

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DELGADAS DEL
SISTEMA $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$**

POR

JOSÉ JAVIER CAVAZOS HUERTA

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

SEPTIEMBRE, 2015

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DELGADAS DEL
SISTEMA $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$**

POR

JOSÉ JAVIER CAVAZOS HUERTA

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

SEPTIEMBRE, 2015


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS DELGADAS DEL SISTEMA $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$ " realizada por el alumno(a) JOSÉ JAVIER CAVAZOS HUERTA, con número de matrícula 1378563, sea aceptada para su defensa como opción al grado de MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES

El Comité de Tesis



Dr. David Avellaneda Avellaneda
Asesor



Dra. Bindu Krishnan
Revisor

Dra. Yolanda Peña Méndez
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirección de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Septiembre 2015

DEDICATORIA

Quiero dedicar este proyecto de tesis a mis padres:

Benjamín y Jovita

Quienes me brindaron su confianza y apoyo incondicional durante el proceso del presente proyecto.

¡Muchas Gracias!

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada, le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de este proyecto de tesis y por ser mi fortaleza en los momentos difíciles.

Agradezco a mis padres Benjamín y Jovita por apoyarme en todo momento durante mi maestría, por los valores que me inculcaron y por la confianza que me brindaron. A mis hermanos Ricardo y Sandra por ser parte importante de mi vida alegrándola en momentos difíciles.

A mi asesor de Tesis, el Dr. David Avellaneda Avellaneda por darme la oportunidad de trabajar a su lado, por su confianza y por su apoyo, consejos y enseñanzas a lo largo de este proyecto.

Agradezco al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por su patrocinio para desarrollar este trabajo de tesis y a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) por proporcionar el lugar de trabajo para la realización de este proyecto.

A la Facultad de Ciencias Químicas/Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Dra. Yolanda Peña por permitirme utilizar el espectrofotómetro para las mediciones ópticas y el perfilómetro para la medición de los espesores de las muestras del presente proyecto.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), al Dr. Alejandro Torres por permitirme utilizar el SEM y a M.C. Isabel Mendivil por realizar las mediciones en el SEM.

Agradezco al Dr. Domingo García por permitirme utilizar el espectrofotómetro del CIIDIT para las mediciones de las muestras de la segunda parte de este trabajo.

Agradezco al Dr. Sadasivan Shaji y a la Dra. Bindu Krishnan por todo el apoyo incondicional brindado a lo largo de este proyecto, por su tiempo y por los conocimientos que me transmitieron.

A todos mis amigos y compañeros del grupo de investigación por su apoyo incondicional, por todos los momentos que pasamos juntos y por todas las veces que me explicaron.

Quiero agradecer al M.C. Raúl de Jesús Zurita Alarcón Q.E.P.D., por ser un excelente maestro y por todas las lecciones de vida que me enseñó.

Al Dr. Martin, Dra. Tania, Dra. Martha y Dra. Adriana por sus buenos consejos, y su apoyo incondicional.

Agradezco la colaboración de Gaby, por realizar las mediciones de Difracción de Rayos-X realizados para esta investigación.

¡Muchas Gracias!

RESUMEN

Recientemente, debido al alto consumo energético, la investigación de nuevos materiales semiconductores de bajo costo y no tóxicos para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos ha sido de gran interés. En el presente proyecto se sintetizaron y caracterizaron películas delgadas de Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 , obtenidas mediante la combinación de las técnicas de depósito por baño químico y evaporación térmica.

Se obtuvieron películas delgadas de SnS de estructura ortorrómbica de 350 nm de espesor mediante baño químico como películas precursoras. Se depositaron capas de Cu (30, 50, 75 y 150nm) mediante evaporación térmica. Calentando las muestras de SnS con capas de Cu evaporado en presencia de azufre elemental (sulfurización) a 400 °C (10 °C/min) se promovió la formación de las fases ternarias Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 . Los resultados de difracción de rayos-X indicaron que para el caso de las muestras con poca cantidad de Cu (30 nm), la fase binaria secundaria (SnS_2) se forma junto con la fase ternaria Cu_2SnS_3 -cúbica. Con 75nm de Cu (400 °C) solamente la fase ternaria Cu_2SnS_3 -tetragonal está presente, y con 150 nm de Cu (400 °C) la fase secundaria se forma (Cu_7S_5). Al incrementar la temperatura de sulfurización a 450 °C para la condición de 150 nm de Cu, se obtiene la formación de la fase ternaria Cu_4SnS_4 -ortorrómbica. Las propiedades ópticas para la fase Cu_2SnS_3 -tetragonal con un espesor de 480 nm indicaron que esta presenta una transición óptica directa con brecha de energía en el rango 0.96 eV. La fase Cu_4SnS_4 -ortorrómbica con un espesor de 760 nm, presentó una transición óptica indirecta con una brecha de energía alrededor de 0.5 eV. Además, ambas fases presentaron coeficientes de absorción óptica superiores a 10^4 cm^{-1} en el rango visible (1.6 - 3.3 eV). Las muestras no presentaron fotorrespuesta. La fase Cu_2SnS_3 -tetragonal, mostró una conductividad eléctrica a temperatura ambiente de $17 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (tipo-p), con una movilidad de huecos de $3.62 \text{ cm}^2/\text{V s}$ y una concentración de huecos de 10^{19} cm^{-3} , mientras que para la fase Cu_4SnS_4 -ortorrómbico, la conductividad fue de $11 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (tipo-p), con una movilidad y concentración de huecos de $3.75 \text{ cm}^2/\text{V s}$ y 10^{19} cm^{-3} , respectivamente.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Semiconductores.....	2
1.1.1 Banda de energía.....	2
1.1.2 Portadores de carga en semiconductores	4
1.1.3 Semiconductor Intrínseco y Extrínseco	5
1.2 Dispositivo fotovoltaico	6
1.2.1 Las 3 generaciones actuales de celdas solares	7
1.3 Antecedentes de Películas Delgadas de SnS.....	9
1.4 Antecedentes de Películas Delgadas de Cu ₂ SnS ₃ y Cu ₄ SnS ₄	13
1.5 Hipótesis.....	18
1.6 Objetivo General.....	18
1.6.1 Objetivos Específicos	18
CAPÍTULO 2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN, MÉTODOS DE DEPÓSITO	19
2.1 Métodos de depósito de películas delgadas	19
2.1.1 Depósito por baño químico (CBD)	20
2.1.2 Evaporación Térmica.....	26
2.1.3 Pulverización Catódica (Sputtering).....	28
2.1.4 Deposición química de vapor (CVD).....	29
2.1.5 Recubrimiento por centrifugación (Spin Coating).....	30
2.1.6 Deposición atómica de capas (ALD).....	31
2.1.7 Rocío Pirolítico	32
2.1.8 Electro-depósito	34
2.1.9 Métodos Híbridos para depósito de películas	35
2.2 Técnicas de caracterización utilizadas en películas delgadas	36
2.2.1 Perfilómetro Mecánico.....	36
2.2.2 Difracción de Rayos-X (XRD)	38

2.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	39
2.2.4 Caracterización Eléctrica	42
2.2.5 Caracterización Óptica: Espectrofotometría (UV-Vis-NIR)	47
2.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	49
CAPÍTULO 3 EFECTO DE DIFUSIÓN DE COBRE SOBRE PELÍCULAS	
DELGADAS DE SnS.	52
3.1 Introducción	52
3.1.1 Depósito químico de películas de sulfuro de estaño, SnS	53
3.1.2 Evaporación térmica de Cu	55
3.1.3 Tratamiento Térmico de las Películas Delgadas	55
3.2 Caracterización de las Películas Delgadas	56
3.2.1 Difracción de Rayos X	56
3.2.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	57
3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	61
3.2.4 Espectrofotometría UV-Vis	62
3.2.5 Caracterización eléctrica	64
CAPÍTULO 4 PELÍCULAS DE COMPOSICIÓN TERNARIA DEL SISTEMA Cu-	
Sn-S MEDIANTE PROCESOS DE SULFURIZACIÓN	67
4.1 Introducción	67
4.2 Caracterización de las Películas Delgadas	69
4.2.1 Difracción de Rayos X	69
4.2.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	75
4.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	80
4.2.4 Espectrofotometría UV-Vis-NIR	83
4.2.5 Caracterización Eléctrica	86
CONCLUSIONES	88
REFERENCIAS	95

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

El sol es la principal fuente de energía para nuestro planeta, capaz de proveer de radiación solar, cuando menos por los próximos 7 mil millones de años. Esta radiación se puede capturar y transformar en energía eléctrica mediante el uso de celdas solares, cuya fabricación se basa en tecnología de semiconductores, en los cuáles mediante el efecto fotovoltaico, se convierte en electricidad la radiación solar. En los materiales semiconductores la energía de los fotones de la luz visible es suficiente para excitar a los electrones de valencia del semiconductor generando así pares electrón-hueco. En uniones de semiconductores p-n, los pares electrón-hueco están separados, esto produce el efecto fotovoltaico, que es la base fundamental de las celdas solares fotovoltaicas.

En este capítulo se presenta información relevante de semiconductores, como su energía de bandas (directas e indirectas), tipos de semiconductores (intrínsecos y extrínsecos) y portadores de carga; también se incluye información acerca de los dispositivos fotovoltaicos y de las generaciones de celdas solares de hoy en día; además, se presentan los antecedentes en donde se analizan los trabajos más relevantes relacionados con los materiales utilizados en esta tesis, como el compuesto binario SnS, y materiales de composición ternaria Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 .

1.1 Semiconductores

Son materiales que a bajas temperaturas se comportan como aislantes, pero a medida que se eleva la temperatura o bien por la adición de determinadas impurezas, resulta posible su conducción. Para poder conocer como los semiconductores pueden ser utilizados para crear dispositivos, es importante tener un conocimiento de las propiedades electrónicas básicas de estos.

1.1.1 Banda de energía

Uno de los conceptos más importantes para el entendimiento de los semiconductores, es el de bandas de energía, el cual, se rige por el principio de cuando dos orbitales atómicos de electrones de valencia en una molécula, como por ejemplo el hidrógeno, se combinan para formar un enlace químico, 2 posibles orbitales moleculares resultan, uno de baja energía con respecto a la suma de las energías de los orbitales individuales conocida como orbital "enlace" y otro de alta energía denominado orbital "anti-enlace".

Ahora bien, en sólidos, el principio aplica por igual, si N orbitales atómicos de electrones de valencia con la misma energía se toman y se combinan para formar enlaces, N posibles niveles de energía resultarán, de los cuales $N/2$ serán de baja energía y $N/2$ serán de alta energía con respecto a la suma de las energías de orbitales atómicos de electrones de valencia N . Sin embargo, en vez de formar niveles de $N/2$ con la misma energía, se dividirán en bandas de energía. Dentro de estas, las diferencias entre los niveles de energía son mucho más pequeñas que la diferencia entre la energía más alta del nivel "enlace" (banda de valencia) y la energía más bajo del nivel "anti-enlace" (banda de conducción).

En la figura 1 se puede observar la banda de valencia, la cual se encuentra sombreada representando que está completamente llena de electrones y la banda de conducción la cual se encuentra vacía, así mismo se muestra la banda

prohibida (E_g). Esta banda prohibida es la diferencia de energía entre el estado ocupado más alto de la banda de valencia y el estado desocupado más bajo de la banda de conducción. Por lo tanto para que un electrón sea promovido de la banda de valencia a la banda de conducción, es necesario una energía igual o mayor a la energía de la banda prohibida.

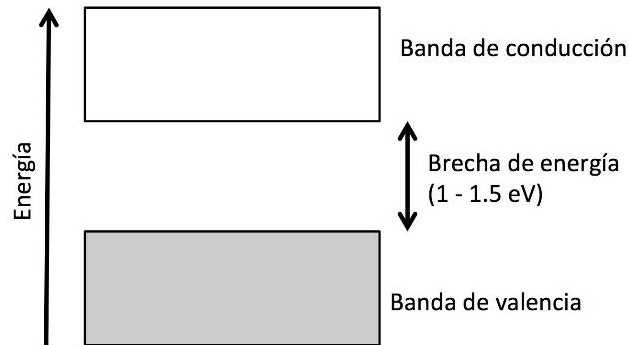


Figura 1. Representación esquemática simple de la banda de valencia, banda de conducción así como la banda prohibida.

La imagen presentada en la figura 1 es para fines cualitativos donde se puede apreciar los aspectos importantes de la estructura de bandas, sin embargo, una representación cuantitativa es graficar en el eje y la energía y en el eje x el vector de onda, k . De la relación de Broglie:

$$p = \hbar k \quad (1)$$

Dónde:

p = momento

\hbar = constante de Planck, h , dividido entre 2π

k = vector de onda

Por lo tanto estos diagramas de E - k relacionan la energía con momento y usualmente son llamados diagramas de banda.

Como se menciona anteriormente, la banda prohibida es la diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, sin embargo, estas no siempre se encuentran en el mismo valor k "momento del electrón". Cuando estos si se encuentran en el mismo valor de k , se les conocen como semiconductores de banda prohibida directa, pero cuando el máximo de la banda de valencia se encuentra con un valor diferente de momento al valor mínimo de la banda de conducción, se les conocen como semiconductores de banda prohibida indirecta. La diferencia entre ellas radica en que un fotón de energía igual o mayor a la de la banda prohibida, puede producir un electrón par hueco en un semiconductor de banda prohibida directa relativamente sencillo, debido a que al electrón no se le necesita dar mucho momento. Sin embargo, para crear un electrón par hueco en un semiconductor con banda prohibida indirecta, un electrón debe tener un cambio en su momento lo cual requiere que el electrón no solo interactúe con el fotón si no también con las vibraciones de la red llamadas fonones para que gane o pierda momento [1].

1.1.2 Portadores de carga en semiconductores

En materiales semiconductores los portadores de carga son los electrones y huecos los cuales tienen carga negativa y positiva, respectivamente. En temperaturas de 0 K, los semiconductores puros tendrán la banda de valencia llena de electrones y se comportarán como aislantes, como se observa representado en los diagramas de energía contra vector de onda " k " de la figura 2:

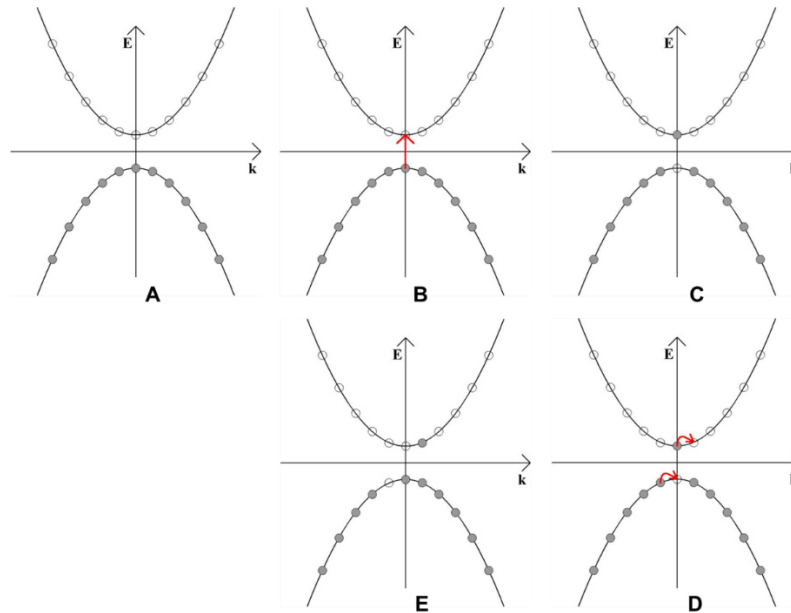


Figura 2. Diagrama E-k representativo de las bandas de energía de un semiconductor.

En A se puede observar como la banda de valencia se encuentra llena de estados de momento y la banda de conducción tiene estados de momentos vacíos; en B se observa el movimiento de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, ya sea por un incremento de la temperatura, o por la absorción de un fotón con una energía correspondiente a la diferencia entre los estados lleno y los vacíos; en C se muestra el resultado de tener un electrón en la banda de conducción y un estado vacante en la banda de valencia ya sea por un fotón o temperatura; en D se puede observar que aplicando un campo eléctrico el electrón en la banda de conducción gana un momento, así como el electrón adyacente del estado vacío dejado en la banda de valencia; finalmente en E los electrones tienen un momento neto, por lo tanto existe un momento de carga total.

1.1.3 Semiconductor Intrínseco y Extrínseco

Los semiconductores se pueden clasificar en intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son los que tienen la misma cantidad de huecos y electrones, por otra parte dentro de los semiconductores extrínsecos se tienen los semiconductores tipo-p los cuales se forman al tener impurezas aceptoras,

causando la introducción de más huecos en la banda de valencia, o bien por defectos puntuales como vacancias, intersticios, o de sustitución, por lo tanto los portadores mayoritarios son huecos, los semiconductores tipo-n son formados con la adición de impurezas donadoras, o bien por defectos puntuales como vacancias, intersticios o de sustitución, causando la existencia de electrones adicionales los cuales pueden ser fácilmente promovidos a la banda de conducción, por lo tanto los portadores mayoritarios en este caso son electrones.

1.2 Dispositivo fotovoltaico

Como se mencionó anteriormente, los semiconductores pueden ser utilizados para crear una gran variedad de dispositivos diferentes, dentro de estos se encuentran los dispositivos fotovoltaicos, los cuales, convierten la radiación solar en electricidad utilizando el efecto fotovoltaico, el cual fue observado por primera vez por Becquerel en 1839 [2]. Este efecto se puede definir como la generación de un voltaje eléctrico cuando se incide luz a dos electrodos unidos a un sistema sólido, el cual está conformado por una unión-pn que es donde se lleva a cabo el efecto fotovoltaico. Estos dispositivos se conocen como celdas solares, en la figura 3 se muestra una estructura convencional simple de una celda solar:

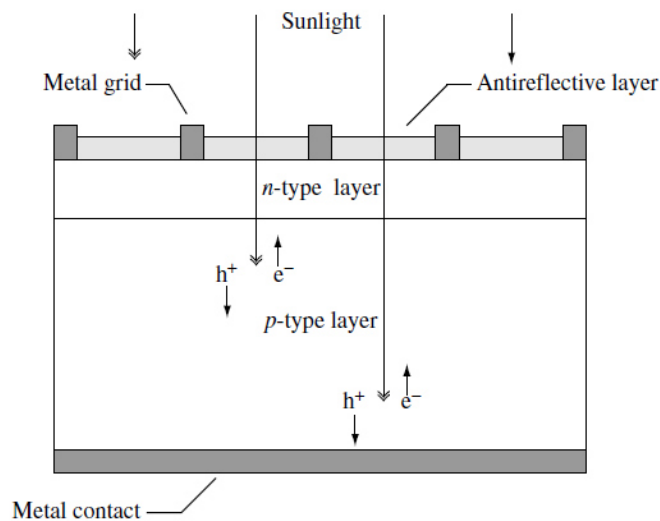


Figura 3. Representación esquemática de una celda solar convencional.

La celda solar puede ser dividida en 3 regiones: emisor, región de unión y base. El emisor (material tipo n) y base (material tipo p) son los que atrapan la luz y transportan los portadores de carga minoritarios fotogenerados hacia la región de unión. La región de unión p-n, la cual contiene un campo eléctrico muy fuerte y un espacio fijo de carga, se encarga de separar los portadores minoritarios que son colectados por el emisor y la base [3,4].

Cuando la luz del sol incide sobre una celda solar, y un fotón con energía igual o mayor a la energía de banda prohibida del material tipo-p es absorbido, un par electrón-hueco es creado en la respectiva banda de conducción y banda de valencia. Después, el portador de carga mayoritario (hueco) es trasladado a través del material tipo-p hacia el electrodo inferior para ser colectado, por otra parte los portadores de carga minoritarios (electrones) son trasladados hasta la interface p-n como carga minoritaria, para después al pasar por el material tipo-n se convierte como carga mayoritaria hasta ser recolectado por los electrodos superiores. Si la absorción ocurre en el material tipo n, el efecto es el mismo pero de manera inversa [5].

1.2.1 Las 3 generaciones actuales de celdas solares

Actualmente las tecnologías de celdas solares se dividen en 3 generaciones, teniendo cada una de estas ventajas y desventajas. En la figura 4 se muestra la tabla del progreso de las eficiencias de diferentes tecnologías de celdas solares a través del tiempo.

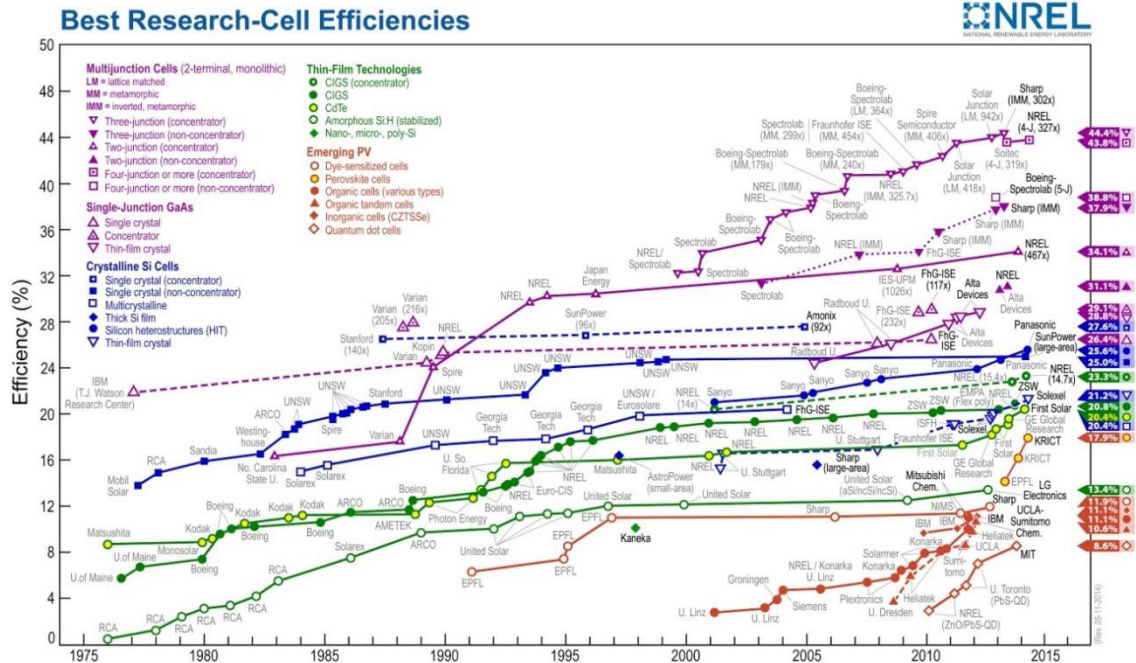


Figura 4. Tabla de eficiencias de las diferentes tecnologías de celdas solares a través del tiempo (NREL, 2014).

La primer generación está basada principalmente en obleas de silicio, y actualmente son las más eficientes disponibles demostrando rendimientos de 15-20 % para uso residencial y 25 % a nivel laboratorio. Los beneficios de esta tecnología solar son su buen rendimiento, así como su alta estabilidad, sin embargo, son rígidas y ocupan una alta energía para su fabricación. Dentro de esta tecnología se encuentran las celdas solares de silicio monocristalino y policristalino [6].

La segunda generación es usualmente llamada celdas solares de película delgada debido a que los espesores utilizados de las capas de semiconductores son menores en comparación con las celdas cristalinas de silicio. Tienen eficiencias promedio de 10-15 % para uso residencial y 20 % a nivel laboratorio, la eficiencia más alta reportada es de 18 %. Debido a que no se utiliza obleas de silicio y se ocupa menos material para su fabricación, los costos para la fabricación de estas celdas son menores comparados con los de la primera

generación. Algunos ejemplos de celdas solares de película delgada son CIGS (cobre indio galio azufre), silicio amorfo y CdTe (Teluro de Cadmio) [6,7].

La tercera generación de celdas solares utiliza tecnologías que incluyen nanotubos, colorantes orgánicos, celdas solares multi-unión entre otras. Las celdas solares multi-unión tienen el record mundial en eficiencia de 44.4% a nivel laboratorio, sin embargo, su costo es muy elevado debido a los complejos métodos de fabricación, debido a esto, son utilizados en aplicaciones comerciales. Por otro lado, las celdas solares de polímeros, presentan ventajas debido a que su producción no es tan costosa y utilizan materiales de bajo costo, sin embargo, el rendimiento y estabilidad están limitados comparados con la primera y segunda generación. En esta tercera generación se encuentran clasificados los materiales emergentes, los cuales se enfocan en materiales de bajo costo, abundantes en naturaleza y no tóxicos, como ejemplo se tienen los compuestos del sistema cobre-estaño-azufre con los cuales se trabajara en este proyecto [6].

1.3 Antecedentes de Películas Delgadas de SnS

Recientemente, el Sulfuro de Estaño (SnS, compuesto químico semiconductor del grupo IV – VI) ha recibido mucha atención para aplicaciones fotovoltaicas debido a sus altos coeficientes de absorción óptica (α) de 10^4 - 10^5 cm^{-1} en el rango del espectro visible y brechas de energía de 1 a 1.7 eV [8], adicionalmente sus elementos estaño y azufre son abundantes en la naturaleza y de poca toxicidad [9]. Presenta fases como SnS₂ con valores de brecha de energía en el rango 2.12 a 2.44 eV y conductividad eléctrica tipo-n; Sn₂S₃ con valores de brecha de 0.95 eV y conductividad eléctrica tipo-n [10,11]. Además, al hornear películas delgadas de SnS en aire, a diferentes temperaturas y tiempos, se obtiene la conversión parcial o total a la fase de óxido de estaño, SnO₂ [12].

En el 2014 Hsuan-Tai Hsu *et al.*, fabricaron películas delgadas de SnS dopadas con Ge y Sb utilizando la combinación de las técnicas de depósito de síntesis solvotermal y spin coating. Las solubilidades de sustitución del Ge y el Sb en SnS son aproximadamente de 6 y 5 %at, respectivamente. Los valores de la brecha de energía de las películas de SnS:Ge/Sb se pueden ajustar en rangos de 1.25-1.35 y 1.30-1.39 eV, respectivamente [13].

En el 2014 K. Santhosh Kumar *et al.*, investigaron el efecto de la incorporación de plata en películas delgadas de SnS preparadas por el método de rocío pirolítico sobre sustratos de vidrio a una temperatura de 350 °C. Los análisis de difracción de rayos X (XRD) de las películas de SnS:Ag revelaron una estructura cristalina ortorrómbica con una orientación preferencial del plano (111), así mismo, observaron una mejoría en la calidad de la cristalinidad al incrementar la concentración de Ag. El valor de brecha de energía (E_g) se estimó en 1.33 eV con un dopado de 8 at% de Ag, mientras que la resistividad evaluada fue de $8.63 \times 10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$ [14].

