor Physics, New York (1990).
6. International Tables for X-ray Crystallography, Dordrecht, Boston, London, Kluwer Acad. Publ., volumen 1 (1992).
7. G. S. Brady, Materials Handbook, McGraw Hill Book Company, New York (1971).
8. J. L. Gersten y F. W. Smith, The Physics and Chemistry of Materials, John Wiley & Sons, INC. New York (2001).
9. D. W. G Ballentyne, Journal Electrochemical Society, Volume 107, P. 807 (1960).
10. K. Hirabayashi, H. Kozaawagucho y Tsujiyama, Journal Applied Physics, Volume 27, P. 587 (1988).
11. T. Maruyama y T. Kawaguchi, Thin Solid Films, V. 188 P. 323 (1990).
12. A. Boudghene Stambouli, S. Hamzaoui, M. Bouderbala, Thin Solid Films V. 283, P. 204-208(1996).
13. F. A. Kröger y J. Dikhoff, Physica, V. 16, P. 297 (1950); F. A. Kröger and J. E. Hellingman, Journal Electrochemical Society, Vol. 93, P.156 (1948); V. 95, P. 68 (1949).

14. M Rose, L.A. Shepard y J. Wulff. "Propiedades Electrónicas" ed. Limusa, P. 290.
15. H. Kina, Y. Yamada, Y. Maruta, Y. Tamura, Journal of Crystal Growth P. 33-39 (1996).
16. K. Okamoto, T. Yoshimi y otros, Journal of Applied Physics, V. 28, P. 1378 (1989).
17. H. Ohnishi, N. Sakuma, N. Leyasu and Y. Hamakawa, Journal Electrochemical Society, V. 130, P. 2115 (1983).
18. J. Ohwaki, B. Tsujiyama y H. Kozawaguchi, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 23, No 6, June, (1984) P. 699-703
19. A. Mikami, T. Ogura y colaboradores, Journal Applied Physics, V. 64, P. 3650 (1988).
20. T. G. Kryshab, V. Khomchenko y colaboradores. Thin Solid Films, V. 403-404, P. 76-80(2002).
21. Chin-Tsar Hsu, Journal of Crystal Growth, V. 208, P. 259-263 (2000).
22. E. Belloty, K. F. Brennan, R. Wang, P.P. Ruben, Journal Applied Physics. V. 83, P. 4765 (1998).
23. J. Fang, P.H. Halloway, J. E. Yu and K. Jones, Applied Surface Science. V. 70/71, P. 701 (1993)
24. P. H. Halloway, J. E. Yu, Joseph Sebastian y colaboradores, Materials Research Society Symposium Proceedings, V. 345, P. 289-298 (1994).
25. E. Belloty, K. F. Brennan, R. Wang, P.P. Ruben, Journal Applied Physics, number 9, volume 83, P. 4765 (1998).
26. S. M. Jacobsen, S. Yang, F. L. Zang, y otros, 1995 Symposium International Display of Technology. 26 (1995) 631
27. H.C. Swart, T.A. Trottier, J.S. Sebastian, y otros, Journal Vacuum Science Technology, A. 4 (V.3), P. 1697 (1996)
28. L. Oosthuizen, H.C. Swart, P.E. Viljoen, y otros. Applied Surface Science. V. 120, P. 9 (1997).