El grupo de investigación de K. Santhosh Kumar estudió en 2013 el efecto de la incorporación de indio en las propiedades de películas delgadas de SnS preparadas por el método de rocío pirolítico sobre sustratos de vidrio. Como fuente de dopaje se utilizó InCl_3 con una variación en la concentración en el rango de 2 a 6 %at. Los resultados de difracción de rayos X revelaron que las películas poseen una estructura cristalina ortorrómbica con orientación preferencial en el plano cristalográfico (111). El valor de la brecha de energía mostró una disminución de 1.6 hasta 1.43 con el incremento en la concentración de indio. La resistividad de las películas de SnS decreció de 790 $\Omega\cdot\text{cm}$ a 68 $\Omega\cdot\text{cm}$, esto puede ser debido a la sustitución de iones de In^{3+} en espacios de Sn^{2+} dejando un portador de carga libre [15].

Antoine de Kergommeaux y colaboradores reportaron en 2012 un método para depositar películas delgadas nanocristalinas de SnS, utilizando el depósito de capa por capa (Atomic Layer Deposition, ALD), combinado con el método de recubrimiento por centrifugación (spin coating) para el depósito de nanopartículas de SnS, además del intercambio de ligantes superficiales, sumergiendo las películas de SnS en una solución de 1,4-benzendeditiol (0.01 M en etanol), con el fin de inmovilizar las nanopartículas y evitar que se remuevan con subsecuentes depósitos. El espesor de las películas nanocristalinas se varió de 100 a 250 nm modificando la cantidad de pasos de depósito por centrifugación e intercambio de ligantes superficiales. Los resultados de difracción de rayos X mostraron una estructura cristalina ortorrómbica. Los estudios de propiedades ópticas revelaron una brecha de energía con transiciones directas de 1.6 eV [16].

En el 2011 Biswajit Ghosh *et al.*, obtuvieron películas delgadas de SnS utilizando el método de evaporación térmica. Utilizaron polvos de sulfuro de estaño de alta pureza con una temperatura de sustrato de 250 °C, seguido de un post tratamiento de 200 °C y 300 °C por 2, 4 y 6 h, y a 400 °C por 2 y 4 h, en una atmósfera de argón. Todas las muestras (excepto las de 400 °C) presentaron buena estequiometría, sugiriendo una baja tasa de de-sulfurización hacia el ambiente. La difracción de rayos X mostró una orientación preferencial en el plano (111), y las posiciones de los planos obtenidos coinciden con las mostradas por el mineral herzenbergita (PDF# 39-0354) con estructura cristalina ortorrómbica. Las películas mostraron una E_g , con transiciones directas en un intervalo de 1.33 - 1.53 eV. Todas las muestras presentaron conductividad tipo-p con resistividades en el rango de 83.2 - 127 $\Omega\cdot\text{cm}$ [17].

En el 2011 Katy Hartman *et al.*, presentaron una investigación de los efectos en las propiedades de películas delgadas de SnS depositadas sobre vidrio, al variar las condiciones de depósito catódico. Las películas fueron pulverizadas (mediante RF) empleando un blanco de SnS, utilizando presiones de argón de 5, 10, 30 y 60 mTorr. La difracción de rayos X mostró que las

películas delgadas obtenidas a presiones de 5, 10 y 30 mTorr contienen la fase ortorrómbica de SnS (Herzenbergita, PDF # 00-039-0354), mientras que la muestra a 60 mTorr presenta además la fase de Sn₂S₃. Las películas delgadas de SnS mostraron una E_g con transiciones indirectas de 1.08 a 1.18 eV, con coeficientes de absorción óptica (α) de 10^3 - 10^4 cm⁻¹ en el rango del espectro visible [18].

En el 2008 David Avellaneda *et al.*, prepararon películas delgadas de SnS con diferentes estructuras cristalinas: ortorrómbica (OR) y zinc blenda (ZB), utilizando el método de depósito por baño químico. Las películas de SnS (OR) mostraron transiciones indirectas con una E_g cercana a 1 eV; mientras que el SnS (ZB) se reportó con transiciones directas y valores de 1.7 eV. La conductividad eléctrica del SnS (OR) fue reportada en 10^{-6} (Ω cm)⁻¹; mientras que el SnS (ZB) fue de 10^{-5} (Ω cm)⁻¹, ambas mostraron conductividades tipo-p [8].

En el 2001 K.T. Ramakrishna Reddy *et al.*, investigaron películas delgadas de SnS depositadas sobre vidrio conductor mediante el método de rocío pirolítico; variaron la temperatura del sustrato entre 100 y 450 °C. Las películas formadas a temperaturas entre 300 - 360 °C mostraron una sola fase ortorrómbica (SnS) con una conductividad eléctrica tipo-p, resistividad eléctrica de 30 Ω ·cm y una brecha de energía directa de 1.32 eV [19].

En el 2000, el grupo de trabajo de M. Ichimura depositó películas de SnS en sustratos de vidrio recubiertos con capas de In₂O₃ mediante la técnica de depósito electroquímico (ECD) a partir de una solución acuosa de SnSO₄ y Na₂S₂O₃. Las películas depositadas mostraron una estructura cristalina ortorrómbica con una E_g directa de 1.3 eV [20].

1.4 Antecedentes de Películas Delgadas de Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4

Compuestos del sistema Cu-Sn-S, pertenecientes al grupo I – IV – VI de calcogenuros ternarios, han atraído gran interés por sus excepcionales propiedades ópticas y eléctricas [21, 22]. Se han reportado varias fases estables tales como: Cu_4SnS_4 , $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$, $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$, $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_2\text{S}_{13}$, Cu_3SnS_4 y Cu_2SnS_3 [21,23]. Adicionalmente, se utiliza la reacción entre ZnS y Cu_2SnS_3 para la formación del compuesto cuaternario $\text{Cu}_2\text{SnZnS}_4$ (CZTS) [24,25].

En el 2014 Romain Bodeux *et al.*, sintetizaron películas delgadas de Cu_2SnS_3 sobre vidrio por el método de co-pulverización por radio frecuencia (RF) utilizando blancos de Cu_2S y SnS_2 . Las películas cristalizaron en la estructura tetragonal de Cu_2SnS_3 , E_g de 1.28 eV y coeficientes de absorción óptica mayores a 10^4 cm^{-1} . La conductividad de las películas fue de $55 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, con una concentración de $3 \times 10^{19} (\text{cm}^{-3})$ y una movilidad (μ) de $0.8 (\text{cm}^2/\text{Vs})$ [26].

En el 2014 H. Dahman *et al.*, prepararon películas delgadas de Cu_2SnS_3 de 600 nm de espesor sobre sustratos de vidrio por el método de spin coating (recubrimiento por centrifugación). Los resultados de XRD mostraron que las películas cristalizaron en la fase tetragonal de Cu_2SnS_3 con una orientación preferencial de (112) y un tamaño de grano de 5 nm utilizando la fórmula de Scherrer. Las películas mostraron un E_g directo de 1.34 eV [27].

En 2013, Devendra Tiwari *et al.*, prepararon películas delgadas de Cu_2SnS_3 para utilizarse como capa absorbadora en celdas solares, por el método de recubrimiento de líquido directo (DLC). Para sintetizar la película de Cu_2SnS_3 utilizaron recubrimiento por inmersión para después hacerles un tratamiento térmico a 200°C en aire por 10 minutos. Mediante análisis de XRD se confirmó la formación de la fase tetragonal de la fase Cu_2SnS_3 . Los estudios de las propiedades ópticas mostraron una brecha de energía de 1.12 eV con un α de 10^5 cm^{-1} en la región visible del espectro. Las películas presentaron una

conductividad eléctrica (σ) tipo-p de $0.5 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$. La concentración y movilidad de los portadores de carga (huecos) fue de 10^{18} cm^{-3} y $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivamente. La configuración de la celda solar en la que se integró esta capa absorbadora fue del tipo: grafito/ $\text{Cu}_2\text{SnS}_3/\text{ZnO}/\text{ITO}/\text{SLG}$ (soda lime glass) [28].

Se han reportado (2013) películas delgadas de Cu_4SnS_4 sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica de evaporación térmica, por V.P. Geetha Vani y colaboradores. La temperatura del sustrato se mantuvo constante en un valor de 400°C variando solamente el espesor de la capa en un rango de 0.25 a $1 \mu\text{m}$. Los patrones de difracción de rayos X indicaron la presencia de la fase Cu_4SnS_4 con estructura cristalina ortorrómbica y una orientación preferencial en el plano (311); los análisis de espectroscopia Raman mostraron un pico en 317 cm^{-1} , el cual también está relacionado a la fase Cu_4SnS_4 . El E_g de las muestras decrece de 1.47 a 1.21 eV conforme se incrementa el espesor de las mismas. La prueba de punta caliente reveló que las muestras tienen una conductividad eléctrica tipo-p [29].

En el 2013 Qinmiao Chen *et al.*, estudiaron las propiedades fotovoltaicas del Cu_4SnS_4 sintetizado mediante un proceso mecano químico (molienda por bolas) y mediante la técnica de doctor blade. Comprobaron mediante XRD la presencia de la fase Cu_4SnS_4 (PDF # 290584). La muestra sometida a un tratamiento térmico a una temperatura de 350°C presentó una brecha de energía de 0.55 eV , mientras que la tratada a 500°C presentó valores de E_g de 1.02 eV . Para el análisis de las propiedades de la estructura fotovoltaica, fabricaron un dispositivo con la siguiente configuración (tipo superestrato): $\text{Mo}/\text{CTS}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2/\text{FTO}$ obteniendo como mejor eficiencia 2.34% calentando a 275°C [30].

En 2012 Dominik M. Berg *et al.*, obtuvieron películas delgadas de Cu_2SnS_3 mediante el calentamiento de precursores electro depositados en un entorno de azufre y sulfuro de estaño. Los resultados obtenidos mediante análisis de XRD

mostraron que la estructura cristalina de la película de Cu_2SnS_3 fue monoclinica (PDF # 04-010-5719). Mediante análisis de fotoluminiscencia se determinó una E_g de 0.95 eV. Las películas se incorporaron en una estructura fotovoltaica obteniendo una eficiencia de 0.54% [31].

En el 2012 Zhenghua Su *et al.*, sintetizaron exitosamente películas delgadas de las fases: Cu_2SnS_3 , $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ y Cu_3SnS_4 mediante el método sucesivo de adsorción y reacción de capas iónicas (SILAR). La película sometida a un proceso de sulfurización a temperaturas de 400 °C presentó la fase de Cu_2SnS_3 con una estructura cristalina cúbica (PDF # 89-2877) y una brecha de energía de 1.02 eV. La muestra sulfurizada a 450 °C mostró la fase ternaria de $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ (PDF # 40-0924) con una brecha de energía de 1.45 eV; finalmente la muestra sulfurizada a 500 °C presentó la fase Cu_3SnS_4 (PDF # 33-0501) con una estructura cristalina tetragonal y un E_g de 1.47 eV. Los tres compuestos ternarios muestran altos α , superiores a 10^4 cm^{-1} . Todas las muestras presentan conductividad eléctrica tipo-p, con resistividades en el rango de 10^{-2} a $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [21].

En el 2009 Anuar Kassim y colaboradores utilizaron la técnica de depósito por baño químico para la preparación de películas delgadas de Cu_4SnS_4 sobre vidrio conductor (ITO). Los precursores utilizados fueron CuSO_4 , SnCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y Na_2EDTA , teniendo como condición óptima una temperatura de 50 °C con un pH de 1.5. Los resultados de DRX mostraron una fase ternaria ortorrómbica de Cu_4SnS_4 con una orientación preferencial en el plano (221). El valor de E_g es de 1.4 eV con transiciones directas [32].

En el 2008 M. Bouaziz *et al.*, reportaron el depósito de películas delgadas de Cu_2SnS_3 sobre vidrio de boro silicato, usando un calentamiento en atmósfera de azufre (sulfurización) a 550 °C, y una presión (vacío) de 10^{-2} Torr, durante 2 h a partir de la superposición de películas de SnS_2 y Cu_xS depositadas por rocío pirolítico. Las películas delgadas mostraron una estructura cristalina cúbica con

una orientación preferencial en el plano (111), y un E_g con transición directa de 1.15 eV [33].

En el 2003 M.T.S. Nair y colaboradores, sintetizaron películas delgadas de Cu_4SnS_4 mediante el calentamiento de películas delgadas de CuS depositado sobre películas de SnS, ambas capas depositadas por baño químico. El tratamiento térmico se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 300 - 400 °C. El E_g de las películas fue cercana a 1 eV, involucrando transiciones directas prohibidas. Las películas mostraron foto-sensibilidad con una conductividad eléctrica en oscuridad de $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [34].

En la figura 5, se muestra un resumen de todas las fases conocidas del sistema Cu-Sn-S, dentro de las cuales, las más conocidas son: Cu_2SnS_3 , Cu_3SnS_4 y Cu_4SnS_4 y son las que han atraído la atención de investigadores en los últimos años debido a las propiedades que presentan para ser utilizadas como material absorbedor en celdas solares, además de ser un precursor en la formación del compuesto cuaternario Cobre-Zinc-Estaño-Azufre (CZTS), el cual se ha convertido en un material muy importante en el ámbito de las celdas solares hoy en día. Como se mencionó anteriormente la fase Cu_2SnS_3 presenta diferentes estructuras cristalinas como: tetragonal [26, 27], monoclinica [31] y cubica [21, 33]; tiene una conductividad eléctrica tipo-p que varía desde $0.5 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ hasta $100 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [21, 26, 28]. Presenta brechas de energía en el rango de 1.02 hasta 1.34 eV involucrando transiciones directas.

También se han sintetizado otras fases del sistema Cu-Sn-S, tales como: $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ [35], $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ [36], $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ [21], $\text{Cu}_2\text{SSn}_2\text{S}_5$ [23], sin embargo, estas fases no han trascendido debido a que las propiedades que presentan no han resultado atractivas para aplicaciones fotovoltaicas.

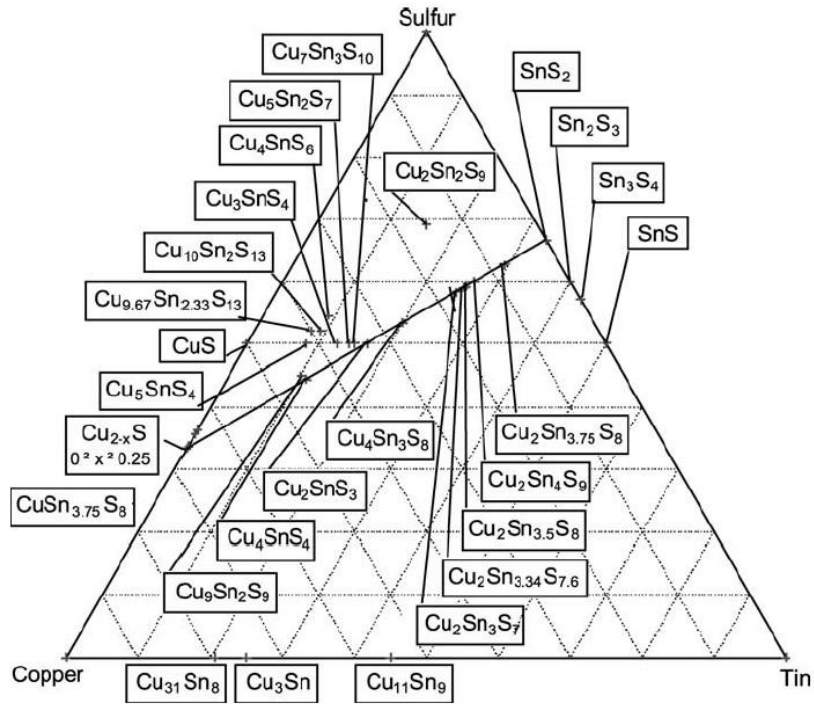


Figura 5. Resumen de fases conocidas del sistema Cu Sn S.

Como se mencionó anteriormente existe una gran cantidad de técnicas para la formación de películas delgadas de cobre-estaño-azufre (CTS), sin embargo, estas son costosas debido a que requieren tratamientos en altas temperaturas (superiores a 500 °C) además de elevados tiempos de depósito. Aprovechar las ventajas de la combinación de los métodos de depósito por baño químico y la evaporación térmica para preparar películas de CTS puede ser beneficioso, debido a que la evaporación de cobre como precursor metálico es un proceso simple, con excelente calidad de película, y que puede ser escalable para área grande, mientras que el depósito de las películas precursoras de SnS mediante baño químico es un método sencillo, de bajo costo y limpio.

Por lo anterior, en el presente proyecto se propone la formación y caracterización de películas delgadas de compuestos ternarios del tipo $Cu_xSn_yS_z$ utilizando las técnicas de baño químico y evaporación térmica. Las películas obtenidas podrán tener aplicaciones fotovoltaicas, como capas absorbidora en

el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos, o bien como capas precursoras para obtener compuestos cuaternarios de cobre-zinc-estaño-azufre (CZTS).

1.5 Hipótesis

Películas delgadas de calcogenuros de estaño/cobre se obtendrán con características diferentes, mediante la combinación de los métodos de depósito por baño químico y evaporación térmica. Al calentar estas bicapas a diferentes temperaturas y en una atmósfera de azufre, películas delgadas de diferentes fases de la composición ternaria $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$ se pueden obtener.

1.6 Objetivo General

Sintetizar y caracterizar películas delgadas de composición ternaria del sistema Cu-Sn-S por baño químico y evaporación térmica.

1.6.1 Objetivos Específicos

- Preparar películas delgadas de SnS con estructura cristalina ortorrómbica sobre sustratos de vidrio.
- Caracterizar las películas delgadas de SnS: morfología, estructural, propiedades ópticas y propiedades eléctricas.
- Evaporar sistemáticamente mono-capa de Cu sobre la película delgada precursora de SnS.
- Realizar tratamiento térmico/sulfurización a las películas delgadas de SnS/Cu.
- Caracterización de las películas delgadas de SnS/Cu mediante difracción de Rayos X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia UV-Vis y conductividad.

CAPÍTULO 2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN, MÉTODOS DE DEPÓSITO

En este capítulo se presenta información de varios métodos de depósito físicos y químicos actualmente utilizados en la preparación de películas delgadas semiconductoras, y los aspectos básicos de las técnicas de caracterización utilizadas en este proyecto para analizar las propiedades de las películas delgadas semiconductoras.

2.1 Métodos de depósito de películas delgadas

Una película delgada se define como un material de baja dimensión creado por condensación, uno a uno, de especies de materia atómica/molecular/iónica. Por otra parte, una película gruesa se define como un material de baja dimensión creada por el adelgazamiento de un material tridimensional o mediante el agrupamiento de grandes clúster/agregados/granos de especies atómicas/moleculares/iónicas [37].

Realmente no hay un límite definido para los rangos de espesores que indiquen el fin de una película delgada ni uno que indique la transición a una película gruesa. Los investigadores del área de películas delgadas generalmente trabajan en un rango de espesores que van desde unos cuantos angstroms, Å (10^{-10} m) llegando hasta algunas decenas de micras, μ (10^{-6} m) dependiendo de las aplicaciones que se investiguen. Para cubrir el amplio rango de los espesores involucrados en las películas delgadas en la investigación y aplicaciones tecnológicas, se puede definir una película delgada como una capa sólida la cual tiene un espesor desde unos pocos Å hasta cerca de 10 μ m. Debido a esto,

comúnmente se habla de una subdivisión adicional dentro de las categorías (i) ultra delgado con un rango en espesores de 5-10 nm (10^{-9} m), (ii) delgado con 10-100 nm y (iii) relativamente más gruesas cuyos espesores generalmente son mayores a 100 nm [38].

Actualmente, existe una gran variedad de métodos para el depósito de películas delgadas, los cuales se pueden dividir en métodos químicos y físicos. Algunos de estos son, depósito por baño químico [39,40], evaporación térmica [41,17], deposición química de vapor [10,4], depósito por pulverización catódica [18], y depósito por rocío pirolítico [42], entre muchas otras técnicas, algunas de las cuales son variaciones de las mencionadas.

Cualquier proceso de depósito de películas delgadas implica tres pasos principales [37]:

1. La síntesis o creación de las especies a depositar.
2. El transporte de estas especies al sustrato a través de un medio.
3. La condensación de la especie sobre el sustrato, ya sea directamente o a través de una reacción química y/o electroquímica, para formar un depósito sólido.

A continuación se explican varios métodos físicos y químicos de preparación de películas delgadas:

2.1.1 Depósito por baño químico (CBD)

La técnica de depósito por baño químico es un método utilizado para obtener películas delgadas sobre sustratos, los cuales generalmente son de vidrio o acero, y cuyas formas pueden ser planas o irregulares. Este proceso consiste básicamente en una reacción química llevada a cabo en una solución acuosa. El sustrato es sumergido en esta solución que a la vez es sometida a calentamiento constante durante un determinado tiempo. El equipo necesario para llevar a cabo el baño químico consta de un vaso de precipitado, una barra

de agitación, fuente de calor y sustratos, como se observa en la figura 6. Los parámetros principales a controlar en el proceso son: el pH de la solución, la concentración, el tiempo y temperatura del depósito. En altas temperaturas se tiene una precipitación acelerada de las sustancias sin que se forme película sobre el sustrato; a temperaturas más bajas se tiene un mejor control de las propiedades de las películas, como el espesor, el tamaño de grano, etc., pero el depósito es lento. Esta dependencia es diferente para cada material y se determinan experimentalmente las condiciones de depósito, para alcanzar los máximos espesores con buena calidad de películas.

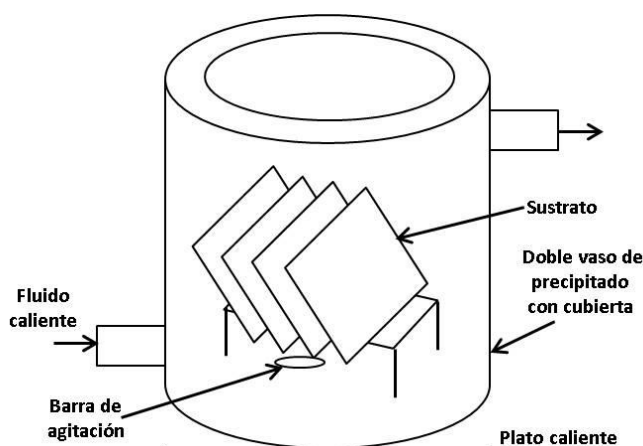


Figura 6. Representación esquemática de un equipo para baño químico.

Los compuestos que pueden ser depositados deben satisfacer 4 requerimientos generales [43]:

- El compuesto puede ser formado mediante precipitación simple.
- El compuesto debe ser relativamente insoluble en la solución a utilizar.
- El compuesto debe ser químicamente estable en la solución.
- La reacción debe llevarse a cabo relativamente despacio para evitar precipitación espontánea.

Los mecanismos del depósito químico se dividen en 4 diferentes tipos fundamentales:

- 1) Mecanismo simple ion-por-ion
- 2) Mecanismo de agrupación simple (hidróxido)
- 3) Mecanismo de descomposición del complejo ion-por-ion
- 4) Mecanismo de descomposición del complejo por agrupación

Los primeros dos mecanismos involucran la formación de aniones libres, mientras que los últimos dos se basan en el rompimiento de un enlace carbón-calcógeno y no involucran la formación de calcogenuros libres.

En la figura 7 se muestra el proceso de formación de películas de sulfuro de cadmio (CdS) mediante el mecanismo de crecimiento ion-por-ion. En la figura 7A, se puede observar como los iones de Cd^{2+} y S^{2-} difunden en el sustrato; en 7B, comienza la nucleación de los iones de Cd y S sobre el sustrato formando núcleos de CdS; en 7C, se lleva a cabo el crecimiento de los núcleos de CdS mediante la adsorción de más iones de Cd y S y la nucleación de nuevos cristales de CdS, y finalmente en 7D, continúa el crecimiento de cristales de CdS, que se adhieren uno a otro a través de fuerzas de Van der Waals.

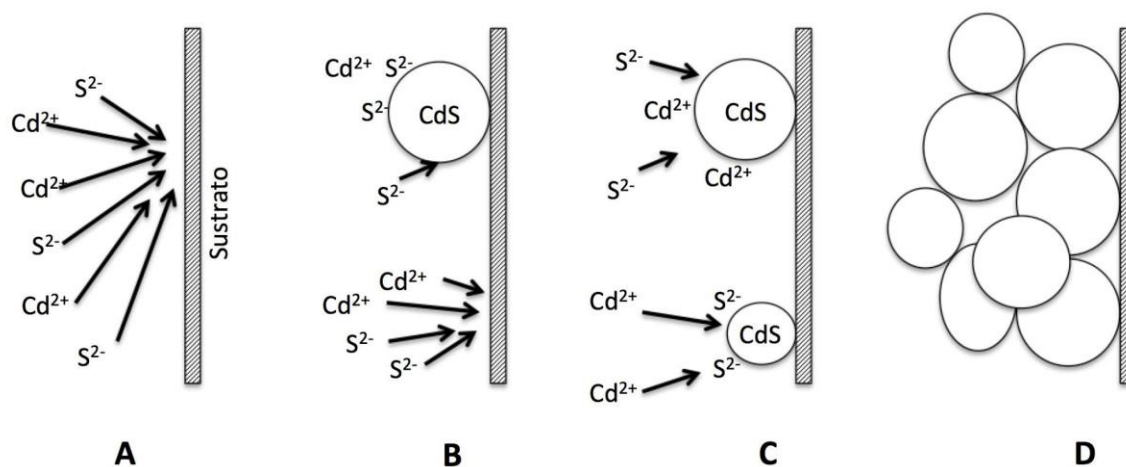


Figura 7. Diagrama esquemático del mecanismo de crecimiento de ion-por-ion.

El otro mecanismo para el crecimiento de las películas es el hidróxido, también llamado “mecanismo de agrupación simple (clúster)”. En este, el proceso se lleva a cabo mediante una reacción de sustitución en la fase sólida, con lo cual la nucleación es mucho más simple. En la figura 8 se muestra el diagrama esquemático del mecanismo de crecimiento por hidróxido (clúster) para la formación de películas delgadas de CdS.