29. C.W. Wang, T.J.Sheu, Y.K.SU, M. Yokoyama, *Applied Surface Science*. V. 113-114, P. 709 (1997).
30. D. W. Smith, a. Vecht, y C.S. Gibbons, *Society for Information Display, International Symposium. Digest Technical Papers*, P. 619 (1995).
31. S.L. Jones, P.H. Holloway, W.J. Thomas, K.G. Cho, D. Kumar y R. Singh, 4-th International Conference on Science and Technology of Display Phosphors, P. 405 (1998).
32. Sun S-S, Dickey E, Kane J y Jacom International Digest Research Conference (IDRC), Toronto, Canada, P. 301 (1997).
33. R. Halsted and L. Koller, *Physics Review*. Volume 93, P. 350 (1954).
34. T. Inoguchi, M takeda, Y. Nakata, Y. Kakihara and M. Yoshida, *Digest of Society for Information Display international Symposium*, P. 84 (1974).
35. T. Suntola, J. Antson, A. Pakkala and Lindfors, *Digest of Society for Information Display international Symposium*, P. 16 (1980).
36. T. Inoguchi and S. Mito, *Electroluminescence, Topics in Applied Physics*, V. 17, P.224 (1989)
37. Q. Walg, J. Nanjing. *Univers. Nature. Science*. ed. 32/3 P. 410 (1996).
38. H. Ohnisho, Y. Yamasaki, R. Iwase, *Digest of Technical Papers, Society for Information Display International Symposium*, P. 238 (1987).
39. Ihanus, M. Ritala, M. Leskela, T. Prohaska, R. Resch, G. Friedbacher, *Applied Surface Science*, V. 120 P. 43 (1997).
40. T. Mishima, Quan-Kun, K. Takahashi, *Journal Applied Physics*. V. 52 P. 5797 (1981).
41. B. S. Jeon, J. S. Yoo, J. D. Lee, *Proceedings of 6-th International Conference on the Science and Technology of display phosphors, San Diego, California*, P. 410 (1998).
42. T. Minagawa, *Journal Physics Society, Japan*, V. 49, P. 285 (1980). T.R.N. Kutty, *Thin Solid Films* V. 127, P. 223 (1985).

43. S. Svechikov L. J. Berezhinsky, V.S. Khomchenko, V. E. Rodionov, Yu. A. Tzyrkunov y otros, Proceeding of the 8-th International Symposium, SID “Advance Display Technologies”, Kiev, Ukraine, P. 130-138 (1999).
44. V. Kromchenko, S. Svechikov L. J. Berezhinsky y otros Proceeding of the 8-th International Symposium, SID “Advance Display Technologies”, Kiev, Ukraine, P. 123-130 (1999).
45. S. Gupta, J. C. McClure, V.P. Singh, Thin Solid Films, V. 299, P. 33-37 (1997).
46. A. Suzerki and S. Shionoya, Journal Physics Science. Japan Volume 31, P. 1455-1465.
47. T. Inogochi, Electroluminescence, Springer Proceedings Physics, Volume 38, P. 2 (1989).
48. L. J. Berezhinsky, V.S. Khomchenko, V. E. Rodionov, Yu. A. Tzyrkunov. Book of Extended Abstract 5-th International Conference on the Science and Technology of Display Phosphors. San Diego, California, P. 93 (1999).
49. Anan Eva, G. V., Gorokhova E. I., Journal of Optical Technology, V. 64 (12), P. 1122-1134 (1997).
50. B. D. Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley (1978).
51. L-H. Schwartz and J.B. Cohen; Diffraction from Materials, New York. Academic Press, INC (1977).
52. B. E. Warren; X-Rays Diffraction, New York Dover Publications, INC., (1990).
53. R. W. James; The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, Woodbridge, Connecticut, Ox Bow Press (1962).
54. Binnig G B, Quate C F, and Gerber Ch., Physics Review Letter, V. 12, P. 930 (1986).
55. Jeffrey L. Hutter and Jonh Bechhoefer, Journal of Applied Physics, V. 73, P. 4123-4129 (1993).
56. Introduction to State Solid Physics, Charles Kittel, ed. Wyley, (1996).
57. A. L Weisenhorn, et all, Applied Physics Letter, V. 54 (26), P. 2651-2653 (1989).
58. G. S. Blackman, Vacuum , V. 41, # 4-6, P. 1283-1285 (1990).

59. Cappella B., Dietler G., Surface Science Reports. Vol. 34, P. 67-75 (1999).
60. Tortonese M., Barrett R. C., Quate C. F., Applied Physics Letter., Vol. 62, No. 8, P. 834-836 (1993).
61. O.S. Lytvyn, V. S. Kromchenko, T. G. Kryshtab y otros, Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. V. 4, N. 1, P. 19-23. (2001).
62. International Tables for X-ray Crystallography, Dordrecht, Boston, London, Kluwer Acad. Publ., volume 3 (1992).
63. V. S. Kromchenko, T. G. Kryshtab, P. M. Lytvyn, M. O. Mazin, O. S. Lytvyn, I. V. Prokopenko, Proceedings 3-th International Conference on Materials for Microelectronics, Dublin, Republic of Ireland, P. 267-270 october (2000).