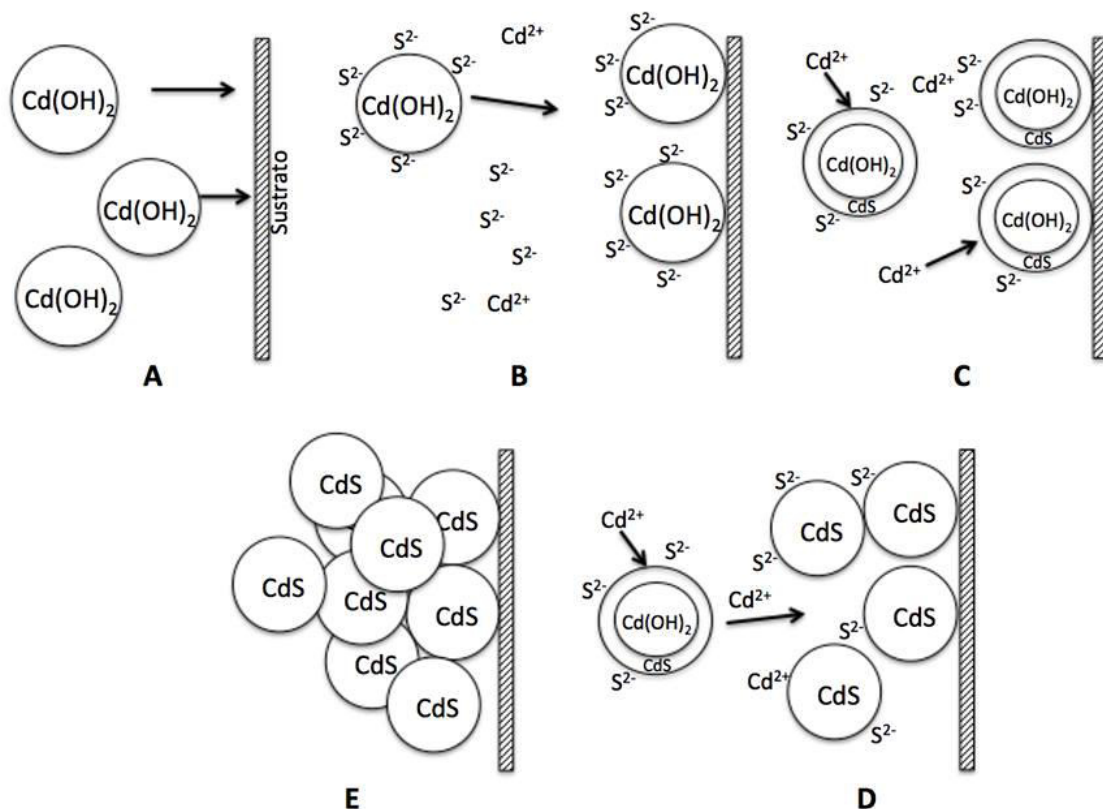


Figura 8. Diagrama esquemático del mecanismo de crecimiento por hidróxido (clúster).

En la figura 8A, se puede observar la difusión de partículas coloidales de hidróxido hacia el sustrato, donde estas se adhieren; en 8B, las partículas de hidróxido se adhieren al sustrato y reaccionan con los iones de S^{2-} ; en 8C, se observa el intercambio de los sulfuros por los hidróxidos, lo cual se lleva a cabo de afuera hacia dentro; en 8D, se observa que la reacción ocurre tanto en los coloides que están adheridos al sustrato como los que se encuentran dispersos

en la solución hasta que la mayoría del hidróxido es convertido en sulfuro; finalmente en 8E, las partículas de CdS se adhieren entre ellas para formar la película.

Finalmente, el último mecanismo es el de descomposición del complejo, el cual puede ser ion-por-ion o por agrupación. En la figura 9 se muestra el diagrama esquemático del mecanismo de crecimiento por descomposición del complejo.

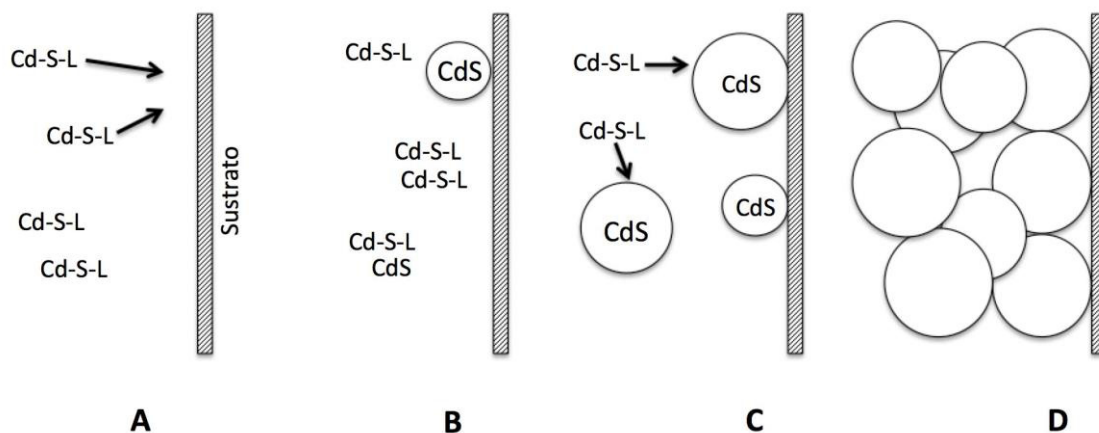


Figura 9. Diagrama esquemático del mecanismo de descomposición del complejo.

En la figura 9A y 9B los complejos (Cd-S-L , donde L es un ligando o parte de las especies que conforman el azufre) se descomponen en CdS en el sustrato; en 9C el núcleo del CdS crece mediante la adsorción y descomposición de más complejos y finalmente en 9D, se forman agregados de los cristales resultando en la formación de la película.

La calidad de las películas depende del mecanismo de depósito. Mediante el mecanismo de agrupación (clúster) se obtienen películas uniformes y con un tamaño de grano pequeño, esto debido a que los grupos (clúster) simplemente se adhieren al sustrato, por lo que no se espera un incremento en el tamaño de grano cuando aumenta el espesor de la película. Por otro lado en el mecanismo de ion-por-ion, las películas presentan un tamaño de grano mayor y con menor

uniformidad, esto debido a la formación de islas las cuales solo crecen en altura y no lateralmente, por lo que quedan espacios entre ellas.

Como ventajas de la técnica se tienen:

- Las películas pueden depositarse casi en cualquier superficie (Excepto sustratos que sean inestables en la solución o sustratos sucios).
- La forma del sustrato usualmente no importa, es posible utilizar formas de sustratos muy irregulares.
- Las temperaturas utilizadas son mucho más bajas que la de otros métodos como la evaporación al vacío o rocío pirolítico, no superando los 100 °C.
- El método es escalable (reproducible en áreas grandes).
- El proceso es de bajo costo debido a que no se requiere equipo sofisticado.
- Produce películas estables, adherentes, uniformes y con buena reproducibilidad.

Los parámetros controlables en el depósito químico son [44]:

- Tiempo: Su función radica en el control del espesor de las películas.
- Temperatura: Afecta la velocidad de reacción de la solución así como la adhesión de la película al sustrato.
- Naturaleza del sustrato: Parámetro importante debido a ciertas características de este mismo que pueden o no afectar el depósito de la película delgada. Entre estas características se encuentra rugosidad, limpieza, adhesión del material, entre otras.
- Reactivos en la solución: Naturaleza de la sal, tipo de agente complejante y el pH son parámetros importantes en la preparación de la solución.

2.1.2 Evaporación Térmica

La evaporación térmica es una técnica de depósito de la familia de tecnologías de depósito físico de vapor (physical vapor deposition, PVD). El proceso de depósito está basado en la transferencia controlable de átomos de una fuente caliente hasta un sustrato localizado a una distancia determinada, en donde la formación y crecimiento de la película se da atomísticamente. Los vapores se producen a partir de un material situado en una fuente que es calentado utilizando diversos métodos: mediante resistencia directa, corrientes de Foucault, haz de electrones, láser, o descarga de arco. El proceso se lleva a cabo en niveles de vacío generalmente entre 10^{-5} y 10^{-6} torr, todo esto para que los átomos del material evaporado no colisionen antes de llegar al sustrato [45].

En la figura 10, se muestran los componentes principales de los que consta un equipo de evaporación térmica.

- La cámara de vacío: Estas pueden ser en forma de campana, o de cajas rectangulares; dentro de estas se llevará a cabo el proceso de la evaporación térmica.
- Bomba de vacío: Su función principal es la de extraer el aire contenido dentro de la campana hasta llegar a presiones en un rango de 10^{-5} - 10^{-6} torr. Usualmente se utiliza una bomba de difusión, o turbo molecular acompañada de una bomba mecánica.
- Fuentes de evaporación: Estas son clasificadas de acuerdo al modo de calentamiento utilizado para convertir la carga sólida o líquida en vapor. Por lo tanto, se habla de resistencia, de arco, de inducción, haz de electrones y láser.
- Porta-sustratos: Pueden ser estáticos o con movimiento rotatorio para un depósito homogéneo.
- Monitores: Sirven para tener un control de la tasa de depósito, así como para conocer el espesor terminal de la capa que se obtiene.

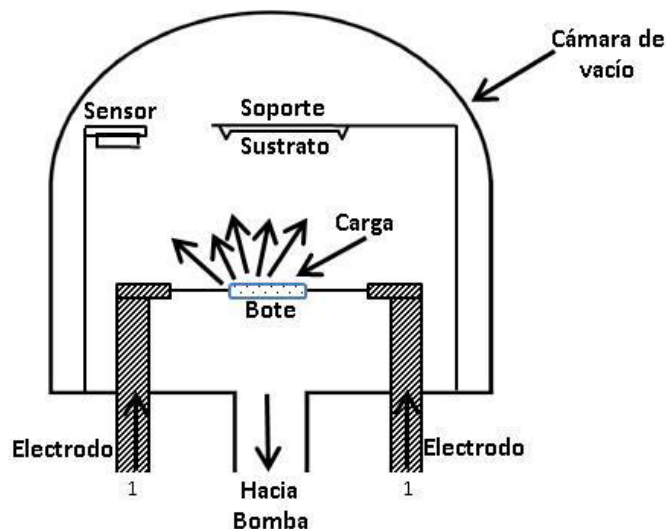


Figura 10. Representación esquemática de los componentes de una evaporadora térmica.

En la figura 11 Se muestran los diferentes tipos de resistencias (botes) que usualmente están hechos de metales como, tungsteno, molibdeno y tantalio, los cuales tienen elevados puntos de fusión. La resistencia de espiral de alambre es utilizada incorporando el material en pequeñas secciones de alambre que tras la fusión del material a evaporar este debe humedecer el filamento y sostenerse mediante tensión superficial. Por otra parte la resistencia de cesta es utilizada para pellets o chips de materiales dieléctricos los cuales subliman o no humedecen el alambre tras la fusión.

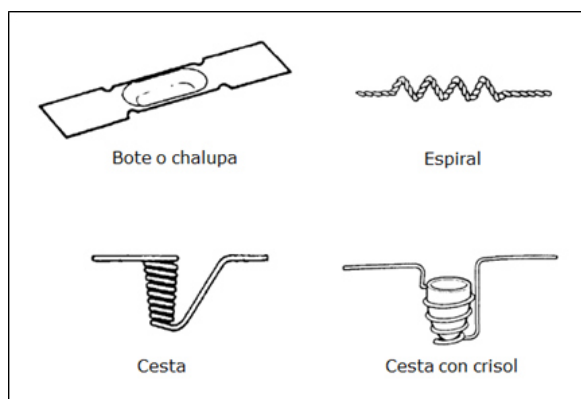


Figura 11. Geometrías de resistencias.

Como ventajas de la técnica se tiene [45,46]:

- Se puede depositar prácticamente cualquier metal o aleación.
- Depósitos de alta pureza, ya que se parte de elementos de alta pureza.
- Excelente unión del material evaporado con el sustrato.
- Proceso amigable con el medio ambiente, ya que es sencillo el monitoreo de los gases residuales dentro de la cámara de vacío.
- Excelente acabado superficial.
- Mediante el uso de máscaras, se puede definir el área de depósito.

2.1.3 Pulverización Catódica (Sputtering)

El depósito por pulverización catódica es una técnica ampliamente usada para el depósito de películas delgadas. La técnica está basada en el bombardeo de iones de un material de origen (blanco). El bombardeo de estos iones resulta en vapor debido puramente a procesos físicos. El enfoque más común para el crecimiento de películas delgadas mediante este método es utilizando un magnetrón como fuente en donde los iones positivos presentes en el plasma bombardean el objetivo, como se puede observar en la figura 12. El objetivo puede ser alimentado de diferentes maneras, que van desde corriente directa (CD) para objetivos conductivos, radio frecuencias (RF) para objetivos no conductivos hasta una variedad de formas diferentes de aplicar corriente o voltaje al objetivo [45].

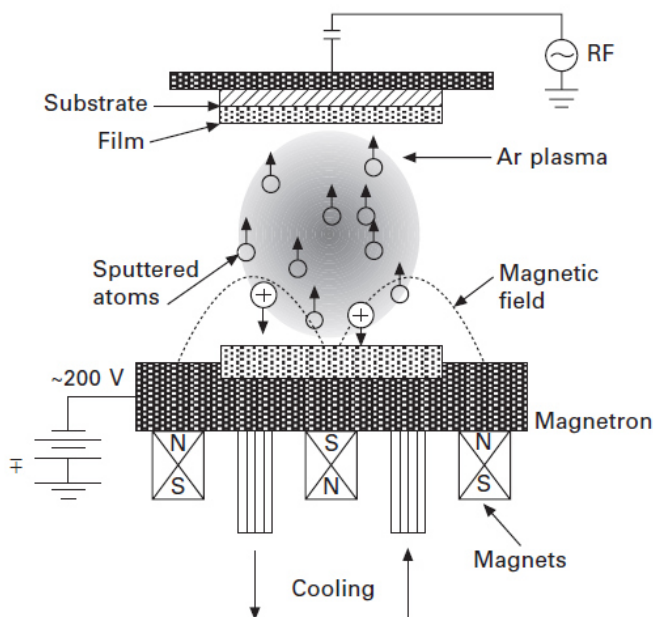


Figura 12. Representación esquemática de pulverización catódica por RF.

Algunos de los parámetros que se pueden ajustar son [47]:

- Geometría de la cámara
- Distancia y orientación del material de origen hasta el objetivo
- Magnetron
- Velocidad de flujo y presión de los iones incidentes
- Temperatura del sustrato y potencia

2.1.4 Deposición química de vapor (CVD)

Otro método utilizado para el depósito de películas delgadas es la deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés), en donde los precursores que se encuentran en estado gaseoso reaccionan, ya sea cuando se encuentran en fase gaseosa o en la interface sustrato-gas, produciendo una película delgada de composición diferente a la de los precursores utilizados. El material resultante generalmente se obtiene en forma de película delgada [45,47].

Algunos de los parámetros que se pueden variar son:

- Tipo de sustrato
- Temperatura de sustrato
- Composición de la mezcla de gases
- Presión total del gas

2.1.5 Recubrimiento por centrifugación (Spin Coating)

Un método de depósito de bajo costo es el recubrimiento por centrifugación, el cual utiliza una solución como base para preparar películas delgadas de materiales como polímeros, calcogenuros amorfos o cristalinos. Las películas son formadas mediante la centrifugación de una solución líquida en un sustrato plano con rotación como se puede observar en la figura 13. Los factores importantes de las películas formadas que se pueden controlar, como el espesor, dependen básicamente de la fuerza de rotación y la naturaleza de las soluciones empleadas.

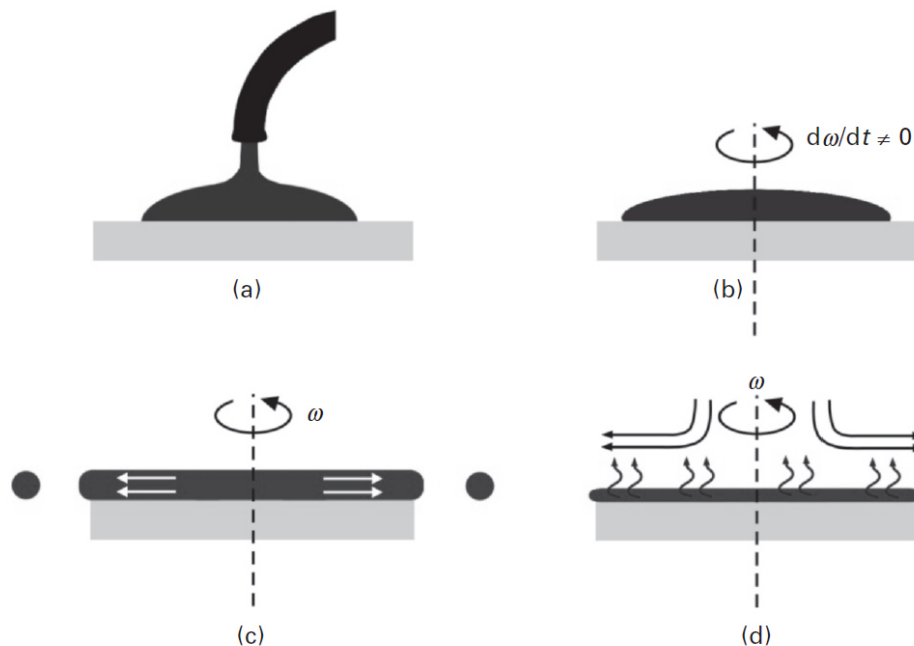


Figura 13. Representación esquemática del método de recubrimiento por centrifugación.

En la figura 13A, se observa como una solución de un material es vertida encima de un sustrato plano, en 13B y 13C, el sustrato se somete a rotación aplicando una fuerza centrífuga en la solución, lo cual hace que se extienda sobre la superficie; finalmente en 13D, se obtiene una película delgada sólida, formada debido a la evaporación del solvente mientras que el sustrato continua girando a una velocidad angular constante, ω [47].

2.1.6 Deposición atómica de capas (ALD)

Deposición atómica de capas es un método químico para el depósito de películas delgadas, basado en reacciones superficiales secuenciales, en donde dos o más precursores químicos en fase gaseosa, cada uno conteniendo diferentes elementos de los materiales a depositar, son introducidos sobre el sustrato por separado, uno a la vez. Cada precursor satura la superficie del sustrato formando una mono capa de material. Las temperaturas usualmente usadas en el proceso de depósito operan entre los 200 y 400 °C.

En la figura 14 se ilustra un ciclo completo en la formación del material Al_2O_3 , donde primeramente un pulso corto de AlCl_3 es introducido dentro del gas fluyente y una mono-capa de Al es formada en la superficie del sustrato. Después, cuando solamente fluye gas inerte, los excesos de AlCl_3 son removidos durante una purga corta. En el siguiente pulso se introduce H_2O , y este reacciona con la mono-capa de aluminio formando Al_2O_3 . Finalmente el ciclo es completado con una segunda purga para remover el exceso de H_2O y los productos residuales de la reacción [45].

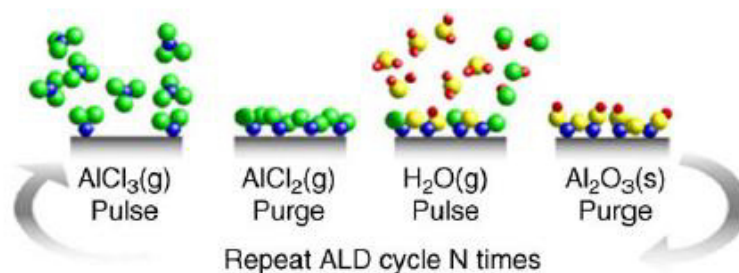


Figura 14. Ilustración esquemática de un ciclo de depósito por capas atómicas.

2.1.7 Rocío Pirolítico

La técnica de rocío pirolítico es un proceso para el depósito de películas delgadas mediante el rocío de una solución sobre una superficie caliente (sustrato), en donde los componentes reaccionan para formar un compuesto químico. Los reactivos químicos son seleccionados de tal forma que los productos que no son deseados se volatilicen a la temperatura de depósito. Los procesos de rocío pirolítico se pueden clasificar dependiendo su tipo de reacción [48]:

- Proceso A, las gotas permanecen en el sustrato hasta que el solvente se evapora, dejando solamente un sólido el cual puede reaccionar después en estado seco.
- Proceso B, el solvente se evapora antes de que la gota llegue al sustrato lo que ocasiona que incidan solamente sólidos a la superficie.
- Proceso C, el solvente se vaporiza mientras que la gota se acerca al sustrato; el sólido después se funde y se evapora, y el vapor difunde hacia el sustrato, lo que hace una reacción heterogénea.
- Proceso D, la reacción completa se lleva a cabo en el estado de vapor.

En la figura 15 se muestra una representación general del proceso de rocío pirolítico, el cual involucra 3 pasos [49]:

1. Atomización de la solución precursora
2. Transporte en forma de aerosol de la gota
3. Descomposición del precursor para iniciar el crecimiento de la película

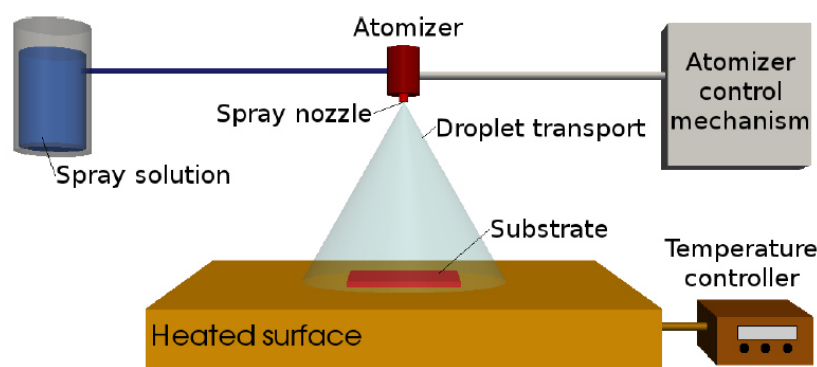


Figura 15. Representación esquemática del proceso de rocío pirolítico.

Algunos de los parámetros ajustables de la técnica de rocío pirolítico son [49,50]:

- Temperatura del sustrato: Este parámetro depende de la composición de la película a depositar. Por ejemplo para películas delgadas de ZnO se utilizan temperaturas de 430 – 610 °C.
- Tasa de flujo de la solución a la boquilla: Este parámetro controla la tasa de rocío y la cantidad de película depositada en el sustrato, tiene rangos entre 1 – 120 ml/h dependiendo del tipo de atomizador. La siguiente ecuación muestra las variables involucradas:

$$f = K \sqrt{\frac{P}{\mu\sigma}} \quad (2)$$

Dónde:

f = tasa de flujo de la solución.

K = constante de proporcionalidad.

μ = viscosidad.

P = presión del gas.

σ = tensión superficial.

- Tiempo de roció de la solución.
- Distancia de boquilla-sustrato.

2.1.8 Electro-depósito

La técnica de depósito electroquímico involucra la reducción de iones metálicos de soluciones acuosas, la cual es representada por la siguiente reacción:



Esta es una reacción de partículas cargadas en la interface entre el metal sólido y la solución líquida. Estos dos tipos de partículas cargadas, un ion metálico y un electrón, pueden cruzar la interface. Por lo tanto 4 diferentes áreas fundamentales involucran el proceso de depósito [51,52]:

- 1) La interfaz de electrodo-solución como el lugar del proceso de depósito.
- 2) Cinética y mecanismos del proceso de depósito
- 3) Procesos de nucleación y crecimiento del depósito
- 4) Propiedades y estructura del depósito

En la figura 16 se muestran los componentes principales de una celda electrolítica. La celda está compuesta por 2 electrodos metálicos (M1 y M2), agua con iones disueltos y 2 interfaces de solución-metal: M1-solución y M2-solución.

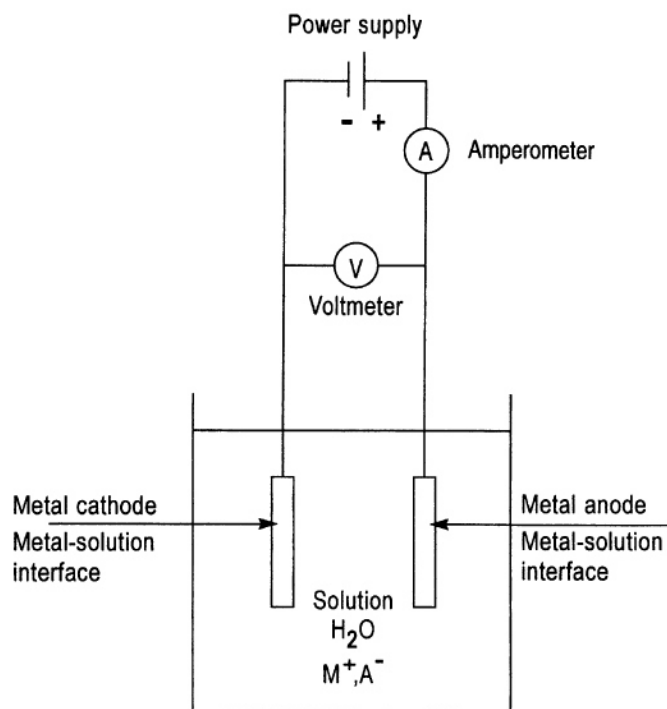


Figura 16. Celda electrolítica para el electro-depósito de un metal, M, en solución acuosa con sales metálicas.

Algunos de los parámetros que se pueden variar son:

- La composición del baño
- El pH
- Temperatura
- Densidad de corriente

2.1.9 Métodos Híbridos para depósito de películas

En este tipo de metodología, se combinan dos o más métodos de depósito para la fabricación de compuestos binarios, ternarios o cuaternarios, aprovechando las ventajas que ofrecen cada uno de estos métodos para la obtención de un material en particular. Un ejemplo de esta metodología es el depósito de una película de SnS mediante baño químico, con lo cual se obtiene una película homogénea y de buena calidad, para después agregar una capa de cobre mediante evaporación térmica, lo que permite un control preciso del

espesor a evaporar, además de una excelente calidad de depósito. Después, mediante un tratamiento térmico, se logra la difusión del cobre y su reacción con el SnS para la formación de compuestos ternarios. Aparte de utilizar las técnicas antes mencionadas para sintetizar compuestos, en ocasiones para la formación de ternarios o cuaternarios que contengan mayores cantidades de selenio o azufre, es necesario utilizar un tratamiento térmico llevado a cabo en atmósferas de estos elementos: selenio (selenización) o azufre (sulfurización).

2.2 Técnicas de caracterización utilizadas en películas delgadas

A continuación se presentan las técnicas de caracterización que se utilizarán para analizar las propiedades de las películas delgadas.

2.2.1 Perfilómetro Mecánico

El perfilómetro mecánico es usado para medir la rugosidad utilizando el movimiento vertical de una punta tipo aguja (stylus) mecánica sobre una muestra de interés como se puede observar en la figura 17. La fuerza aplicada con la aguja sobre la muestra puede ser ajustada para proteger (no rayar) la superficie del material. La resolución lateral dependerá del radio de la punta empleada, si la curvatura de la superficie de la muestra es mayor a la curvatura del radio de la punta no se tendrá una medición confiable. Las regiones de interés de la muestra se pueden localizar utilizando un microscopio o una cámara montada en el perfilómetro. Una de las ventajas es que no se ocupa preparar la muestra y los resultados se pueden obtener relativamente rápido (algunos segundos) [53].

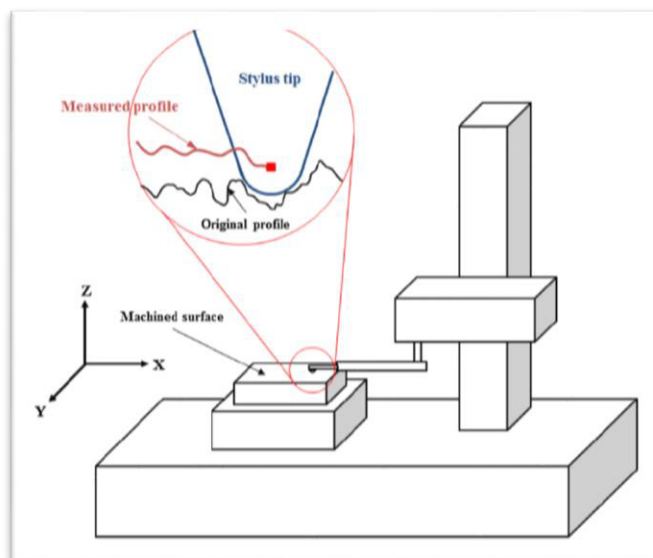


Figura 17. Medición de rugosidad y espesor de una muestra mediante un perfilómetro de contacto.

Para la medición del espesor de las películas, se utilizó un perfilómetro modelo Alpha Step D-100 de Tencor Instruments (mostrado en la figura 18). El equipo se calibró utilizando un estándar con un espesor de 9423 \AA ; el porcentaje de error del equipo es del 10 % para espesores mayores a $0.1 \text{ }\mu\text{m}$. Para determinar el espesor de una película delgada depositada sobre sustrato de vidrio, se remueve una parte de la película (rayando con otro vidrio), para crear un “escalón” entre el sustrato (vidrio) y la superficie de la película. La punta del perfilómetro se sitúa cercana a esta zona del escalón, cuya longitud (anchura) es mucho mayor que el diámetro de la punta, la cual durante la medición hace un recorrido en una longitud perpendicular al rayado. La forma de la señal obtenida es un “escalón” correspondiente a la diferencia de las distancias entre la superficie de la película y el sustrato, es decir, el espesor.

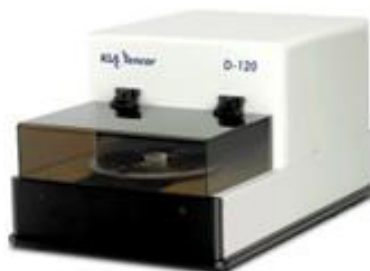


Figura 18. Perfilómetro Alpha-Step D-100

2.2.2 Difracción de Rayos-X (XRD)

Es una técnica no destructiva la cual es utilizada para identificar las fases cristalinas presentes en el material, así mismo, para medir las propiedades estructurales tales como el tamaño de grano, composición de la fase, tipo de estructura cristalina, entre otros. Se pueden estudiar materiales de cualquier elemento, sin embargo la técnica de XRD es más sensible a elementos con un número atómico (Z) mayor.

El principio físico se basa en un haz colimado de rayos X el cual incide sobre una muestra y se difracta por las fases cristalinas en la muestra de acuerdo a la ley de Bragg [53]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

Donde n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud de onda incidente, d es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra. En la figura 19 se muestra los parámetros de la ley de Bragg.

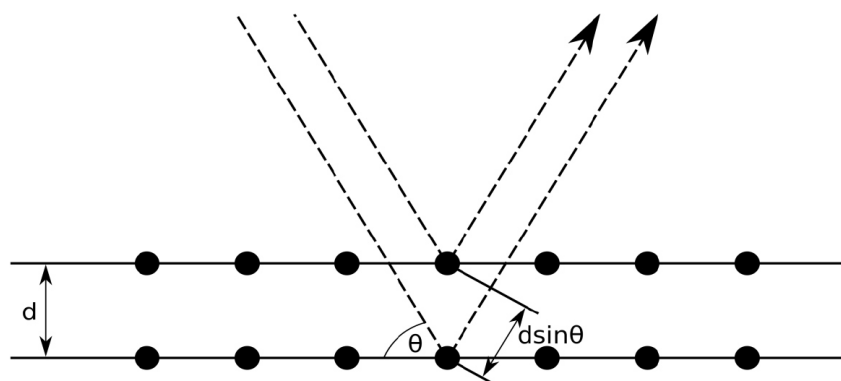


Figura 19. Representación esquemática del fundamento de la difracción de rayos X.

Se detectarán solo las difracciones correspondientes a los planos cristalinos que se encuentren paralelos a la superficie de la muestra cuyo espacio interplanar cumpla con la condición de Bragg para ese ángulo θ . Para la identificación de materiales, se compara el espectro de difracción obtenido con el estándar Powder Diffraction File (PDF) o Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) [53,54].

Las propiedades estructurales de las películas desarrolladas en este trabajo fueron analizadas en un Difractómetro de Rayos X, D8 Advance, con radiación Cu-K α ($\lambda = 0.154\text{nm}$) en el rango 2θ entre 10° - 70° empleando un paso de 0.016° .

2.2.3 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), también conocida como ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) es una técnica espectroscópica cualitativa y cuantitativa que permite determinar el tipo y composición química de los elementos superficiales presentes en la muestra. Esta técnica está basada en el efecto fotoeléctrico, y se basa en irradiar la muestra con rayos-X (usualmente MgK α o AlK α) y analizar la energía de los electrones emitidos. El espectro es único para cada elemento y es representado mediante la cantidad de electrones detectados contra su energía cinética. Los componentes principales de un equipo de XPS, en general son: una

fuelle de rayos-X, un analizador de energías, un cañón de iones, un monocromador y una cámara de vacío como se puede observar en la figura 20.

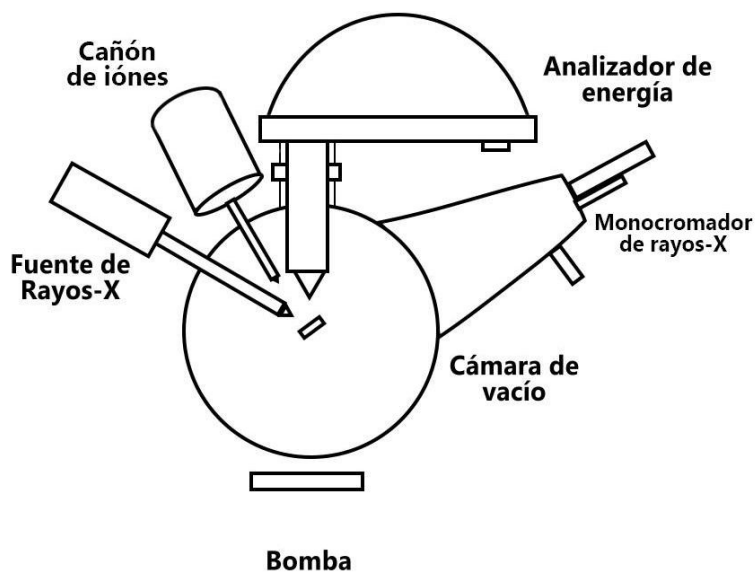


Figura 20. Diagrama esquemático de un equipo de XPS.

Cada átomo de la superficie de la muestra tiene sus electrones cercanos al núcleo con una energía de enlace característica que es conceptual, no estrictamente igual a la energía de ionización de ese electrón. Cuando un haz de rayos-X incide sobre la superficie de la muestra, la energía del fotón de rayos-X es absorbida completamente por los electrones cercanos al núcleo del átomo. Si la energía del fotón $h\nu$, es lo suficientemente grande, el electrón cercano al núcleo será expulsado del átomo y saldrá fuera de la superficie (figura 21).

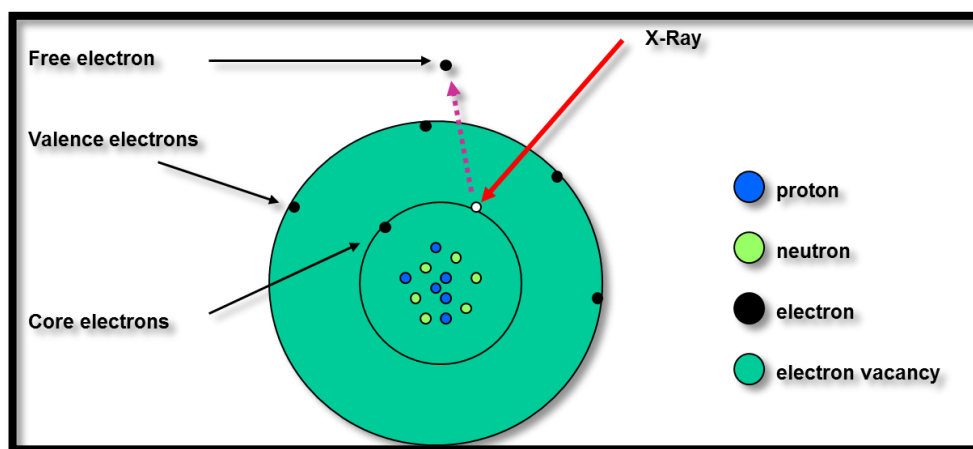


Figura 21. Representación esquemática del efecto fotoeléctrico.

El electrón emitido con una energía cinética, E_k , se conoce como fotoelectrón. La energía de enlace del electrón del núcleo es dada por la relación de Einstein:

$$h\nu = E_b + E_k + \emptyset \quad (5)$$

$$E_b = h\nu - E_k - \emptyset \quad (6)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón del rayo-X, el cual es un valor conocido, sabiendo el tipo de radiación empleada; E_k es la energía cinética del fotoelectrón, el cual puede ser medido por el analizador de energía, y \emptyset es la función de trabajo inducida por el analizador, la cual oscila en valores entre 4-5 eV. Debido a que la función de trabajo, \emptyset , puede ser compensada artificialmente, esta es eliminada dando una energía de enlace [55]:

$$E_b = h\nu - E_k \quad (7)$$

En la caracterización de las películas desarrolladas en este proyecto se utilizó un equipo de XPS marca Thermo Scientific, modelo K-Alpha para determinar los elementos componentes de las muestras, así como sus estados de oxidación, tanto de la primera como de la segunda parte de la

experimentación. El equipo cuenta con una fuente de rayos-X con ánodo de aluminio ($\text{Al-K}\alpha$) con una energía, $h\nu= 1486.68 \text{ eV}$ y un cañón de iones de argón para realizar decapado de las muestras, y hacer los análisis de profundidad (depth profile). Se realizaron mediciones en todo el rango de energía (surveys) para determinar la composición general, además de estudios de profundidad para las muestras de composición ternaria.

2.2.4 Caracterización Eléctrica

Para realizar la caracterización eléctrica de las muestras, se utiliza la medición de la fotorrespuesta del material tanto en oscuridad como en presencia de luz, esto para determinar si el material presenta foto-sensibilidad. La conductividad relaciona la habilidad del material para conducir la electricidad, en semiconductores está determinada por el número de portadores de carga disponibles (electrones o huecos) y la movilidad de estos mismos. Existen factores que afectan la conductividad en los semiconductores, tales como la temperatura: al incrementarse también se incrementa el valor de la conductividad debido a que se genera un mayor número de portadores de carga. En cristales, el tipo y la orientación de este afecta la conductividad debido a que la estructura electrónica está relacionada a la estructura cristalina. El tamaño de los cristales (granos) en materiales poli-cristalinos también afecta la conductividad debido a que afecta dispersando a los portadores de carga.

Otra caracterización eléctrica es el efecto hall, el cual es utilizado para determinar la concentración y el tipo de portadores de carga (electrones, huecos) en semiconductores. En general el método es utilizado en conjunto con mediciones de conductividad para también determinar la movilidad de los portadores de carga. Una relativa simple instrumentación, fácil interpretación y amplio rango de medición son tres ventajas del método Hall. Con respecto a la instrumentación, los únicos elementos necesarios son una fuente de corriente, multímetro y un magneto. En la figura 22 se pueden observar las 6 geometrías más populares utilizadas para mediciones de efecto Hall; diferentes factores

como la dimensión de la muestra, precisión de medición, entre otros deben de ser tomados en cuenta al momento de elegir cual utilizar [54].

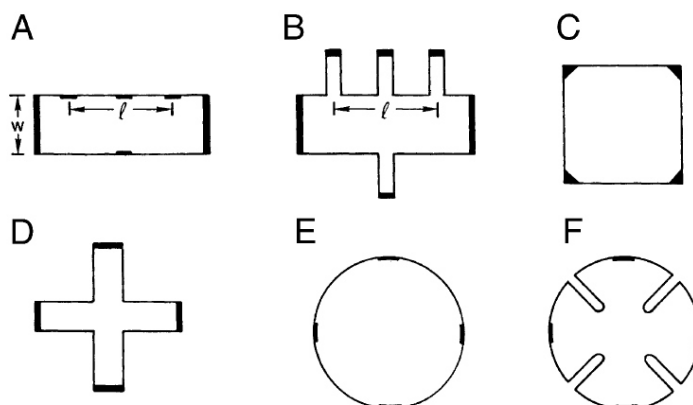


Figura 22. Muestras/patrones comúnmente utilizados para mediciones de resistividad y de efecto Hall: (A) barra Hall, (B) barra Hall con contactos, (C) cuadrado, (D) cruz Griega, (E) círculo, (F) trébol.

Dentro de las caracterizaciones eléctricas se encuentra también el experimento de punta caliente (hot probe) el cual es un método simple pero muy utilizado para determinar si es semiconductor tipo-n o tipo-p, empleando solamente una punta caliente y un multímetro común. El experimento se realiza poniendo en contacto un par de puntas, una caliente y una fría a la superficie del semiconductor; después, estas puntas se conectan a un multímetro: la punta caliente se conecta a la terminal positiva y la punta fría se conecta a la terminal negativa. Al realizar esto sobre un semiconductor tipo-n, se observará una lectura de voltaje positivo (figura 23), mientras que para un semiconductor tipo-p se obtendrá una lectura de voltaje negativo.

El fundamento de este experimento es que los portadores mayoritarios de carga excitados térmicamente son trasladados dentro del semiconductor desde la punta caliente hasta la punta fría (figura 23) para un material tipo-n. Este mecanismo de traslado dentro del semiconductor es de difusión debido a que el material está constantemente dopado por el calentamiento de la punta caliente.

Este traslado de portadores de carga mayoritarios define el signo de la corriente medida en el multímetro. Por lo tanto, la zona alrededor de la punta caliente se carga con portadores de carga minoritarios y la zona de punta fría permanece neutral [56].

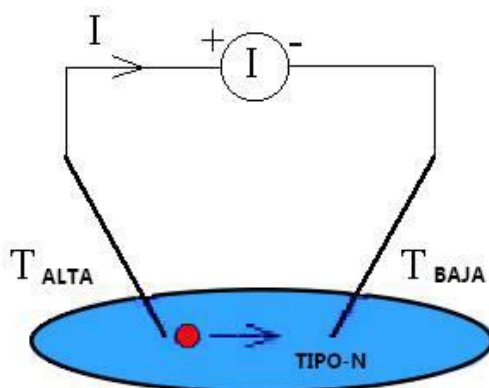


Figura 23. Representación de la medición de punta caliente en un semiconductor tipo-n.

En este proyecto, las propiedades eléctricas de las películas fueron determinadas en un picoamperímetro/fuente de voltaje marca KEITHLEY, modelo 6487, conectado a una computadora para la adquisición de datos de manera automática. Para esto se pintaron 2 electrodos de plata con dimensiones aproximadas de 5 mm x 5 mm y con 5 mm de separación entre ellos, sobre la superficie de las películas. Para comprobar que los electrodos pintados presentan una formación de contacto óhmico, se elaboró un barrido de voltaje registrando la corriente generada, después se graficó la corriente (I) contra el voltaje (V), obteniéndose líneas rectas para todas las muestras analizadas, cumpliendo con la ley de Ohm, por lo tanto se tiene una formación de contacto óhmico. La fotoconductividad se midió colocando las películas dentro de una caja de pruebas que cuenta con un hueco en la parte superior donde se coloca una lámpara de halógeno de 75 W. Con los electrodos conectados al equipo de

medición (figura 24) se aplicó un diferencial de potencial (voltaje) constante a través de los electrodos, con intervalos de medición de 0.5 s para un tiempo total de 60 segundos: los primero 20 s de medición fueron en la oscuridad, los siguientes 20 s bajo iluminación y los últimos 20 s en oscuridad nuevamente para observar el comportamiento de la corriente.



Figura 24. Sistema utilizado para la medición de la foto-respuesta; picoamperímetro (mod.6487), computadora y lámpara.

El equipo da como resultado gráficas de corriente contra tiempo las cuales nos sirven para determinar la conductividad de las películas delgadas. Para esto se parte de la ley de ohm, la cual esta descrita como:

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{L}{A} \quad (8)$$

Donde:

R es la resistencia (Ω) del material, V es el voltaje (V) aplicado, I es la corriente (A) que circula a través del material, ρ es la resistividad del material ($\Omega \cdot \text{cm}$), L es la distancia (cm) entre los electrodos y A es el área transversal (cm^2) por la cual circula la corriente. En el caso de las películas delgadas, se considera esta área como el ancho del electrodo por el espesor de la película.

Despejando ρ

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad (9)$$

Sustituyendo R se tiene la resistividad del material

$$\rho = \frac{VA}{IL} (\Omega cm) \quad (10)$$

El inverso de la resistividad es la conductividad

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{IL}{VA} (\Omega cm)^{-1} \quad (11)$$

A continuación, en la figura 25 se describe los parámetros utilizados para la medición de la conductividad de nuestras películas delgadas:

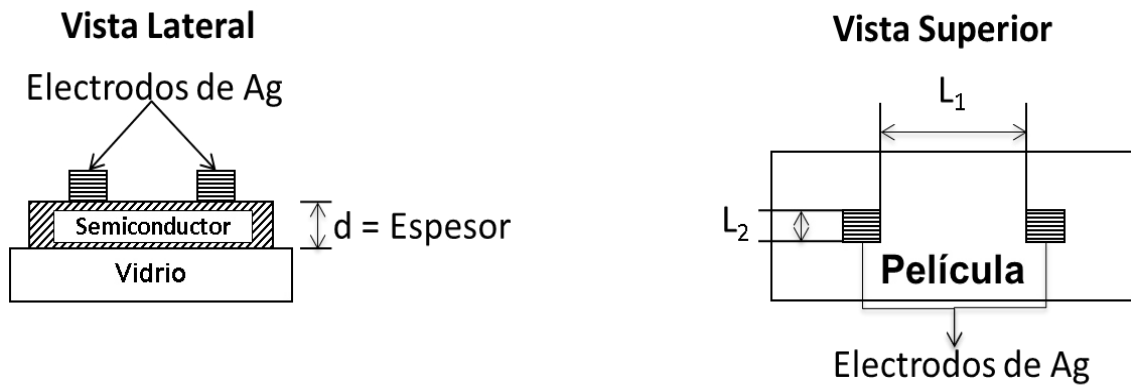


Figura 25. Representación esquemática de la medición de conductividad en las películas semiconductoras.

$$\sigma = \frac{IL_1}{VL_2d} (\Omega cm)^{-1} \quad (12)$$

Dónde:

I = Corriente medida por el equipo

V = Voltaje aplicado por el equipo (V)

L_1 = Distancia entre electrodos (cm)

L_2 = Longitud del electrodo (cm)

d = Espesor de la película (cm)

2.2.5 Caracterización Óptica: Espectrofotometría (UV-Vis-NIR)

Esta técnica de caracterización se basa en la medición de la atenuación de un haz de luz después de que atraviesa una muestra de cierto espesor, o después de la reflexión de la superficie de una muestra. Se utilizan los términos absorción, transmitancia y reflectancia en el ultravioleta (UV), visible, y el infrarrojo cercano (NIR) de las regiones espectrales. Las mediciones pueden ser utilizando una longitud de onda específica o bien utilizar un rango de longitudes de onda, el cual usualmente está entre 200-3100 nm, dependiendo de la capacidad del equipo disponible (espectrofotómetro). En la tabla 1 se muestran las longitudes de onda, energías y tipos de excitación para diversas regiones espectrales:

Tabla 1. Longitudes de onda aproximada, Energías, y Tipos de excitación para regiones espectrales selectas.

Región Espectral	Rango de Longitud de onda (nm)	Rango de Energía (cm^{-1})	Rango de Energía (eV)	Tipos de Excitación
Vacío-UV	10-180	1×10^6 -55,600	124-6.89	Electrónica
UV	200-400	50,000-25,000	6.89-310	Electrónica
Visible	400-750	25,000-13,300	3.10-1.65	Electrónica
IR cercano	750-2500	13,300-4000	1.65-0.496	Electrónica, vibraciones armónicas
IR	2500-25,000	4000-400	0.496-0.0496	Vibraciones, fonones

El espectrofotómetro mide la atenuación de la luz al pasar a través de una muestra o si es reflejada, esta atenuación puede resultar de la reflexión, absorción, dispersión o interferencia. No es importante la causa de esta atenuación, lo que interesa mayormente es la transmitancia y reflectancia resultantes. Las mediciones experimentales utilizan la siguiente ecuación que está en términos de transmitancia T [54]:

$$T = P/P_0 \quad (13)$$

Donde

P = Potencia radiante después de que pasa a través de la muestra

P_0 = Es la potencia radiante inicial

Las propiedades ópticas: transmitancia ($T\%$) y reflectancia ($R\%$), de las películas de la primera parte de la experimentación (SnS:Cu), fueron analizadas utilizando un espectrofotómetro marca Shimadzu, modelo UV-1800 (UV-Vis) en un rango de longitud de onda de 1100 a 300 nm. Como referencia para la medición de la transmitancia se usó un sustrato limpio (vidrio), mientras que para la reflectancia se utilizó un espejo.

Para la medición de las películas delgadas correspondientes a la segunda parte de la experimentación, en donde se emplearon tratamientos térmicos en presencia de azufre (sulfurización), se utilizó un espectrofotómetro marca Agilent Technologies, modelo Cary 5000 (UV-Vis-NIR), en el rango de 2500 a 300 nm. Como referencia para la medición de la transmitancia se utilizó un sustrato limpio, mientras que para la reflectancia se utilizó un blanco.

Para el cálculo del coeficiente de absorción de las películas se trabajó con el método de múltiples reflexiones, el cual ocurre cuando se incide un haz de luz sobre su superficie. Dentro del material, el haz de luz sigue trayectorias internas, ocasionadas por las reflexiones en las fronteras (película-aire y película-sustrato), creando así múltiples reflexiones. La transmitancia es la suma de todas las reflexiones del material y se obtiene la ecuación:

$$T = \frac{I_o(1 - R)^2 \exp^{-\alpha d}}{1 - R^2 \exp^{-2\alpha d}} \quad (14)$$

Dónde:

T = Transmitancia

R = Reflectancia

α = Coeficiente de absorción (cm)⁻¹

d = Espesor de muestra (cm)

I_o = luz incidente (max = 1)

De la ecuación anterior se puede despejar α , dejando el coeficiente de absorción expresado en función de la transmitancia, reflectancia, y espesor, los cuales son parámetros que podemos determinar experimentalmente:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{\sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2} + (1-R)^2}{2T} \right] \quad (15)$$

La brecha de energía del material (E_g), se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (16)$$

En donde $h\nu$ es la energía del fotón, α es el coeficiente de absorción, A es un constante y m toma diferentes valores dependiendo de la transición, “2” para transición directa permitida, “2/3” para transición directa prohibida, “1/2” para transición indirecta permitida y “1/3” para transición indirecta prohibida. Así la gráfica nos proporciona el valor de la banda prohibida en la intercepción de la parte lineal de la curva con el eje x.

2.2.6 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés), es un instrumento utilizado para observar y analizar la microestructura superficial de muestras orgánicas e inorgánicas en escala que va desde unos cuantos nanómetros hasta centenas de micrómetros, utilizando un rayo enfocado de electrones. El fundamento físico de la técnica es la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra, esto produce varias señales las cuales

pueden ser recolectadas y analizadas con la aplicación de detectores apropiados. Los tipos de señales producidas (como se puede observar en la figura 26) incluyen: electrones secundarios, electrones retro dispersados, rayos X característicos y otros fotones de diversas energías. Estas señales sirven para conocer características de la muestra a analizar tales como su morfología, composición, cristalografía etc. [57,58].

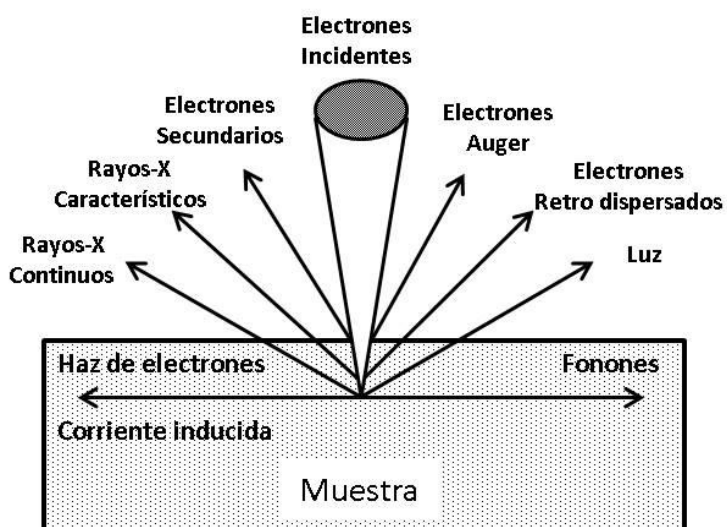


Figura 26. Representación esquemática de las señales generadas en el SEM cuando el haz de electrones interactúa con la muestra.

En la figura 27, se muestran los componentes principales que integran un SEM: La columna de electrones, compuesta de un cañón de electrones, sistema de lentes de deflexión y detectores de electrones.

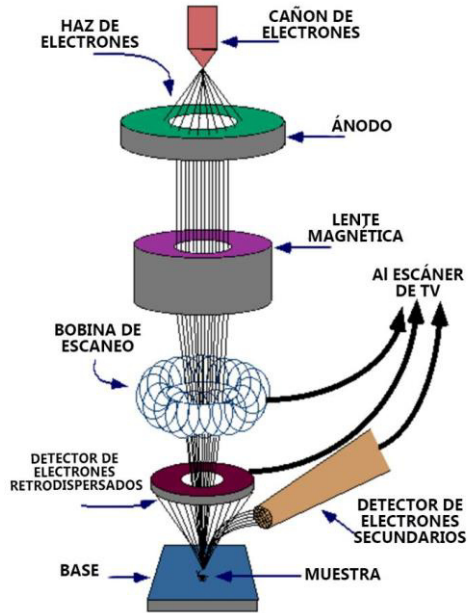


Figura 27. Representación esquemática de un SEM

Para el análisis de la morfología se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca FEI, NOVA nano SEM 200. Las muestras fueron analizadas con magnificaciones de 10,000 (10 kx) y 100,000 (100 kx) con una distancia de trabajo no mayor a 5.5 mm.

CAPÍTULO 3 EFECTO DE DIFUSIÓN DE COBRE SOBRE PELÍCULAS DELGADAS DE SnS.

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para el depósito sistemático de cobre sobre películas delgadas de SnS, así como la caracterización y los resultados obtenidos.

3.1 Introducción

Las películas delgadas de $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z$ fueron preparadas a partir del calentamiento de multicapas precursoras de SnS/Cu, en donde el sulfuro de estaño (SnS) fue obtenido mediante la técnica de depósito por baño químico, mientras que el cobre (Cu) se depositó mediante la técnica de evaporación térmica.