## **Publicaciones basadas en el trabajo de tesis**

1. T. Kryshtab, V.S. Khomchenko, J.A. Andraca-adame, V. B. Khachatryan, M.O. Mazin, V.E. Rodinov, M. F. Mukhlio, Phase transition in ZnS Thin Films phosphor // aceptado en Journal of Crystal Growth.
2. T. Kryshtab, J.A. Andraca, Estructura cristalina de las películas delgadas de ZnS:Cu recocidas en diferentes atmósferas// Libro de Memorias de la 8ª Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas, México, Mayo 2003, p. 236-244
3. T. Kryshtab, J.A. Andraca-Adame, J. Palacios Gómez, Effect of annealing conditions on structural transformation of ZnS thin film // Materials Structure in Chemistry, Biology, Physics and Technology, Book of Abstracts of IX European Powder Diffraction Conference, EPDIC IX (Praha, Republica Checa, Septiembre 2004), p. 151.
4. T. Kryshtab, J. A. Andraca-Adame, V. Khomchenko, Thin ZnS-Cu film phosphors fabricated by non-vacuum technique // Abstracts Book of XIII International Materials Research Congress (Cancun, Mexico, Agosto 2004), Simposium 13, p.16-17.
5. T. Kryshtab, J.A. Andraca-Adame, V.S. Khomchenko, V.B. Khachatryan, S.V. Optasyk, V.E. Rodionov, Yu.A. Tzyrkunov, Phase transformation in ZnS thin film phosphor // Abstracts of The Fourteenth International Conference on Crystal Growth ICCG-14/ICVGE-12, (Grenoble, Francia, Agosto 2004), p.635.
6. T. Kryshtab, J. A. Andraca Adame, V. Khomchenko, M. Mazin, Yu. Tzyrkunov, Effect of original non-vacuum annealing on crystalline structure and luminescence of ZnS-Cu thin films phosphors // Programme and Abstracts of XII International Materials Research Congress (Cancun, Mexico, August, 2003), p. 8-9 (17).

## Sugerencias para trabajo futuro

- Hacer recocidos de las películas delgadas de ZnS con átomos adicionales de Cu y Cl en el intervalo de temperaturas 600 –800 °C para determinar con mayor precisión la temperatura de la transición de fase del ZnS.}
- En los tratamientos térmicos variar las concentraciones atómicas de los átomos de Cu y Cl, para determinar las concentraciones óptimas para las mejorar las características estructurales y por lo tanto para optimizar las películas delgadas para las aplicaciones optoelectrónicas.
- Desarrollar el método de difracción de rayos X utilizando el fenómeno de extinción presente en películas delgadas de ZnS texturadas preparadas después de diferentes recocidos para determinar su microestructura (el tamaño de los dominios perfectos y la densidad de dislocaciones en las fronteras de sub-granos). Hacer una comparación de los datos obtenidos por microscopia de fuerza atómica como el tamaño de los granos y de los dominios obtenidos por el fenómeno de extinción de difracción de rayos X.

## Abreviaturas

|                    |  |
|--------------------|--|
| °C                 | Grados Centígrados   |
| 3D                 | tres dimensiones   |
| BaTiO <sub>3</sub> | Titanato de Bario  |
| CL                 | Catodoluminiscencia  |
| EBE                | Evaporación por Haz de Electrones (por sus siglas en ingles)             |
| EL                 | Electroluminiscencia   |
| FL                 | Fotoluminiscencia  |
| MFA                | Microscopio de Fuerza Atómica  |
| MOCVD              | Deposición Química de Vapores Metal-Orgánicos (por sus siglas en ingles) |
| PDRX               | Patrones de Difracción de Rayos X  |
| QL                 | Quimiluminiscencia   |
| Rad                | Radianes   |
| T                  | Temperatura  |
| U.A.               | Unidades Arbitrarias   |
| ZnS                | Sulfuro de Zinc  |
| ZnS:Cu             | Sulfuro de Zinc dopado con átomos de Cu.                                 |