Para la obtención de los compuestos ternarios, se plantearon dos metodologías distintas: la primera de ellas presentada en este capítulo integra la preparación de películas de SnS mediante baño químico para sobre estas incorporar capas de cobre mediante evaporación térmica; finalmente se aplican tratamientos térmicos (en vacío) para promover la reacción entre las capas depositadas. En la segunda metodología presentada en el capítulo 4, las capas de SnS/Cu se obtuvieron de igual manera que en la anterior, pero ahora la reacción entre las capas precursoras (SnS/Cu) se promovieron mediante tratamientos térmicos en atmósfera de azufre (sulfurización), con la finalidad de aumentar el contenido de azufre en la muestra y favorecer la estequiometría de los compuestos formados.

En la figura 28, se muestra de manera esquemática, la metodología general utilizada en el depósito sistemático de cobre sobre películas delgadas de SnS:



Figura 28. Metodología utilizada para el depósito sistemático

Para el depósito de las películas de SnS, se utilizaron sustratos de vidrio marca Fisher Scientific (tipo porta-objetos), con dimensiones de 75 x 25 x 1 mm. La limpieza de los sustratos es muy importante para obtener películas delgadas de buena calidad mediante la técnica de baño químico, ya que, si el sustrato tiene impurezas (suciedad) como residuos de polvo, aceite, jabón, etc., el proceso de crecimiento no será adecuado. Por ello, los sustratos empleados fueron sometidos a un proceso de limpieza que consta de un periodo de 24 h en solución crómica (dicromato de potasio y ácido sulfúrico). Después, los sustratos fueron enjuagados con suficiente agua, con la finalidad de remover cualquier residuo de la solución; posteriormente, se utilizó agua destilada para enjuagarlos y secarlos con aire caliente. Una vez realizado este procedimiento, los sustratos fueron introducidos en la solución del baño químico.

3.1.1 Depósito químico de películas de sulfuro de estaño, SnS

Para el depósito de las películas delgadas de SnS con estructura cristalina ortorrómbica, se siguió el procedimiento reportado en [8], en el cual se pesó 1 g de cloruro de estaño di-hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98.5%, Fermont) en un vaso de precipitado de 100 ml, después se prosiguió con la adición de 5 ml de Acetona (CH_3COCH_3 , 99.8%, Fermont) agitando vigorosamente hasta disolver la sal; una vez que se disolvió completamente, (se observó en la solución un tono transparente) se agregaron de manera secuencial y con agitación constante: 12

ml de trietanolamina (TEA, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, 99.8%, J.T. Baker) 3.7 M, 65 ml de agua destilada, 8 ml de tioacetamida (TA, CH_3CSNH_2 , 99.7%, Fisher) 1 M y finalmente 10 ml de hidróxido de amonio (NH_3 (aq), 30%, J.T. Baker) 4 M, para alcanzar un volumen total de 100 ml. Después de la preparación de la solución, los sustratos limpios se colocaron verticalmente en un vaso de precipitado de 100 ml, en el cual se vertió la solución de SnS previamente preparada. El contenedor con los sustratos se llevó a un baño de recirculación marca VWR y se mantuvo a temperatura constante de 40 °C durante ocho horas y media. En la figura 29 se muestra el vaso de precipitado al finalizar el depósito de SnS por baño químico.



Figura 29. Vaso de precipitado con películas de SnS

Concluido el tiempo de depósito se sacaron las películas del baño de recirculación y se lavaron con agua destilada para remover el exceso de precipitado, después, se secaron utilizando aire caliente. En los sustratos de vidrio se observó que solamente se obtuvo el depósito de película de buena calidad y homogénea en uno de los lados, mientras que en el otro solamente se tenían residuos y película no homogénea, esto debido a la naturaleza de la técnica empleada. El lado no homogéneo de la película fue removido frotando con hisopos de algodón humedecidos en ácido clorhídrico (HCl) diluido, para después enjuagarse nuevamente con agua destilada. Las películas formadas mostraron un acabado superficial liso de tono café-rojizo. El espesor de las

películas de SnS depositadas, se obtuvo mediante mediciones en un perfilómetro marca KLA Tencor D-100, mostrando espesores cercanos a 350 nm.

3.1.2 Evaporación térmica de Cu

Las películas previamente preparadas de SnS fueron introducidas en un sistema de evaporación térmica marca Intercovamex modelo TE12P, junto con un sustrato limpio como referencia. Se utilizó alambre de Cu con una pureza de 99.9999 % (PURATRONIC). Se utilizó una presión de trabajo cercana a 2.7×10^{-4} Torr, una corriente de 175 A y un voltaje de 1.3 V. Se hicieron depósitos variando el espesor de la capa de Cu en: 5, 10, 20 y 40 nm, todos ellos sobre películas de SnS (350 nm). El espesor fue monitoreado en el equipo utilizando el sensor de espesor (cristal de cuarzo) incluido en el sistema. Posteriormente, se utilizó el perfilómetro KLA Tencor D-100 para verificar el espesor las capas de Cu evaporadas, empleando el sustrato de referencia (sin SnS) colocado en cada una de las evaporaciones.

3.1.3 Tratamiento Térmico de las Películas Delgadas

Las películas de SnS con las capas de Cu evaporadas, fueron colocadas dentro de un horno (T-M, V/IG-803-14) de alto vacío a una temperatura de 400 °C durante 1 h con un vacío alrededor de 5.2×10^{-3} Torr, esto con el fin de promover la difusión del cobre en la película de SnS, e investigar la formación de posibles compuestos.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las películas de SnS con las capas evaporadas de Cu sometidas a un tratamiento térmico en vacío (10^{-3} Torr), a una temperatura de 400 °C durante 1 h.

3.2 Caracterización de las Películas Delgadas

3.2.1 Difracción de Rayos X

En la figura 30 se muestra el patrón de difracción de rayos X de las muestras de SnS con las capas evaporadas de Cu con espesores de 5, 10, 20 y 40 nm, sometidas a un tratamiento térmico en vacío (10^{-3} Torr), a una temperatura de 400 °C durante 1 h. Se puede observar que los difractogramas para las muestras con espesores de 5, 10 y 20 nm de cobre son muy semejantes, presentando picos bien definidos en $2\theta = 30.4^\circ$, 31.5° y 31.9° ; adicionalmente, se observa la formación de un par de picos de menor intensidad en las posiciones $2\theta = 27.4^\circ$ y 31.9° . Todos estos, coinciden con los planos cristalográficos: (021), (101), (111), (040) y (131), respectivamente, del mineral *herzenbergita* (PDF#39-0354), que corresponden al sulfuro de estaño (SnS) ortorrómbico. No se observan picos adicionales a este mineral (SnS) que indiquen la presencia de alguna otra fase. Se puede observar que en el patrón de la muestra con 5 nm de cobre se da un traslape por la contribución de los picos en $2\theta = 31.5^\circ$ y 31.9° dando como resultado un pico ancho, mientras que en los difractogramas de 10 y 20 nm el traslape por la contribución de los picos es menor. Esto puede ser debido a que los parámetros en la adquisición del espectro de XRD no fueron los óptimos; sin embargo, se ha reportado que al incrementar la cantidad de Cu en películas de SnS, se tiene una optimización en la cristalinidad [41].

En el difractograma mencionado anteriormente correspondiente a la muestra con 40 nm de cobre, se pueden observar picos adicionales que no pertenecen a la *Herzenbergita* (SnS ortorrómbico), implicando la presencia de una segunda fase aunada a la fase principal de SnS. Estos picos de difracción se observan en las posiciones $2\theta = 37.7^\circ$, 41.7° , 43.4° , y coinciden con los planos cristalográficos: (100), (002) y (101) que corresponden a la fase Cu_3Sn (PDF#03-1010) [59]. Esto indica que, debido al alto contenido de cobre presente en las películas de SnS, este comienza a reaccionar para formar esta nueva fase [60].

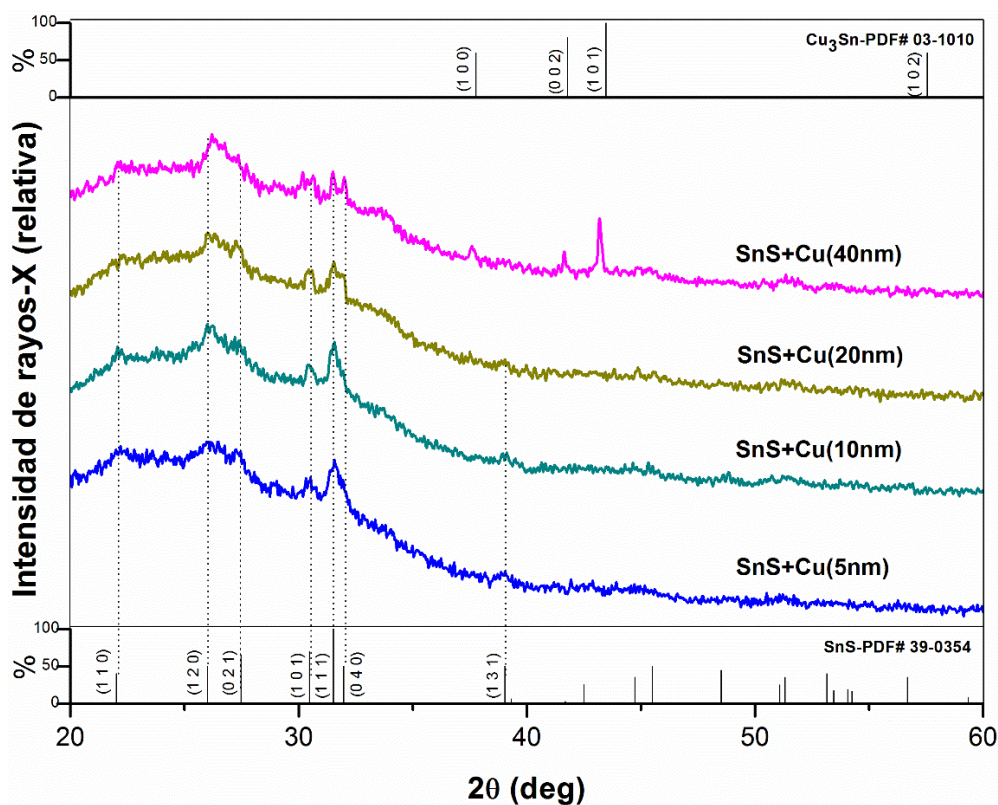


Figura 30. Patrón de difracción de rayos X de las muestras de SnS con capas de Cu evaporado (5, 10, 20 y 40 nm), sometidas a tratamiento térmico de 400 °C, 1 h.

3.2.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Las películas delgadas de SnS con las capas evaporadas de Cu (5, 10, 20 y 40 nm), sometidas a tratamiento térmico (T.T.) en vacío, a 400 °C, 1 h, fueron analizadas mediante la técnica de XPS para identificar los elementos presentes en cada muestra, así como sus energías de enlace. Después de aplicar un decapado de iones de Ar⁺ a corriente media por un tiempo de 60 s, para remover las impurezas de la superficie, como C y O, se obtuvo un espectro en un amplio rango de energías (survey), desde 0 hasta 1486 eV. En la figura 31, se muestra solo el rango de 0-1200 eV ya que a mayores energías no se observa la presencia de picos.

Se pueden identificar claramente los picos correspondientes a los elementos Sn, S y Cu confirmando solamente la presencia de estos elementos en la superficie de la muestra; así mismo, se observa la intensidad del pico de Cu en la muestra de SnS con 5 nm de Cu es muy pequeña, sin embargo, esta señal va incrementando conforme se agrega más cantidad de Cu como se puede observar en las muestras de SnS con 10, 20 y 40 nm de Cu. Para los picos correspondientes a Sn y S, no se observa cambio significativo en la intensidad de los 4 espectros.

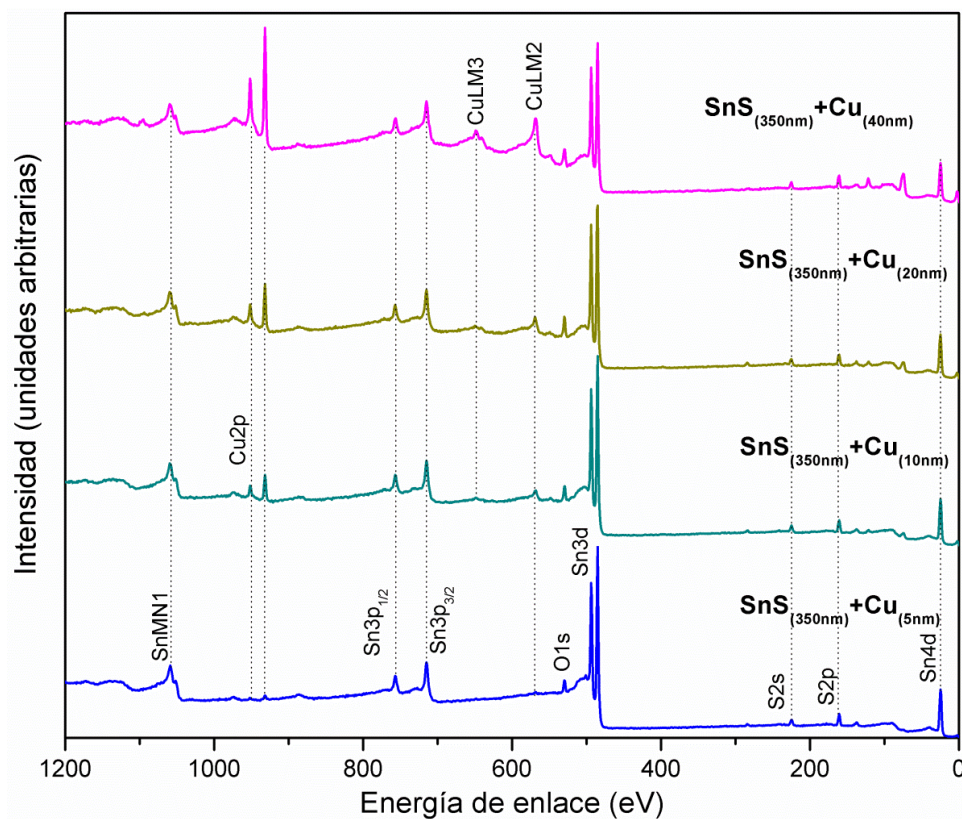


Figura 31. Espectro (survey) de XPS para muestras de SnS con capas de Cu evaporado (5, 10, 20 y 40 nm) con T.T. a 400 °C, 1 h en vacío.

En la figura 32 se muestran los espectros de XPS de alta resolución para los elementos Cu, Sn, S correspondientes a las muestras de SnS+Cu (5, 10, 20 y 40nm). Se utilizó el método de Shirley para determinar la línea base de los elementos y la función sumatoria Gaussiana – Lorentziana para la deconvolución

de los picos. Estas herramientas se utilizaron directamente en el programa *Avantage Data System*, incorporado con el equipo de XPS que se empleó.

En la figura 32a, se observan los espectros para el Cu 2p, correspondientes a las 4 muestras de SnS con los diferentes espesores de Cu. En esta figura se pueden apreciar dos picos en 932.3 y 952.1 eV, correspondientes a los dobletes Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2}, respectivamente. El valor de la separación de los dobletes es de 19.8 eV el cual corresponde al valor reportado para el elemento Cu en literatura [55]. Comparando las muestras de 5, 10, 20 y 40 nm no se observa corrimiento entre ellas, por otra parte se observa que la intensidad de los picos de cobre va en incremento conforme la cantidad de éste aumenta en la muestra. No se observan picos adicionales o formación de satélites, los cuales son típicos del Cu⁺².

En la figura 32b se muestra el espectro del Sn 3d, el cual consiste en dos picos a 485.5 y 494.0 eV, correspondientes a los dobletes Sn 3d_{5/2} y Sn 3d_{3/2}, respectivamente. Se han reportado energías de enlace de 485.6 eV para el Sn 3d_{5/2} y una energía de separación de los dobletes de 8.4 eV, correspondiente al Sn⁺² [19,61]. Los picos correspondientes a las muestra de SnS con 5 y 10 nm de Cu no muestran un cambio en la energía de enlace, lo cual es indicativo de que no existe presencia de fases secundarias aunadas al SnS, lo cual implica que la adición de 5 y 10 nm de cobre en películas de SnS actúa como un dopado. Esto se corrobora también con los resultados de XRD, donde no se aprecian cambios notables en estas condiciones. Por otra parte, la muestra con 20 nm de Cu, muestra un ligero corrimiento con respecto a las de 5 y 10 nm, obteniendo valores de 485.78 eV. Este corrimiento puede ser indicativo de que con esta condición se tenga una posible formación de fases secundarias al SnS, pero no se detectó en las condiciones utilizadas en el análisis de XRD, lo cual implica que es mínima. La muestra con 40 nm de cobre, muestra un pico más ancho, en el cual se puede apreciar claramente la contribución de un pico adicional; esto indica la formación de una fase secundaria al SnS, y en base a los resultados de difracción de rayos X, podemos determinar que esta contribución es de la fase Cu₃Sn.

Finalmente en la figura 32c, se observa el espectro para el S 2p, el cual consta de un solo pico ancho. Al deconvolucionar se observan dos picos en 160.8 y 162 eV, correspondientes a los dobletes del S: $S2p_{3/2}$ y $S2p_{1/2}$, respectivamente, con una separación de 1.16 eV. En [19,61] se reporta el valor de $S2p_{3/2}$ en 461.1 eV para el SnS, valor muy cercano al presentado, mostrando que para las muestras de 5 y 10 nm de cobre la fase de SnS está presente. En los espectros correspondientes a las muestras de SnS con Cu (20 y 40 nm), se observan corrimientos en los picos de S. Esto puede ser debido a la formación de fases secundarias como SnS_2 y/o Sn_2S_3 ; sin embargo, el análisis de DRX no mostro formación alguna de otra fase aunada a la de SnS.

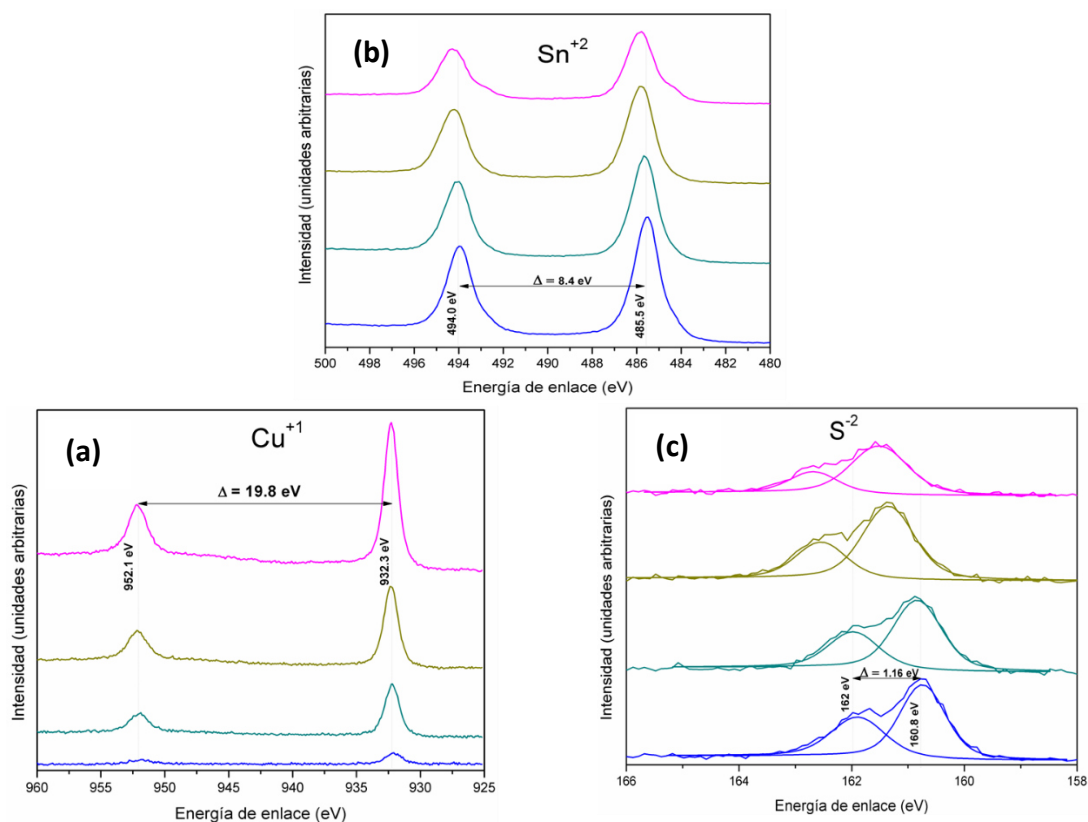


Figura 32. Espectros de XPS de los elementos de Cu, Sn y S para las muestras de SnS con las capas evaporadas de Cu (5, 10, 20 y 40 nm) con T.T. a 400 °C, 1 h, en vacío.

3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías de SEM mostrando la morfología superficial de las muestras de SnS con las capas de Cu (10, 20 y 40 nm) evaporado con tratamiento térmico a 400 °C por 1 h en vacío se muestran en la figura 33. En esta misma figura también se presenta la morfología superficial de la película precursora de SnS (sin Cu y sin tratamiento) como referencia. Cada muestra consta de 2 micrografías: la principal es de 10,000 aumentos (10 kx), mientras que la segunda micrografía de 100,000 aumentos (100 kx) ubicada en la esquina superior derecha. En la figura 33a (solo SnS) se observa una morfología de hojuelas espaciadas y lisas, acomodadas de manera vertical, asimismo se observan acumulaciones de estas hojuelas en la superficie, que se aprecian en formas esféricas. Para las muestras de SnS con capas de Cu (10, 20 y 40 nm) se puede observar el mismo patrón de grano tipo hojuela espaciada que la película de SnS, con la diferencia que al ir aumentando la cantidad de cobre, las hojuelas son cubiertas mostrando una morfología de hojuela abultada cada vez más densa y con menos porosidad.

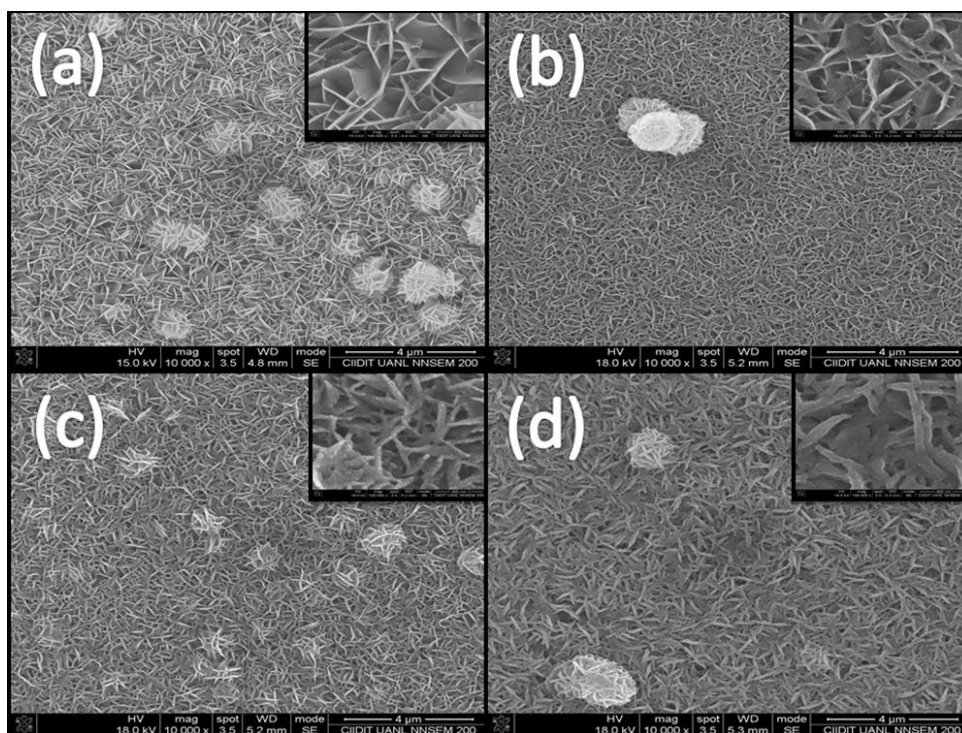


Figura 33. Micrografías de SEM de las muestras de referencia a) SnS) y de las muestras de: b) SnS+Cu(10 nm), c) SnS+Cu(20 nm) y d)SnS+Cu(40 nm) con T.T. a 400 °C, 1 h en vacío.

3.2.4 Espectrofotometría UV-Vis

El análisis de las propiedades ópticas de las películas delgadas de SnS (como preparado) y SnS con capas de Cu (5, 10, 20 y 40 nm) evaporado, a 400 °C, 1 h, en vacío, se muestran en la figura 34.

En las figuras 34a y 34b se presentan los espectros de transmitancia (T%) y reflectancia (R%) para las muestras de SnS:Cu. Para el espectro de transmitancia se puede observar que con 5 y 10 nm de Cu, la curva de transmitancia en la zona correspondiente a la región del cercano infrarrojo incrementa, mientras que para las muestras con 20 y 40 nm de Cu, disminuye; esto se debe al aumento de espesor por la cantidad de cobre evaporado sobre la muestra. En el espectro de reflectancia se puede apreciar que el comportamiento de las muestras de 5 y 10 nm es similar al del SnS sin Cu; para las muestras de SnS con 20 y 40 nm de cobre se observa un incremento en la reflectancia, esto se debe a la propiedad reflectiva del metal (cobre) presente en la superficie. Estos datos fueron utilizados para evaluar el coeficiente de absorción óptica α .

En la figura 34c se muestra la gráfica del coeficiente de absorción óptica (α) para las muestras de SnS:Cu donde se observa que las muestras con 5 y 10 nm de Cu presentan transiciones directas debido a la caída abrupta del coeficiente de absorción con respecto a la energía del fotón ($h\nu$); por otro lado en las muestras de SnS (como preparado) y SnS con 20 y 40 nm de Cu no se observa este cambio abrupto del coeficiente de absorción óptica, indicando que se trata de transiciones indirectas. Además se observa que las muestras presentan altos coeficientes de absorción óptica, superiores a 10^4 cm^{-1} en la región del visible (1.6 - 3.3 eV).

Las brechas de energía para las muestras de SnS (como preparado), SnS+(20 y 40 nm) de cobre se presentan en la figura 34d. El mejor ajuste utilizando una regresión lineal con un factor de correlación de 0.999 se obtuvo para un valor "m" de $\frac{1}{2}$ (brecha permitida indirecta), lo cual concuerda con la ausencia de la caída brusca del coeficiente de absorción. Las brechas obtenidas son cercanas a 1 eV para ambas muestras de SnS+Cu (20 y 40 nm) y de 1.1 eV para la muestra de SnS (como preparado). Esta ligera disminución del valor de la brecha de energía, puede ser debido al efecto de encogimiento de la banda por la alta cantidad de dopado [41,60].

Finalmente, en la figura 34e se presentan los valores de las brechas de energía para las muestras de SnS+Cu (5 y 10 nm). Para este caso, el mejor ajuste utilizando una regresión lineal con un factor de correlación de 0.989 se dio para un valor "m" de $\frac{2}{3}$ (brecha prohibida directa). Las brechas de energía (E_g) obtenidas son cercanas a 1.3 eV. Comparando las muestras se observan cambios de transición, el SnS (como preparado) presenta transiciones indirectas, al incrementar la cantidad de cobre (5 y 10 nm) se presenta un cambio en la transición de indirecta a directa aunado a un incremento del E_g , pero vuelve a observarse un cambio de transición directa a indirecta al incrementar la cantidad de cobre (20 y 40 nm) depositado aunado a un decremento en el E_g . Los valores de brechas de energía obtenidas para las muestras de SnS+Cu (20 y 40 nm), son estimaciones, ya que mediante XPS se observó que se tiene la presencia de fases adicionales al SnS.

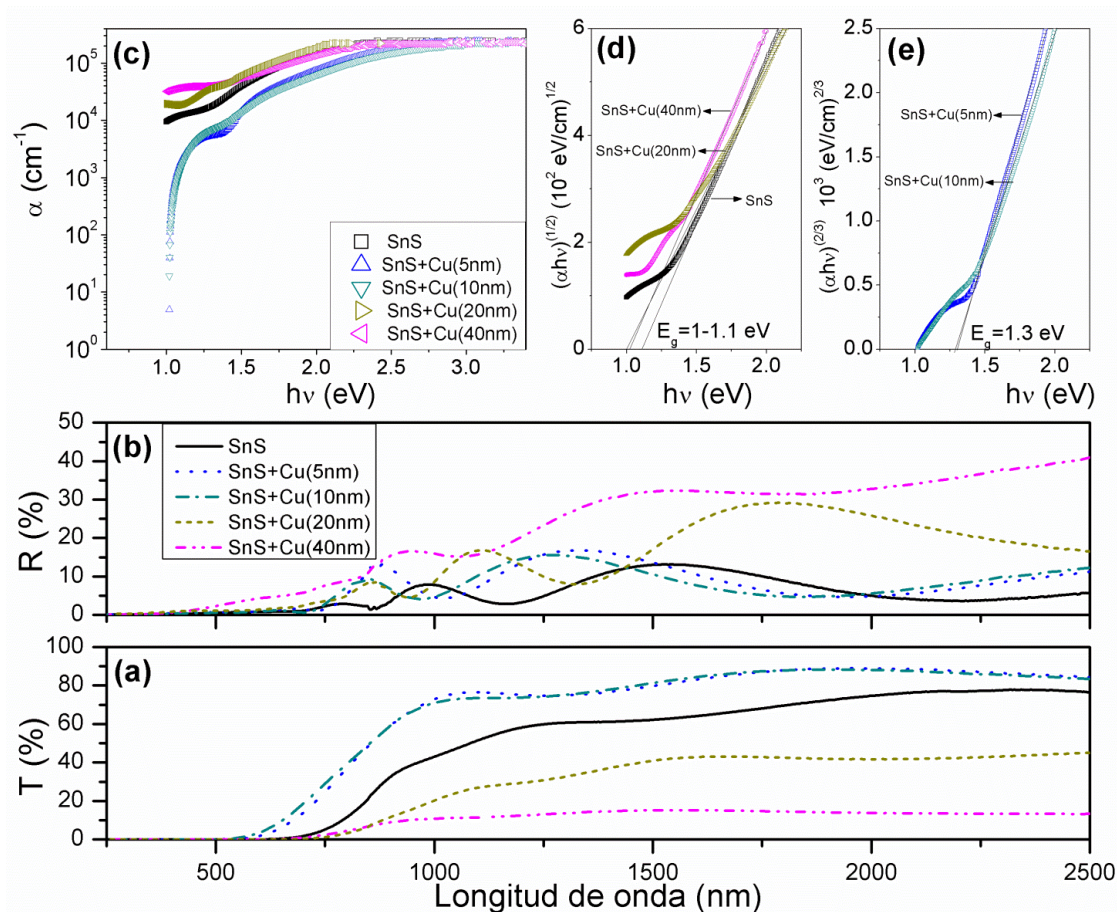


Figura 34. Propiedades ópticas de las películas delgadas de SnS: a) T%, b) R%, c) α , y cálculos de brecha de energía (d,e), para las muestras de SnS (como preparado) y SnS+Cu (5, 10, 20 y 40 nm), con T.T. a 400 °C, 1 h en vacío.

3.2.5 Caracterización eléctrica

Las curvas de fotoconductividad se presentan en la figura 35 para las muestras de SnS (como preparado) y SnS+Cu (5, 10, 20 y 40 nm) evaporado con T.T. Los voltajes aplicados fueron de: 80 V para la película de SnS como preparado, y 100, 50, 10 y 0.5 V para las películas de SnS+5, 10, 20 y 40 nm de Cu, respectivamente. De la gráfica se puede observar que las muestras presentan fotoconductividad; para las muestras de SnS+Cu (10 y 20 nm) se muestra un recuadro con otra escala donde se aprecia claramente este efecto. Además, como se esperaba, se observa que la conductividad de las películas va en aumento conforme se incrementa la concentración de Cu. El SnS como

preparado presenta un valor de conductividad cercano a $10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$; incorporando 5 nm de Cu la conductividad incrementa 3 órdenes de magnitud $10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, mientras que para 10 y 20 nm de Cu la conductividad es alrededor de $\sim 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Finalmente para la muestra con 40 nm de cobre la conductividad es $\sim 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. El incremento en la conductividad de las películas dopadas con cobre puede ser explicado mediante la sustitución de iones de Cu^{+1} en los sitios del Sn^{+2} dejando un portador de carga libre. A medida que el nivel de átomos de Cu incrementa, más sitios de Sn son ocupados, lo que resulta en más portadores de carga [15]. Todas las películas muestran el fenómeno de fotoconductividad persistente [62], indicando un incremento de niveles energéticos dentro la brecha de energía los cuales funcionan como trampas para los portadores de carga.

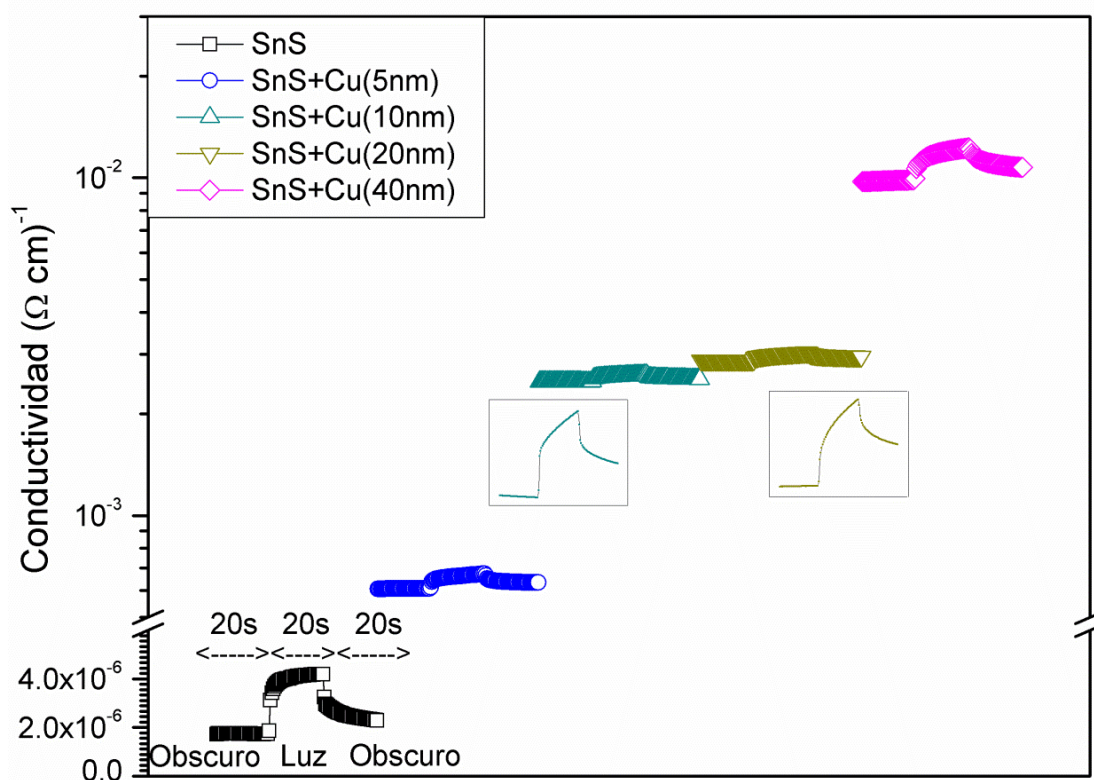


Figura 35. Fotoconductividad de las muestras de SnS (como preparado) y SnS+Cu (5, 10, 20 y 40 nm) con T.T. (400 °C, 1 h, en vacío).

En este capítulo de la tesis, se investigaron los efectos en las propiedades de las películas delgadas de SnS cuando se evaporan capas de cobre de diferentes espesores: (5, 10, 20 y 40 nm), sometidas a T.T. de 400 °C, 1 h en vacío. Se observó que con pocas cantidades de cobre evaporado (5 y 10) nm, las muestras de SnS no muestran presencia de alguna otra fase secundaria lo cual implica que la adición de cobre se comporta como un dopado. Para las películas con 40 nm de cobre, los resultados muestran la formación de una fase metálica secundaria (Cu_3Sn) aunada a la fase binaria del precursor SnS. Para promover la formación de la fase ternaria del sistema Cu-Sn-S en las muestras preparadas, se optó por utilizar procesos de sulfurización, los cuáles se presentan en el próximo capítulo.

CAPÍTULO 4 PELÍCULAS DE COMPOSICIÓN TERNARIA DEL SISTEMA Cu-Sn-S MEDIANTE PROCESOS DE SULFURIZACIÓN

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para el depósito de películas de composición ternaria del sistema cobre-estaño-azufre mediante procesos de sulfurización, así como la caracterización y los resultados obtenidos.

4.1 Introducción

Para la preparación de películas de composición ternaria mediante procesos de sulfurización, se utilizó la metodología previamente descrita en la sección anterior para la fabricación de las películas precursoras de SnS (350 nm), asimismo el proceso para el depósito de la capa de Cu mediante evaporación térmica es igual, difiriendo solamente en los espesores evaporados, los cuales en este caso fueron de: 30, 50, 75 y 150 nm. Estos espesores también fueron corroborados utilizando el perfilómetro antes mencionado. Sin embargo, en esta segunda parte se cambió el tratamiento térmico realizado en vacío, en la sección anterior, por un método de sulfurización, el cual consiste en realizar un tratamiento térmico en presencia de una atmósfera de azufre (polvos de azufre), para compensar las pérdidas del mismo en el calentamiento, además de fomentar la formación de películas de composición ternaria, aumentando la cantidad de azufre y mejorando la estequiometría de las películas obtenidas.

Para el proceso de sulfurización se utilizó un horno tubular marca Thermo Scientific, modelo Lindberg Blue M, el cual se puede observar en la figura 36. Para poder utilizar el horno fue necesario el diseño y fabricación de un tubo de vidrio borosilicatado (PYREX) de 28 mm de diámetro y 60 cm de largo con toma para manguera en un extremo y junta esmerilada hueca en el otro extremo, esto con la finalidad de hacer pasar un gas de arrastre (nitrógeno) a través de este, y remover el aire contenido dentro del tubo para evitar la oxidación de las muestras. También fue necesaria la fabricación de un contenedor para la muestra y los polvos de azufre, el cual es colocado en el centro del tubo como se puede observar en la figura 37. Las variables con las cuales se trabajó en este proceso, fueron la temperatura del tratamiento, empleando 400 y 450 °C; las rampas de calentamiento: 5 y 10 °C/min, y la cantidad de azufre presente: 0.03, 0.1 y 0.2 g. Una vez alcanzada la temperatura establecida, la duración del tratamiento fue de 1 h en todos los casos.



Figura 36. Horno tubular para la sulfurización de las películas delgadas.

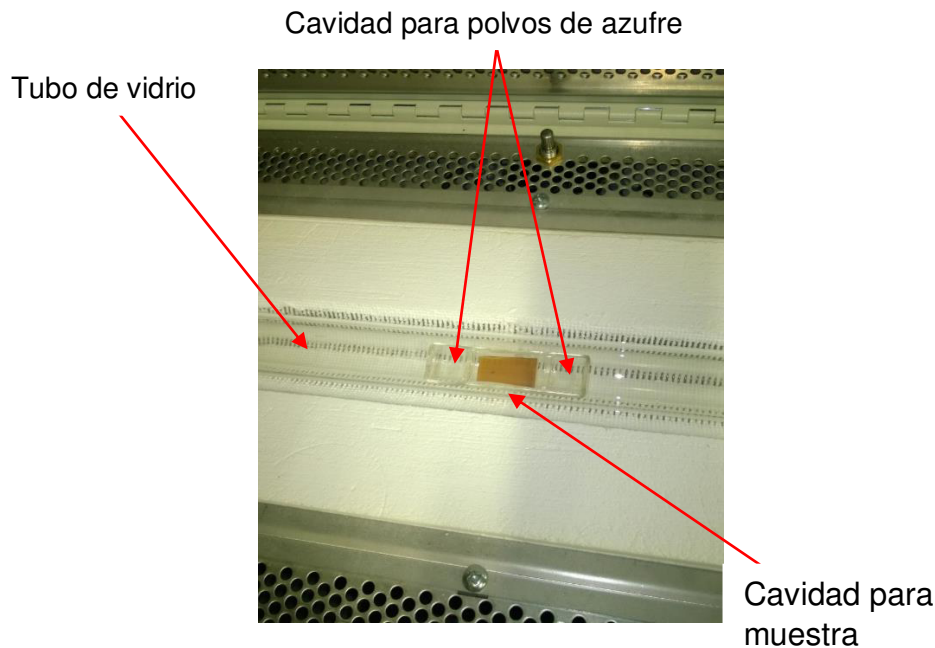


Figura 37. Contenedor de muestras dentro del tubo para la sulfurización, los cuales se encuentran dentro del horno tubular.

4.2 Caracterización de las Películas Delgadas

4.2.1 Difracción de Rayos X

En la figura 38 se presenta el patrón de difracción de Rayos-X de las películas de SnS con 30 nm de cobre evaporado, sometidas a un proceso de sulfurización utilizando 0.03 y 0.1 g de azufre con una pureza de 99.9 % (FERMONT) a 400 °C durante 1 h. Se puede observar que los difractogramas para ambas muestras son muy semejantes. La muestra con 0.03 g de S presenta picos bien definidos en las posiciones $2\theta = 28.4^\circ$, 47.4° , 56.1° , los cuales coinciden con los planos cristalográficos: (111), (220) y (311) que corresponden al patrón estándar de la fase ternaria Cu_2SnS_3 con estructura cristalina cúbica (PDF# 01-089-2877), con una orientación preferencial en el plano (111). Adicional a estos picos de la fase ternaria, se observa claramente un pico en la posición $2\theta = 14.8^\circ$, así como la formación de uno de menor intensidad en $2\theta =$

49.9°. Estos picos indican la formación de una fase binaria de SnS_2 , ya que corresponden a los planos cristalográficos (001) y (110) del mineral Berndita (PDF# 00-023-0677), la cual tiene una estructura cristalina hexagonal. El plano (100) de la fase binaria SnS_2 ubicado en $2\theta = 28.2^\circ$ es opacado debido al traslape que existe con el plano principal (111) en $2\theta = 28.4^\circ$ correspondiente a la fase ternaria.

La muestra con 0.1 g de azufre presenta los mismos picos que se encuentran en la condición mencionada anteriormente para la muestra de 0.03 g, indicando que también se obtiene la fase ternaria Cu_2SnS_3 con estructura cristalina cúbica, aunada a la fase binaria SnS_2 con estructura cristalina hexagonal. Comparando ambos patrones se observa una mejor formación de la fase ternaria Cu_2SnS_3 en la muestra con 0.1 g de Azufre, debido a que la intensidad del pico principal de la fase ternaria es mayor en dicha condición, comparando al de 0.03 g, además de una mejor definición. Por esta razón se continuó la investigación utilizando 0.1 g de azufre como valor fijo. En el desarrollo de los experimentos, se varió la rampa de calentamiento del proceso de sulfurización, empleando rampas de 5 y 10 °C/min; sin embargo, al analizar los resultados obtenidos, no se observó diferencia para muestras con las mismas condiciones (espesores de SnS, Cu y cantidad de azufre empleado), por lo tanto se decidió agregar a este trabajo, solamente los resultados de las muestras con la rampa de 10 °C/min, ya que se ha reportado en la literatura la formación de compuestos ternarios con esta condición [63].

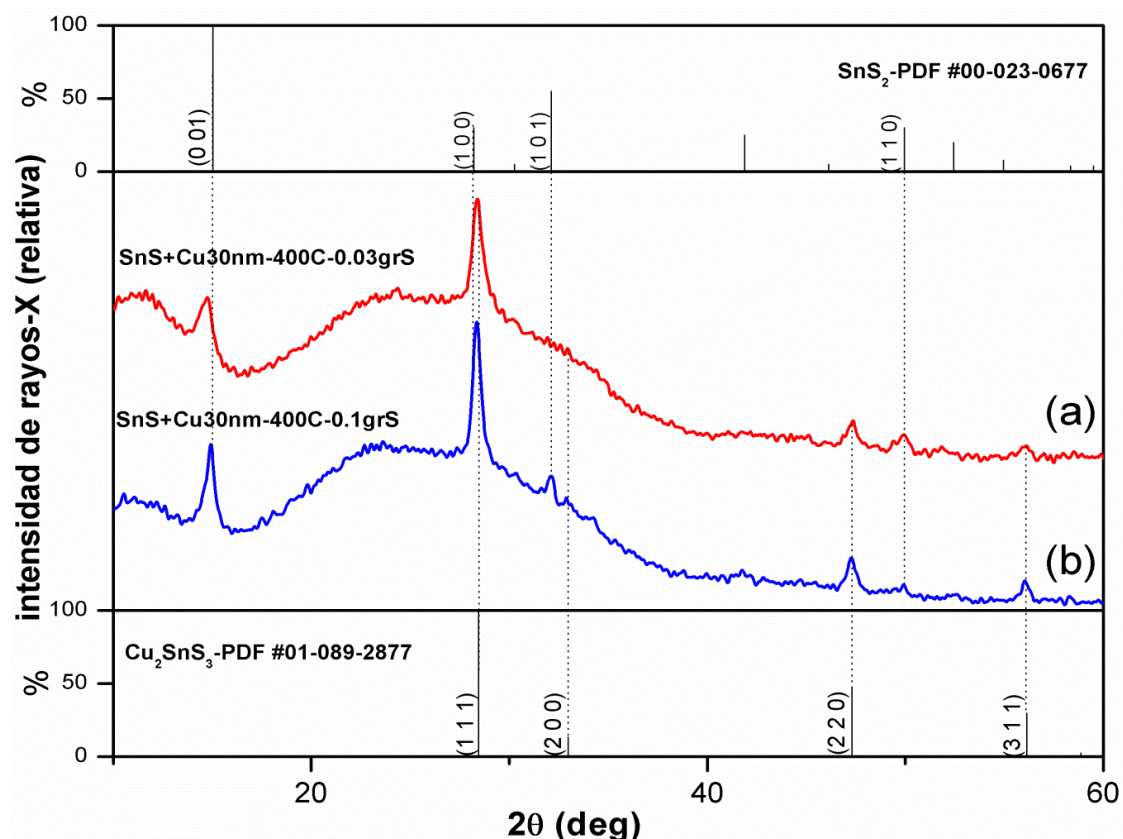


Figura 38. XRD de las muestras de SnS con 30 nm de Cu evaporado, sometidas a sulfurización (0.03 y 0.1 gramos de azufre) a 400 °C durante 1 hora.

En base a estos resultados, se observa la necesidad de una mayor cantidad de cobre sobre las muestras de SnS, para buscar una formación del compuesto ternario sin fases binarias presentes. Para esto, en los experimentos posteriores se realizaron variaciones de los espesores en las capas de Cu evaporado, empleando 50, 75 y 150 nm, sobre muestras de SnS de 350 nm de espesor, sometiéndolas a procesos de sulfurización, con la presencia de 0.1 g de polvo de azufre, a 400 °C durante 1 h, con rampas de calentamiento de 10 °C/min. En la figura 39 se muestran los patrones de difracción de las muestras de SnS con capas de Cu evaporado (50, 75 y 150 nm), con las condiciones mencionadas.

En la figura 39a) se muestra el difractograma correspondiente a la muestra con Cu (50 nm), donde se observan picos bien definidos en $2\theta = 28.4^\circ$, 32.8° , 47.3° ,

56.1°, los cuales coinciden con los planos cristalográficos: (111), (200), (220) y (311), respectivamente, correspondientes al patrón estándar de la fase ternaria Cu_2SnS_3 con estructura cristalina cúbica (PDF# 01-089-2877), con una orientación preferencial en el plano (111). Es importante mencionar que con este espesor de Cu, no se observan picos adicionales a los de la fase ternaria, que impliquen la presencia de alguna otra fase secundaria, binaria o ternaria, como en el caso de las muestras con Cu (30 nm).

En 39b), se presenta el patrón de XRD para la muestra con la condición de 75 nm de cobre. El difractograma de esta muestra es muy semejante al de la condición anterior (Cu-50 nm); sin embargo, las posiciones de los picos muestran un ligero cambio. Los picos principales se observan en $2\theta = 28.6^\circ$, 33.1° , 47.4° y 56.3° , los cuales corresponden de una mejor manera a los planos cristalográficos: (112), (004), (220) y (116), respectivamente, de la fase ternaria Cu_2SnS_3 con estructura cristalina tetragonal (PDF# 01-089-4714), con una orientación preferencial en el plano (112). De igual manera, con este incremento en la capa de Cu, no se observa formación de fases binarias o ternarias adicionales; además, la intensidad y definición de los picos es mejor con esta condición.

En la muestra con 150 nm de cobre, presentada en la figura 39c) se pueden observar los mismos picos que en la condición anterior (39b), correspondientes al patrón estándar de la fase ternaria Cu_2SnS_3 con estructura cristalina tetragonal. Sin embargo, adicionalmente se puede observar la formación de picos que no pertenecen a la carta del Cu_2SnS_3 tetragonal. Los picos de difracción adicionales se presentan en $2\theta = 28.1^\circ$, 32.4° y 46.4° , los cuáles coinciden con los planos cristalográficos: (202), (220) y (224), correspondientes al patrón estándar para la fase binaria Cu_7S_5 (PDF#022-0250). El pico principal de esta carta corresponde al plano (224), el cual se aprecia de mejor manera en los resultados obtenidos. Estos resultados indican que el espesor de la capa de Cu evaporado empleado en esta condición (150 nm), resulta ser excesivo, ya que aparecen fases binarias de sulfuro de cobre [64].

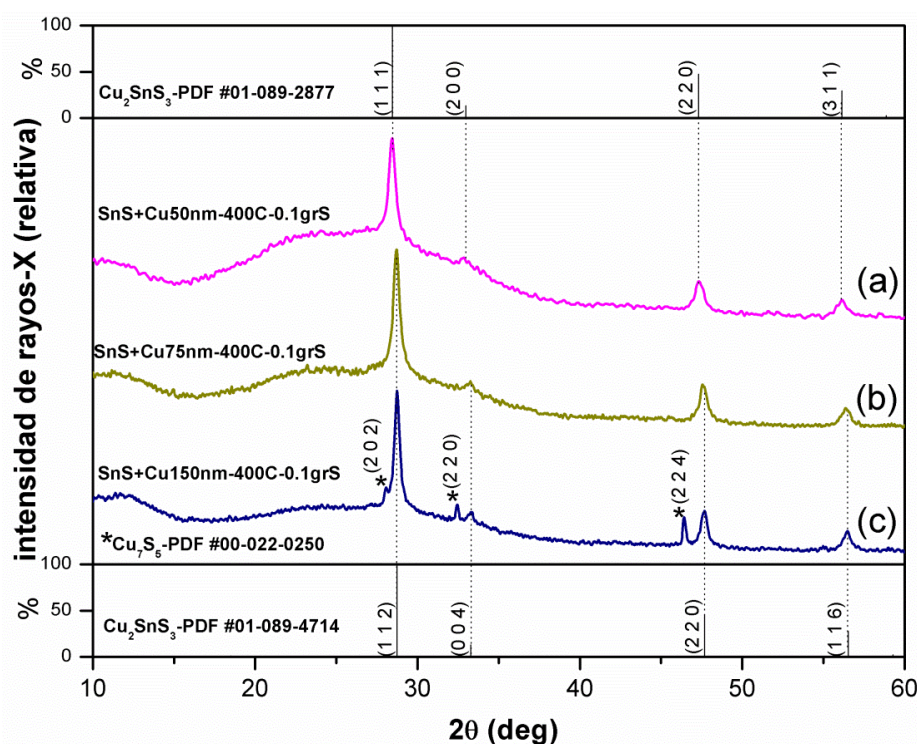


Figura 39. XRD de las muestras de SnS con capas de Cu (50, 75 y 150 nm) evaporado, sometidas a sulfurización utilizando 0.1 g de S, a 400 °C durante 1 h.

Con la finalidad de observar cambios o formación de distintas fases ternarias del sistema Cu-Sn-S, se emplearon las condiciones anteriores de Cu (50, 75, 150 nm), 0.1 g de azufre, y rampas de calentamiento de 10 °C/min, pero se incrementó la temperatura del tratamiento a 450 °C. En la figura 40 se muestran los patrones de difracción de estas muestras.

En 40a) se observan picos bien definidos en $2\theta = 28.6^\circ, 33.1^\circ, 47.4^\circ, 56.3^\circ$, los cuales coinciden con los planos cristalográficos: (112), (004), (220) y (116) que corresponden al patrón estándar de la fase ternaria Cu_2SnS_3 con estructura cristalina tetragonal (PDF# 01-089-4714), con una orientación preferencial en el plano (112). Estos resultados son muy semejantes a los encontrados para la temperatura de 400 °C (figura 38b), sin embargo, adicional a estos picos de la fase ternaria, se puede apreciar la formación de picos de menor intensidad

localizados entre $2\theta = 30^\circ$ y $2\theta = 35^\circ$. Estas formaciones corresponden a los planos (021), (101) y (111) del mineral herzenbergita, (SnS) con estructura cristalina ortorrómbica (PDF#00-039-0354). En base a esto, podemos decir que para la muestra de 50 nm de Cu, a esta temperatura no se lleva a cabo una reacción completa, lo cual indica la necesidad de mayor espesor de Cu.

La muestra con Cu (75 nm) presentada en la figura 40b), presenta los mismos picos que la muestra con la condición de Cu (50 nm) presentada en 40a) para la fase ternaria Cu_2SnS_3 tetragonal. Sin embargo, con este espesor de cobre no se observan los picos correspondientes a la fase binaria de SnS, indicando una reacción completa para formar la fase ternaria a esta temperatura.

Finalmente en la figura 40c) se muestra la última condición de Cu (150 nm), donde se puede observar un patrón de difracción completamente distinto a los obtenidos anteriormente. En esta condición, se obtiene la formación de la fase ternaria Cu_4SnS_4 con estructura cristalina ortorrómbica (PDF#01-071-0129), cuyos picos principales aparecen en $2\theta = 26.8^\circ$, 26.7° , 27.8° y 28.6° , correspondientes a los planos (311), (400), (121) y (102), respectivamente. No se observan picos adicionales a esta fase, lo que implica una formación completa del compuesto ternario. V.P. Geetha Vani *et al.* [29] también observaron un comportamiento similar con el plano (311) como orientación preferencial en películas de Cu_4SnS_4 formadas mediante evaporación de CuS y SnS.

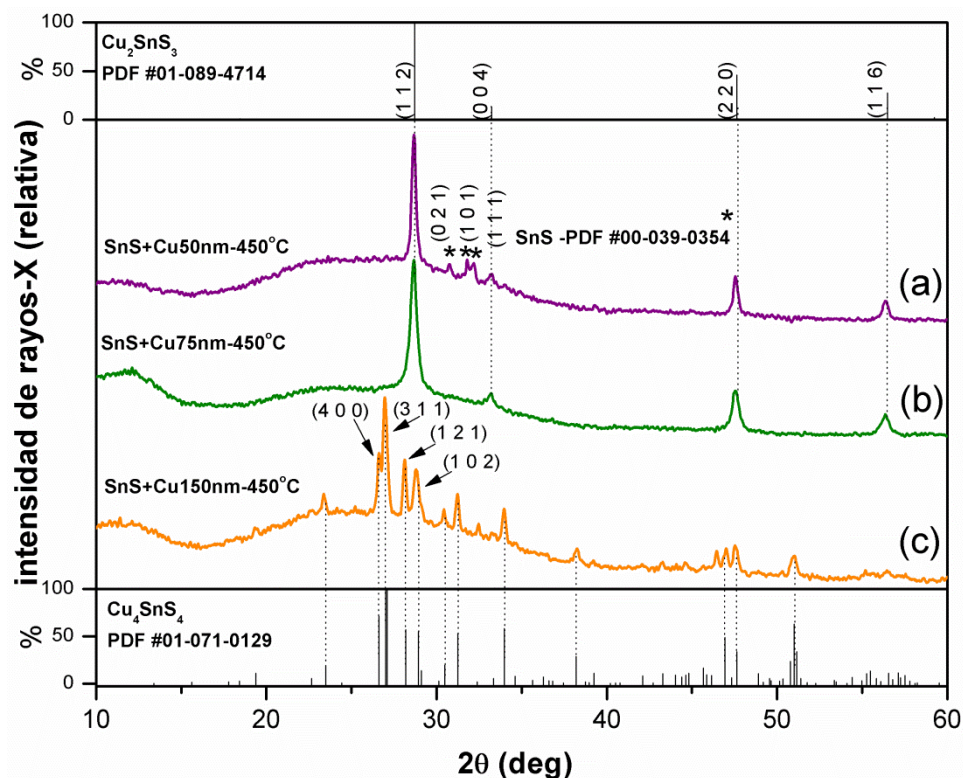


Figura 40. XRD de las muestras de SnS con capas de Cu (50, 75 y 150 nm) evaporado, sometidas a sulfurización utilizando 0.1 g de S a 450 °C durante 1 hora.

4.2.2 Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Para el análisis de composición mediante XPS, se eligieron 3 muestras con las siguientes condiciones: 1) SnS+Cu (30 nm)-400 °C, la cual presentó la fase ternaria Cu_2SnS_3 -cúbica, y presencia de fase binaria SnS_2 -hexagonal; 2) SnS+Cu (75 nm)-400 °C, con fase ternaria Cu_2SnS_3 -tetragonal, sin fases secundarias, y 3) SnS+Cu (150 nm)-450 °C, con presencia solamente de la fase Cu_4SnS_4 -ortorrómbica. Después de hacer una limpieza superficial a las muestras, mediante un decapado empleando iones de Ar^+ , por un tiempo de 60 s (para remover las impurezas de la superficie, como C y O), se obtuvo un espectro (survey) en un rango de energías de enlace (binding energy) desde 0 hasta 1300 eV, el cual se muestra en la figura 41.

Se puede observar que los espectros de las 3 muestras son muy semejantes, mostrando todos, las presencias de los picos correspondientes a los elementos Cu, Sn y S, sin que se observen picos de elementos adicionales. Las intensidades relativas de estos picos difieren, debido a la cantidad de Cu evaporado en las diferentes condiciones mostradas. Para el espectro de la muestra: SnS+Cu(30 nm)-400 °C, se observa una ligera presencia del pico C1s (284.6 eV), el cual puede ser atribuido a impureza de la superficie que no fueron removidas por completo en el proceso de decapado.

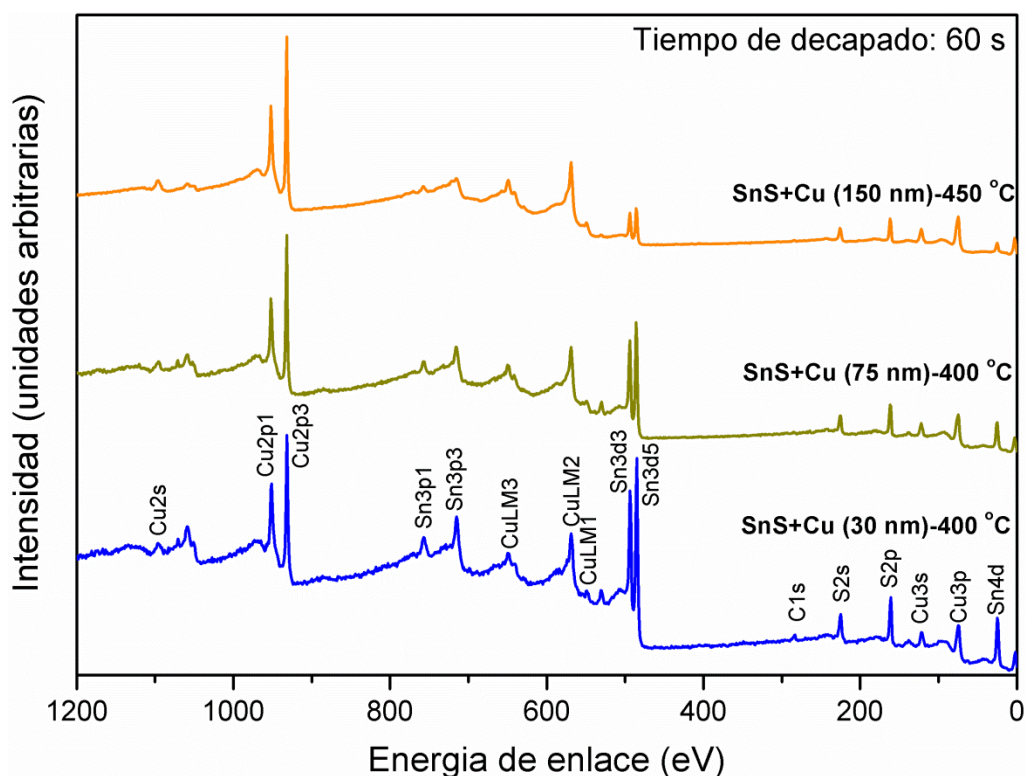


Figura 41. Espectro tipo survey de XPS de las muestras SnS+Cu (30 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -cúbica; SnS_2 -hexagonal), SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -tetragonal) y SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu_4SnS_4 -ortorrómbica).

Se utilizó el cañón de iones para remover capas de material semiconductor y así elaborar perfiles de concentración de profundidad para las muestras antes mencionadas, analizando la superficie de la muestra después de cada dekapado de 60 s, hasta llegar al sustrato (vidrio). En la figura 42 se muestran los perfiles de concentración de profundidad de los elementos: Cu, Sn, S y Si para las muestras de a) SnS+Cu (30 nm)-400 °C correspondiente a la película que presenta la fase ternaria de Cu₂SnS₃-cúbica y SnS₂-hexagonal, b) SnS+Cu (75 nm)-400 °C correspondiente a la película que presenta solamente la fase ternaria Cu₂SnS₃-tetragonal, y c) SnS+Cu (150 nm)-450 °C de la fase ternaria Cu₄SnS₄ ortorrómbica.

Se puede observar que los espectros del perfil de cada elemento en las 3 condiciones se encuentran distribuidos uniformemente sin mostrar cambios significativos en las posiciones de los picos (corrimientos), desde la superficie de la película hasta la interfaz película-sustrato, la cual se identifica observando la señal correspondiente al Silicio. Para los primeros niveles, se analiza la superficie de la muestra, y la señal del Si es nula. Para los niveles 20-25, la señal del silicio comienza a aparecer indicando la interfaz película-vidrio. Para estos niveles, los espectros de los diferentes elementos disminuyen su intensidad y se ven con algunos cambios, debidos a esta interfaz.

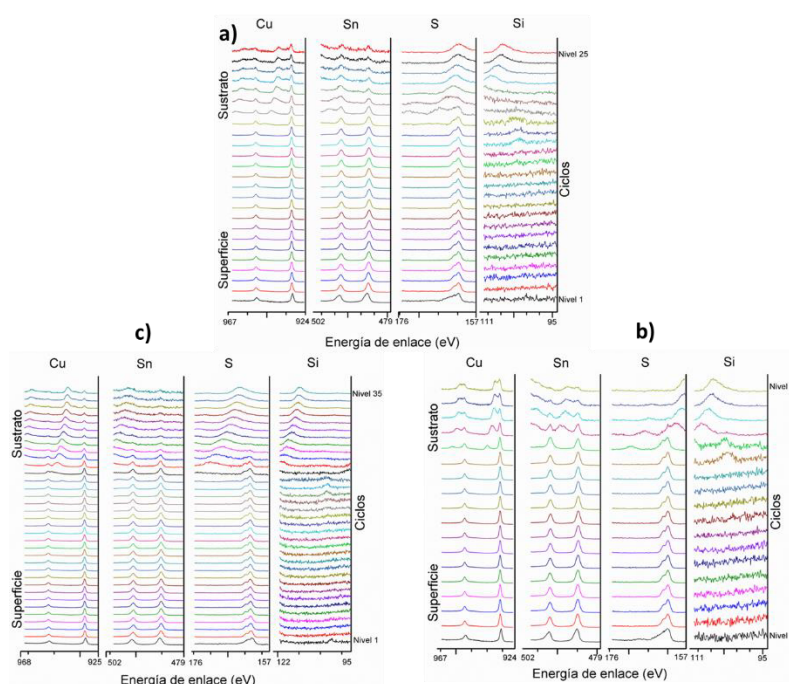


Figura 42. Perfil de concentración de profundidad para las muestras a) SnS+Cu (30 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -cúbica; SnS_2 -hexagonal), b) SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -tetragonal) y c) SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu_4SnS_4 -ortorrómbica).

En la figura 43 se muestran los espectros de XPS de alta resolución de los elementos a) Cu, b) Sn y c) S para las muestras: SnS+Cu (30 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -cúbica; SnS_2 -hexagonal), SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -tetragonal) y SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu_4SnS_4 -ortorrómbica). Se utilizó el método de Shirley para determinar la línea base de los elementos y la función sumatoria Gaussiana – Lorentziana para la deconvolución de los picos.

En la figura 43a) se observa el espectro de Cu2p el cual consiste en dos picos a energías de enlace de 932.38 y 952.18 eV, correspondientes al $\text{Cu}2p_{3/2}$ y $\text{Cu}2p_{1/2}$, respectivamente. La separación de los dobletes es de 19.8 eV, lo cual coincide con el valor reportado para el Cu^+ [55]. Además, los picos satélites del $\text{Cu}2p_{3/2}$, los cuales usualmente se encuentran centrados alrededor de 942 eV y son característicos de Cu^{2+} [35], no se observan en la figura 43a). Por lo tanto se puede concluir que se tiene presencia de Cu^+ en las 3 muestras. No se observa un corrimiento en las posiciones de los picos para las 3 diferentes muestras.

En la figura 43b), se muestra el espectro del Sn3d, constituido por dos picos en 485.88 y 494.28 eV, correspondientes a los dobletes del estaño: Sn 3d_{5/2} y Sn 3d_{3/2} respectivamente. Estos valores difieren de varios reportes para el Sn⁺⁴, en los cuáles se obtienen energías de enlace de 486.8 y 495.2 eV [35, 65, 66], sin embargo se encontró literatura [67] con valores de 485.40 y 494.75 eV y [68] con valores de 485.9 y 494.35 eV para Sn⁺⁴ los cuales están en buen acuerdo con los valores obtenidos en este trabajo. Esta diferencia en los valores de las energías de enlace, puede ser debido a que se empleó el cañón de iones de Argón para decapar, lo cual puede alterar las condiciones de la muestra; sin embargo, mediante los análisis de XRD se confirmó la formación de las fases ternarias. El valor de separación de los dobletes es de 8.4 eV, valor muy cercano a lo reportado en [69] de 8.41 eV para Sn⁺⁴. Comparando las 3 muestras no se observa cambio significativo (corrimiento) en las posiciones de las energías de enlace.

Finalmente, en la figura 43c) se observa el espectro de S2p, el cual consta de un solo pico ancho. Al realizar la deconvolución de este pico se observan 2 componentes en 461.58 y 162.74 eV, correspondientes a los dobletes del azufre: S2p_{3/2} y S2p_{1/2}, respectivamente, los cuales son consistentes con los valores reportados en [67]. Observando las 3 muestras no se observa un cambio significativo. Por lo tanto, el análisis de XPS muestra los estados de valencia normales para Cu₂SnS₃ y Cu₄SnS₄ los cuales son Cu₂⁺Sn⁴⁺S₃²⁻ y Cu₄⁺Sn⁴⁺S₄²⁻.

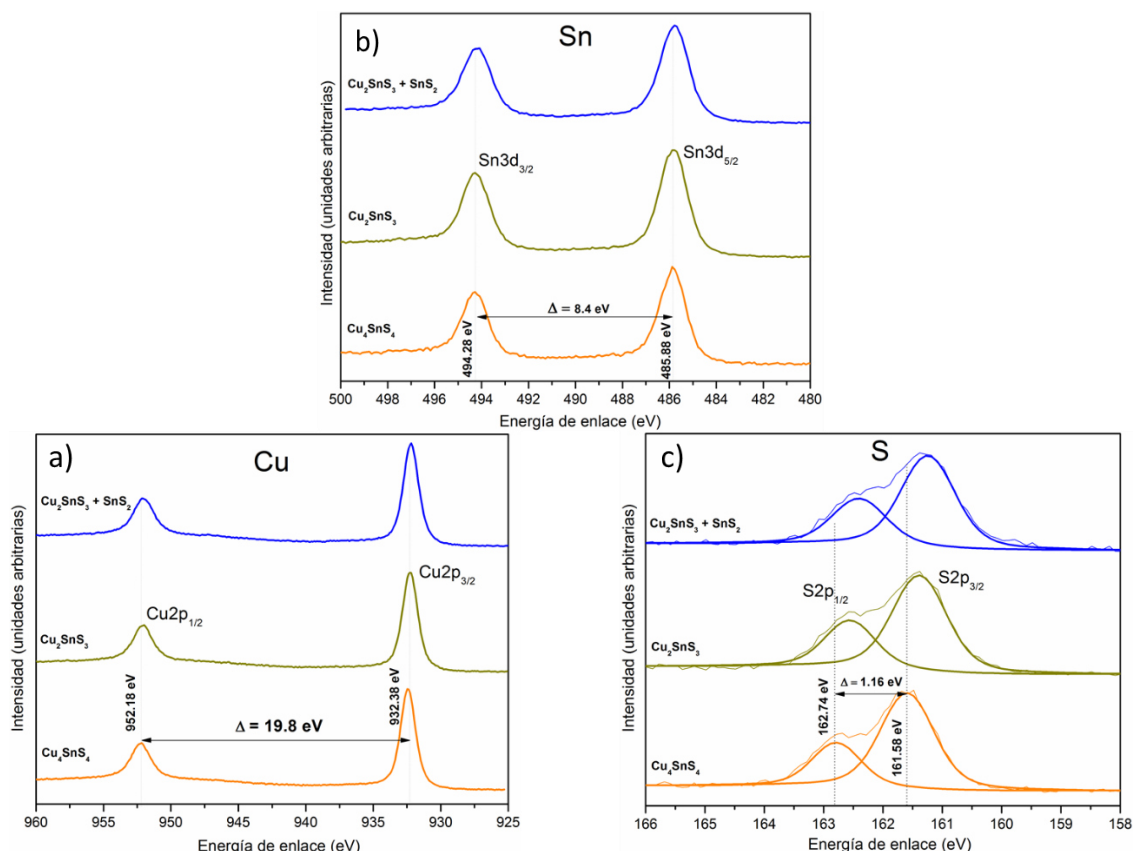


Figura 43. XPS de alta resolución de los elementos a) Cu, b) Sn y c) S para las muestras: SnS+Cu (30 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -cúbica; SnS_2 -hexagonal), SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -tetragonal) y SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu_4SnS_4 -ortorrómbica).

4.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras de SnS+Cu (50 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -cúbica), SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -tetragonal) y SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu_4SnS_4 -ortorrómbica), fueron analizadas mediante la técnica de SEM para observar la morfología superficial. Cada imagen consta de 2 micrografías: la principal es de 10,000 aumentos (10 kx), mientras que la segunda micrografía de 100,000 aumentos (100 kx) se encuentra en la esquina superior derecha.

La micrografía de SEM mostrando la morfología superficial de la muestra de SnS+Cu (50 nm)-400 °C la cual contiene la fase de Cu_2SnS_3 -cúbica se

observa en la figura 44. Se puede apreciar una morfología uniforme mostrando en secciones localizadas aglomeraciones de tipo flor, las cuales se observan también en las películas precursoras empleadas de SnS (OR) por baño químico[61, 70]. También se observa que los granos son alargados tipo hojuela, con porosidad moderada y uniforme en toda la imagen.

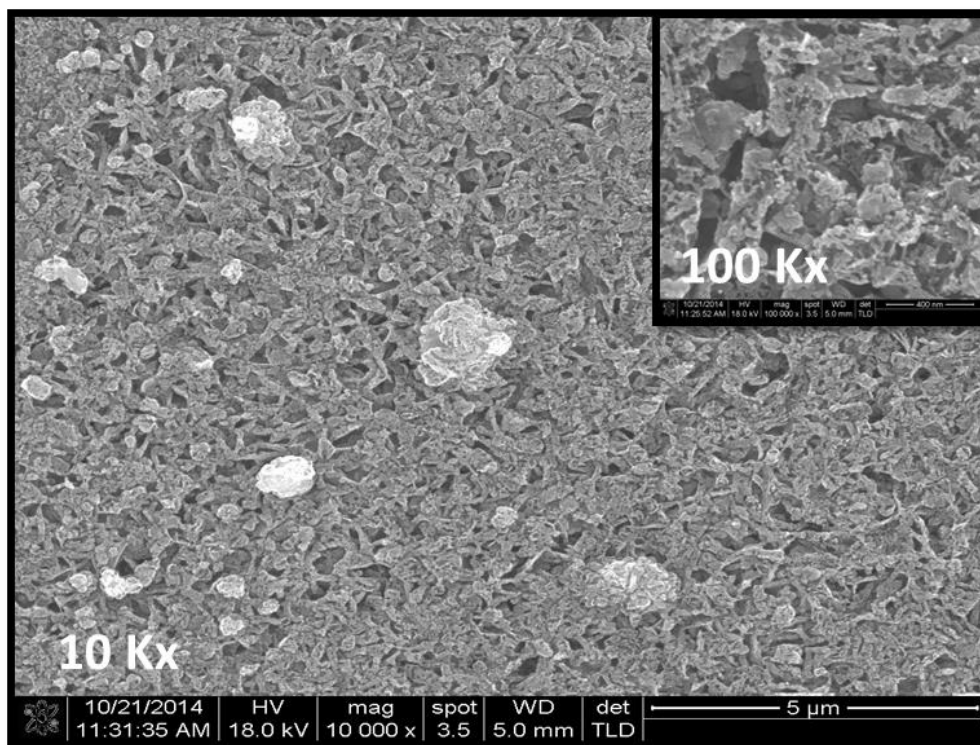


Figura 44. Micrografía de SEM de la muestra de SnS+Cu (50 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -cúbica).

En la figura 45 se muestra la micrografía de SEM para la muestra de SnS+Cu (75 nm)-400 °C la cual contiene la fase de Cu_2SnS_3 -tetragonal. Se puede observar una morfología superficial con granos alargados cubiertos por pequeños cúmulos esféricos. Asimismo, se observa poca porosidad y en zonas aleatorias se observa formaciones de granos cuadrados y lisos los cuales pueden ser atribuidos a fases secundarias superficiales. Morfologías semejantes han sido reportadas para esta misma fase [21].

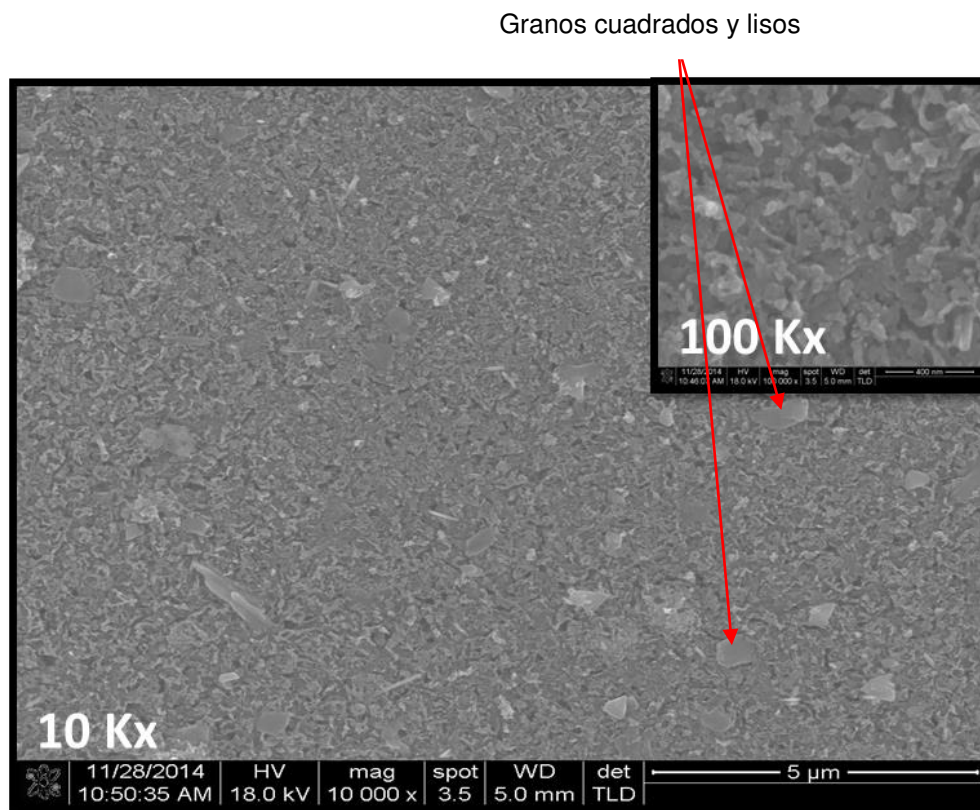


Figura 45. Micrografía de SEM de la muestra de SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -tetragonal).

Finalmente la muestra que presenta la composición ternaria de Cu_4SnS_4 se muestra en la figura 46, en donde se puede observar una morfología superficial irregular de granos similares a los presentados en las condiciones pasadas, sin embargo para esta condición pareciera que los cúmulos que estaban encima de las tiras alargadas su hubieran unido dando una apariencia de granos planos, esto se puede atribuir al incremento de la temperatura en esta condición. También es posible observar las aglomeraciones tipo flor características de la película precursora de SnS (OR), las cuales se encuentran cubiertas formando así aglomeraciones esféricas compactas. La muestra se observa porosa y con grietas.

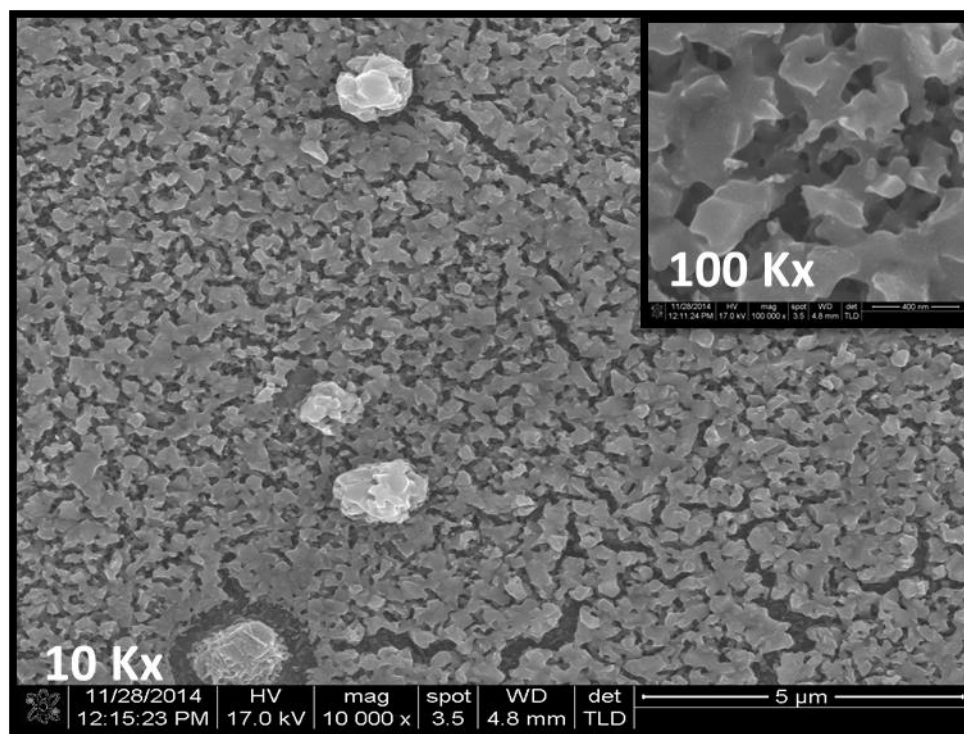


Figura 46. Micrografía de SEM de la muestra SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu_4SnS_4 -ortorrómbico).

4.2.4 Espectrofotometría UV-Vis-NIR

El análisis de las propiedades ópticas para las muestras con las condiciones SnS+Cu (30 nm)-400 °C con un espesor total de 360 nm, SnS+Cu (75 nm)-400 °C con 480 nm de espesor, y SnS+Cu (150 nm)-450 °C con 760 nm de espesor, correspondientes a las fases de Cu_2SnS_3 (cúbica)+ SnS_2 , Cu_2SnS_3 (tetragonal) y Cu_4SnS_4 (ortorrómbico), respectivamente, se presentan en la figura 47.

En las figuras 47a y 47b los espectros de transmitancia y reflectancia se presentan para las muestras de composición ternaria. En el espectro de transmitancia se observa que la condición de SnS+Cu (30 nm)-400 °C, presenta dos caídas (transiciones) las cuales son atribuidas a la combinación de fases presentes (Cu_2SnS_3 -cúbica y SnS_2), mencionadas anteriormente, las cuales se

determinaron por análisis de XRD. La condición SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -tetragonal) alcanza un valor de transmitancia cercano al 60% para una longitud de onda de 1500 nm, mostrando una curva similar a la reportada para la fase Cu_2SnS_3 [71]. Finalmente la condición de SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu_4SnS_4 -ortorrómbico) muestra una transmitancia alcanzando un valor de 20% en la longitud de onda de 1800 nm. Los espectros de reflectancia para las tres muestras no presentan cambios significativos entre ellas mostrando valores por debajo del 15%. Estos datos fueron utilizados para evaluar los coeficientes de absorción óptica, α de las muestras.

La gráfica con los coeficientes de absorción óptica (α) para las películas de composición ternaria se muestran en figura 47c. En la muestra con la condición SnS+Cu (30 nm)-400 °C se puede observar una combinación de transiciones, esto debido a que al final de la curva presenta una caída abrupta del coeficiente de absorción con respecto a la energía del fotón ($h\nu$) correspondiente a la transición directa, mientras que al principio se observa una caída no pronunciada correspondiente a la transición indirecta. Esta combinación de transiciones se le atribuye a las dos fases presentes en la muestra: Cu_2SnS_3 y SnS_2 , lo cual complica los cálculos de brecha de energía debido a que se desconoce la contribución existente entre ellas. Para la muestra con la condición: SnS+Cu (75 nm)-400 °C se observa una caída abrupta correspondiente a transiciones directas y finalmente la muestra con la condición SnS+Cu (150 nm)-450 °C presenta transiciones indirectas debido a que no se observa este cambio abrupto en el coeficiente de absorción óptica. Además, se observa que las muestras presentan altos coeficientes de absorción óptica, superiores a 10^4 cm^{-1} en el rango visible (1.6 - 3.3 eV).

En la figura 47d) se presentan los gráficos a partir de los cuales se determinó la brecha de energía para la condición SnS+Cu (150 nm)-450 °C, correspondiente a la fase ternaria Cu_4SnS_4 -tetragonal. El mejor ajuste se dio para un valor "m" de $\frac{1}{2}$ (E_g indirecto), lo cual concuerda con la ausencia de la caída

abrupta del α . La brecha obtenida es muy baja, de alrededor de 0.5 eV, lo cual ha sido reportado previamente para esta misma fase [30].

Para finalizar en la figura 47e) se muestra la brecha de energía para la condición SnS+Cu (75 nm)-400 °C correspondiente a la fase ternaria Cu_2SnS_3 tetragonal. En este caso al ser una transición directa, el valor que mejor se ajusto fue para $m=2$. La brecha evaluada fue de 0.96 eV, valor que coincide con lo reportado en [36, 59, 63](0.93-0.96), y muy cercano a otros reportes para esta misma fase, que ubican la brecha en rangos de 1-1.1 eV [21, 72, 73].

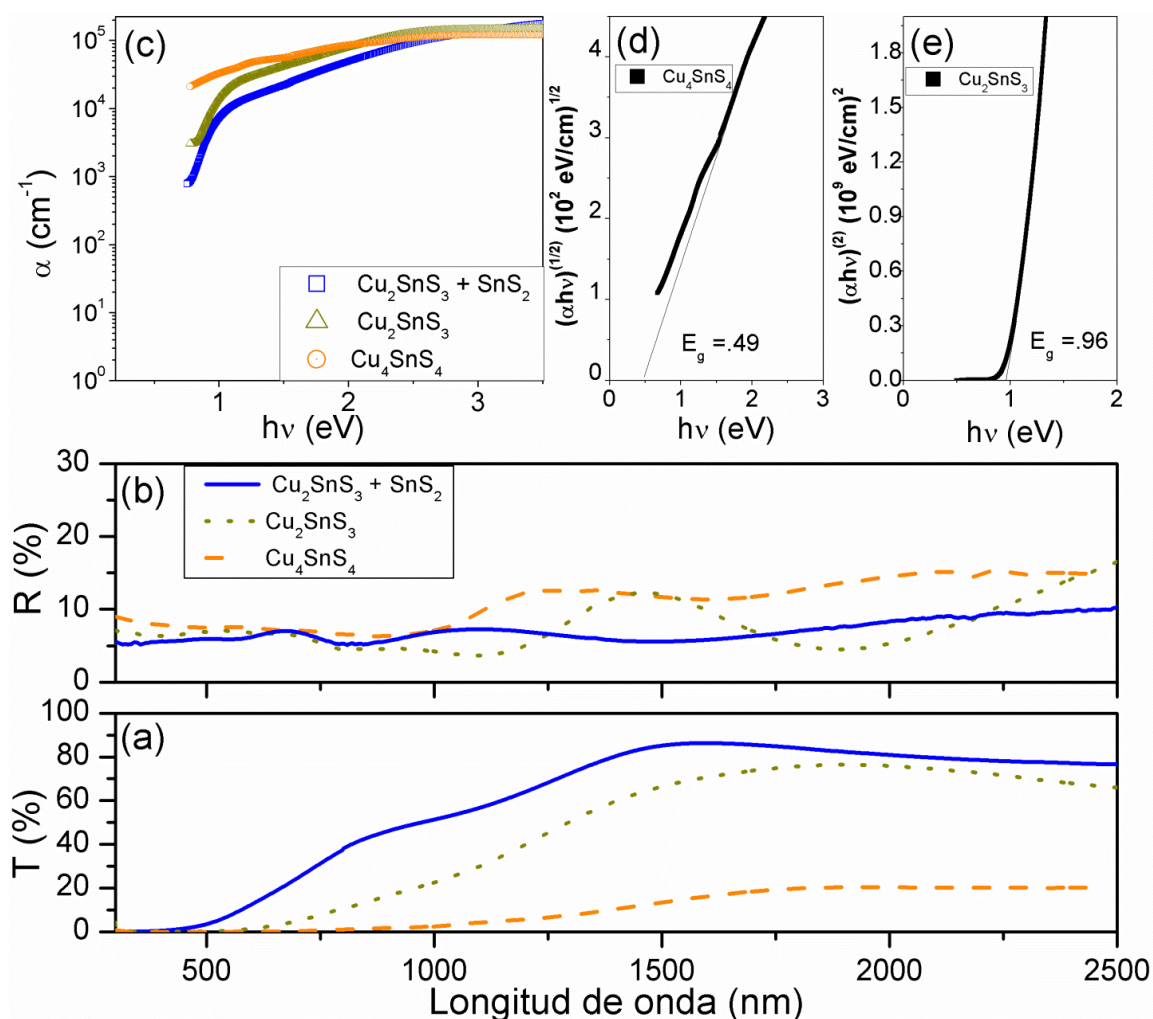


Figura 47. Propiedades ópticas de las muestras SnS+Cu (30 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -cubica; SnS_2 -hexagonal), SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu_2SnS_3 -tetragonal) y c) SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu_4SnS_4 -ortorrómbica); a) T%, b) R%, c) α , y cálculos de brecha de energía (d, e).

4.2.5 Caracterización Eléctrica

Las propiedades eléctricas de las muestras de Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 fueron investigadas utilizando el método de cuatro-puntas, mediciones de fotoconductividad y mediciones del efecto Hall. En la tabla 2 se presenta la concentración de portadores de carga, movilidad, conductividad y tipo de conductividad. Para la película delgada Cu_2SnS_3 -tetragonal, la conductividad eléctrica a temperatura ambiente fue de $17 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (tipo-p), con una movilidad de huecos de $3.62 \text{ cm}^2/\text{V s}$ y una concentración de portadores de carga (huecos) de 10^{19} cm^{-3} . Estos valores se encuentran dentro del rango reportado para esta fase [29, 64]. Para el Cu_4SnS_4 -ortorrómbico, la conductividad fue de $11 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (tipo-p), con una movilidad de huecos de $3.75 \text{ cm}^2/\text{V s}$ y una concentración de portadores de carga (huecos) de 10^{19} cm^{-3} . Los valores de conductividad para ambas muestras fueron verificados utilizando el equipo de fotoconductividad, obteniendo valores en el mismo orden: 9.8 y $8.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para las fases de Cu_2SnS_3 -tetragonal y Cu_4SnS_4 -ortorrómbico, respectivamente. Las muestras no presentaron fotoconductividad, esto se puede atribuir a que las muestras son muy conductivas por lo tanto la generación de portadores de carga no es apreciable.

Tabla 2. Concentración de portadores de carga, movilidad, conductividad y tipo de conductividad para las muestras de Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 .

Muestra	Concentración ($/\text{cm}^3$)	Movilidad (cm^2/Vs)	Conductividad (Ωcm) ⁻¹	Tipo de conductividad
Cu_2SnS_3	2.91e19	3.618	16.9	Tipo-p
Cu_4SnS_4	1.87e19	3.753	11.2	Tipo-p

El tipo de conductividad fue corroborado utilizando la técnica de punta caliente para las películas de Cu_2SnS_3 -tetragonal y Cu_4SnS_4 -ortorrómbica. Los resultados revelaron que ambas muestras presentan conductividad eléctrica tipo-p.

Con la metodología descrita en este capítulo se promovió la formación de fases ternarias del sistema Cu-Sn-S, calentando las muestras de SnS con capas evaporadas de Cu con espesores de 30, 50, 75 y 150 nm, en un horno tubular con presencia de polvos de azufre (0.1 g) a temperaturas de 400-450 °C, con

rampas de calentamiento de 10°C/min con una duración de 1 h. En concreto, se obtuvo la fase ternaria Cu_2SnS_3 con estructuras cristalinas cubica y tetragonal (figura 48) al incorporar 30 y 75 nm de cobre respectivamente, además de la fase ternaria Cu_4SnS_4 con estructura cristalina ortorrómbica al añadir 150 nm de cobre a una temperatura de 450 °C.

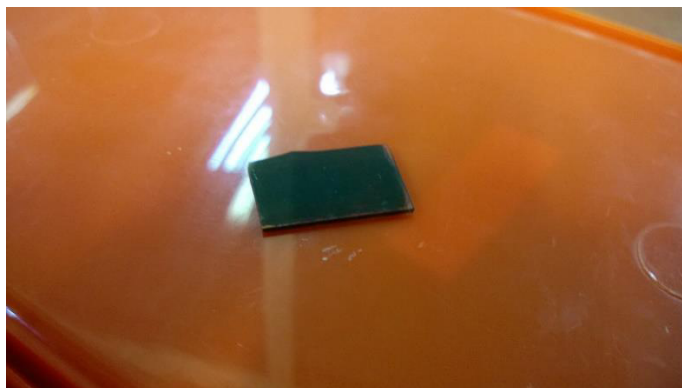


Figura 48. Película delgada de Cu_2SnS_3 con estructura cristalina tetragonal.

CONCLUSIONES

1.- Fueron investigados los efectos en las propiedades de las películas delgadas de SnS con capas de Cu evaporado (5, 10, 20 y 40 nm) con T.T. a 400 °C, 1 h en vacío.

2.- Los resultados de rayos X para las muestras de SnS con 5, y 10 nm de Cu evaporado indicaron la formación de la fase SnS ortorrómbico, sin mostrar presencia de alguna otra fase secundaria. La muestra de SnS con 40 nm de Cu muestra la formación de la fase metálica secundaria (Cu_3Sn).

3.- Las micrografías de SEM de las muestras de SnS (sin Cu y sin tratamiento) y SnS con las capas de Cu evaporado (10, 20 y 40 nm) con tratamiento térmico a 400 °C por 1 h en vacío, mostraron en general una morfología de hojuelas que al ir aumentando la cantidad de cobre, estas son cubiertas mostrando una morfología de hojuela abultada cada vez más densa y con menos porosidad.

4.- Los espectros de XPS confirmaron la presencia de los elementos Sn, S y Cu junto con su estado químico en la superficie de la muestras; además, se mostró el perfil de concentración en profundidad de estas películas delgadas. Los niveles de energía del Sn y S para las muestras de 5 y 10 nm de Cu corresponden a los de la fase SnS lo cual implica que la adición de 5 y 10 nm de cobre se comporta como dopado, corroborado también con DRX. En los espectros correspondientes a las muestras de SnS con Cu (20 y 40 nm), se observan corrimientos en los picos de S y Sn. Esto puede ser debido a la formación de fases secundarias como SnS_2 y/o Sn_2S_3 sin embargo, el análisis de DRX no mostró formación alguna de otra fase aunada a la de SnS para la muestra con 20 nm de Cu, mientras que para la muestra de 40 nm de Cu se formó la fase secundaria Cu_3Sn .

5.- Los resultados de las propiedades ópticas de las muestras de SnS:Cu (5, 10 nm) indicaron un cambio de transiciones ópticas indirectas a transiciones ópticas directas con brechas de energía de (1.3 eV). Además se observa que las

muestras presentan altos coeficientes de absorción óptica, superiores a 10^4 cm^{-1} en el rango visible (1.6 - 3.3 eV).

6.- Todas las muestras presentaron fotoconductividad. Además se observa que la conductividad de las películas va en aumento conforme se incrementa la concentración de Cu. Las conductividades eléctricas de las muestras de SnS con 10 y 20 nm de Cu, incrementaron 4 órdenes de magnitud: de $10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (SnS como preparado) a $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ (SnS:Cu), convirtiéndolas en posibles candidatos para ser utilizadas como capa absorbidora en dispositivos fotovoltaicos.

7.-Se promovió la formación de fases ternarias del sistema Cu-Sn-S al calentar las muestras de SnS con capas evaporadas de Cu (30, 50, 75 y 150 nm) en un horno tubular, con presencia de polvos de azufre (0.1 g) a temperaturas de 400-450 °C, con rampas de calentamiento de 10°C/min.

8.-Mediante XRD, se confirmó que las muestras horneadas a 400 °C, con 30 nm de Cu, muestran la fase ternaria: **Cu₂SnS₃-cúbica** además de una fase binaria secundaria (**SnS₂**). Al aumentar el espesor a 75 nm de Cu, se observa solamente la presencia de la fase ternaria **Cu₂SnS₃-tetragonal**. Al incrementar hasta 150 nm de Cu, se observa una fase secundaria de **Cu₇S₅**. Al incrementar la temperatura a 450 °C para la condición de 150 nm de Cu, se obtiene la formación de la fase ternaria **Cu₄SnS₄-ortorrómbica**.

9.- Los espectros de XPS para las muestras: Cu₂SnS₃-cúbica+SnS₂-hexagonal, Cu₂SnS₃-tetragonal y Cu₄SnS₄-ortorrómbica, confirmaron la presencia de los elementos Sn, S y Cu con su estado químico correspondiente $\text{Cu}_2^+ \text{Sn}^{4+} \text{S}_3^{2-}$ y $\text{Cu}_4^+ \text{Sn}^{4+} \text{S}_4^{2-}$; además, se mostró el perfil de concentración en profundidad de estas películas delgadas los cuales se encuentran distribuidos uniformemente sin mostrar cambios significativos desde la superficie de la película hasta el sustrato.

10.- En general las micrografías de SEM de las fases Cu_2SnS_3 -cúbica, Cu_2SnS_3 -tetragonal y Cu_4SnS_4 -ortorrómbica, presentan morfologías similares de granos irregulares, con aglomeraciones esféricas compactas tipo flor características de la película precursora de SnS (OR). Las muestras presentan porosidad.

11.- Las propiedades ópticas para la fase Cu_2SnS_3 -tetragonal con un espesor de 480 nm indicaron que esta presenta una transición óptica directa con brechas de energía en el rango 0.96 eV. La fase Cu_4SnS_4 -ortorrómbica con un espesor de 760 nm, presento una transición óptica indirecta con una brecha de energía alrededor de 0.5 eV. Además, ambas fases presentan coeficientes de absorción óptica superiores a 10^4 cm^{-1} en el rango visible (1.6 - 3.3 eV).

12.- Las muestras no presentaron fotorrespuesta. La fase Cu_2SnS_3 -tetragonal, mostro una conductividad eléctrica a temperatura ambiente de $17 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (tipo-p), con una movilidad de huecos de $3.62 \text{ cm}^2/\text{V s}$ y una concentración de huecos de 10^{19} cm^{-3} , mientras que para la fase Cu_4SnS_4 -ortorrómbico, la conductividad fue de $11 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (tipo-p), con una movilidad de huecos de $3.75 \text{ cm}^2/\text{V s}$ y una concentración de huecos de 10^{19} cm^{-3} . Ambas muestras presentan una alta conductividad, lo cual pueden ser aplicadas como capas tipo p^+ en dispositivos fotovoltaicos.

Se lograron cumplir los objetivos planteados en este proyecto de investigación al obtener por primera vez las fases ternarias Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 utilizando la combinación de las técnicas de baño químico y evaporación térmica, e incorporando el proceso de sulfurización, además de su correspondiente caracterización. También se obtuvieron películas delgadas de SnS dopadas con Cu, las cuales mostraron propiedades ópticas y eléctricas superiores al SnS (como preparado), convirtiéndolas en posibles candidatos para ser utilizadas como capa absorbedora en dispositivos fotovoltaicos.

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
<i>Figura 1. Representación esquemática simple de la banda de valencia, banda de conducción así como la banda prohibida.</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2. Diagrama E-k representativo de las bandas de energía de un semiconductor.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 3. Representación esquemática de una celda solar convencional.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 4. Tabla de eficiencias de las diferentes tecnologías de celdas solares a través del tiempo (NREL, 2014).</i>	<i>8</i>
<i>Figura 5. Resumen de fases conocidas del sistema Cu Sn S.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 6. Representación esquemática de un equipo para baño químico.</i>	<i>21</i>
<i>Figura 7. Diagrama esquemático del mecanismo de crecimiento de ion-por-ion.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 8. Diagrama esquemático del mecanismo de crecimiento por hidróxido (clúster).</i>	<i>23</i>
<i>Figura 9. Diagrama esquemático del mecanismo de descomposición del complejo.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 10. Representación esquemática de los componentes de una evaporadora térmica.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 11. Geometrías de resistencias.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 12. Representación esquemática de pulverización catódica por RF.</i>	<i>29</i>
<i>Figura 13. Representación esquemática del método de recubrimiento por centrifugación.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 14. Ilustración esquemática de un ciclo de depósito por capas atómicas.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 15. Representación esquemática del proceso de rocío pirolítico.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 16. Celda electrolítica para el electro-depósito de un metal, M, en solución acuosa con sales metálicas.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 17. Medición de rugosidad y espesor de una muestra mediante un perfilómetro de contacto.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 18. Perfilómetro Alpha-Step D-100</i>	<i>38</i>

<i>Figura 19. Representación esquemática del fundamento de la difracción de rayos X.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 20. Diagrama esquemático de un equipo de XPS.</i>	<i>40</i>
<i>Figura 21. Representación esquemática del efecto fotoeléctrico.</i>	<i>41</i>
<i>Figura 22. Muestras/patrones comúnmente utilizados para mediciones de resistividad y de efecto Hall: (A) barra Hall, (B) barra Hall con contactos, (C) cuadrado, (D) cruz Griega, (E) círculo, (F) trébol.</i>	<i>43</i>
<i>Figura 23. Representación de la medición de punta caliente en un semiconductor tipo-n.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 24. Sistema utilizado para la medición de la foto-respuesta; picoamperímetro (mod.6487), computadora y lámpara.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 25. Representación esquemática de la medición de conductividad en las películas semiconductoras.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 26. Representación esquemática de las señales generadas en el SEM cuando el haz de electrones interactúa con la muestra.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 27. Representación esquemática de un SEM.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 28. Metodología utilizada para el depósito sistemático.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 29. Vaso de precipitado con películas de SnS.</i>	<i>54</i>
<i>Figura 30. Patrón de difracción de rayos X de las muestras de SnS con capas de Cu evaporado (5, 10, 20 y 40 nm), sometidas a tratamiento térmico de 400 °C, 1 h.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 31. Espectro (survey) de XPS para muestras de SnS con capas de Cu evaporado (5, 10, 20 y 40 nm) con T.T. a 400 °C, 1 h en vacío.</i>	<i>58</i>
<i>Figura 32. Espectros de XPS de los elementos de Cu, Sn y S para las muestras de SnS con las capas evaporadas de Cu (5, 10, 20 y 40 nm) con T.T. a 400 °C, 1 h, en vacío.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 33. Micrografías de SEM de las muestras de referencia a) SnS) y de las muestras de: b) SnS+Cu(10 nm), c) SnS+Cu(20 nm) y d)SnS+Cu(40 nm) con T.T. a 400 °C, 1 h en vacío.</i>	<i>61</i>
<i>Figura 34. Propiedades ópticas de las películas delgadas de SnS: a) T%, b) R%, c) α, y cálculos de brecha de energía (d,e), para las muestras de SnS</i>	

(como preparado) y SnS+Cu (5, 10, 20 y 40 nm), con T.T. a 400 °C, 1 h en vacío.	64
Figura 35. Fotoconductividad de las muestras de SnS (como preparado) y SnS+Cu (5, 10, 20 y 40 nm) con T.T. (400 °C, 1 h, en vacío).	65
Figura 36. Horno tubular para la sulfurización de las películas delgadas.	68
Figura 37. Contenedor de muestras dentro del tubo para la sulfurización, los cuales se encuentran dentro del horno tubular.	69
Figura 38. XRD de las muestras de SnS con 30 nm de Cu evaporado, sometidas a sulfurización (0.03 y 0.1 gramos de azufre) a 400 °C durante 1 hora.	71
Figura 39. XRD de las muestras de SnS con capas de Cu (50, 75 y 150 nm) evaporado, sometidas a sulfurización utilizando 0.1 g de S, a 400 °C durante 1 h.	73
Figura 40. XRD de las muestras de SnS con capas de Cu (50, 75 y 150 nm) evaporado, sometidas a sulfurización utilizando 0.1 g de S a 450 °C durante 1 hora.	75
Figura 41. Espectro tipo survey de XPS de las muestras SnS+Cu (30 nm)-400 °C (Cu ₂ SnS ₃ -cúbica; SnS ₂ -hexagonal), SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu ₂ SnS ₃ -tetragonal) y SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu ₄ SnS ₄ -ortorrómbica).	76
Figura 42. Perfil de concentración de profundidad para las muestras a) SnS+Cu (30 nm)-400 °C (Cu ₂ SnS ₃ -cúbica; SnS ₂ -hexagonal), b) SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu ₂ SnS ₃ -tetragonal) y c) SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu ₄ SnS ₄ -ortorrómbica). .	78
Figura 43. Espectros de XPS de los elementos Cu, Sn y S para las muestras de muestras a) SnS+Cu (30 nm)-400 °C (Cu ₂ SnS ₃ -cúbica; SnS ₂ -hexagonal), b) SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu ₂ SnS ₃ -tetragonal) y c) SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu ₄ SnS ₄ -ortorrómbica).	80
Figura 44. Micrografía de SEM de la muestra de SnS+Cu (50 nm)-400 °C (Cu ₂ SnS ₃ -cúbica).	81
Figura 45. Micrografía de SEM de la muestra de SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu ₂ SnS ₃ -tetragonal).	82

<i>Figura 46. Micrografía de SEM de la muestra SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu₄SnS₄-ortorrombico).</i>	<i>83</i>
<i>Figura 47. Propiedades ópticas de las muestras SnS+Cu (30 nm)-400 °C (Cu₂SnS₃-cubica; SnS₂-hexagonal), SnS+Cu (75 nm)-400 °C (Cu₂SnS₃-tetragonal) y c) SnS+Cu (150 nm)-450 °C (Cu₄SnS₄-ortorrombica); a) T%, b) R%, c) α, y cálculos de brecha de energía (d, e).</i>	<i>85</i>
<i>Figura 48. Película delgada de Cu₂SnS₃ con estructura cristalina tetragonal....</i>	<i>87</i>

REFERENCIAS

- [1] "Introduction to Semiconductors," 2014. [Online]. Available: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/semiconductors/index.php>.
- [2] A.-E. Becquerel, "Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires," *Comt. Rend. Acad. Sci* 9, p. 561, 1839.
- [3] T. Markvart and L. Catañer, Eds., *Practical Handbook of Photovoltaics Fundamentals and Applications*. Elsevier Science Ltd, 2003.
- [4] A. Goetzberger, C. Hebling, and H.-W. Schock, "Photovoltaic materials, history, status and outlook," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 40, no. 1, pp. 1–46, Jan. 2003.
- [5] J. L. Gray, "The Physics of the Solar Cell," in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, A. Luque and S. Hegedus, Eds. John Wiley and Sons Ltd, 2003, pp. 61–111.
- [6] M. V. Madsen, "DTU Energy," 2015. [Online]. Available: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-solarcells/lc-introduction.html>. [Accessed: 03-Mar-2015].
- [7] "Solar Tech USA," 2014. [Online]. Available: <http://www.solartech-usa.com/types-of-solar-cells>.
- [8] D. Avellaneda, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, "Polymorphic Tin Sulfide Thin Films of Zinc Blende and Orthorhombic Structures by Chemical Deposition," pp. 517–525, 2008.
- [9] F. Alharbi, J. D. Bass, A. Salhi, A. Alyamani, H.-C. Kim, and R. D. Miller, "Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: Alternative to conventional materials," *Renew. Energy*, vol. 36, no. 10, pp. 2753–2758, Oct. 2011.
- [10] A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, and A. Ortiz, "Fabrication of SnS₂/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 452–456, Jun. 2005.
- [11] T. H. Sajeesh, A. R. Warriar, C. S. Kartha, and K. P. Vijayakumar, "Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 15, pp. 4370–4374, May 2010.

- [12] H. Martínez and D. Avellaneda, "Modifications in SnS thin films by plasma treatments," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 272, pp. 351–356, Feb. 2012.
- [13] H.-T. Hsu, M.-H. Chiang, C.-H. Huang, W.-T. Lin, Y.-S. Fu, and T.-F. Guo, "Effects of Ge- and Sb-doping and annealing on the tunable bandgaps of SnS films," *Thin Solid Films*, Oct. 2014.
- [14] K. S. Kumar, A. G. Manohari, S. Dhanapandian, and T. Mahalingam, "Physical properties of spray pyrolyzed Ag-doped SnS thin films for opto-electronic applications," *Mater. Lett.*, vol. 131, pp. 167–170, Sep. 2014.
- [15] K. Santhosh Kumar, C. Manoharan, S. Dhanapandian, A. Gowri Manohari, and T. Mahalingam, "Effect of indium incorporation on properties of SnS thin films prepared by spray pyrolysis," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 125, no. 15, pp. 3996–4000, Aug. 2014.
- [16] A. de Kergommeaux, J. Faure-Vincent, A. Pron, R. de Bettignies, and P. Reiss, "SnS thin films realized from colloidal nanocrystal inks," *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 376–379, May 2013.
- [17] B. Ghosh, R. Bhattacharjee, P. Banerjee, and S. Das, "Structural and optoelectronic properties of vacuum evaporated SnS thin films annealed in argon ambient," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 8, pp. 3670–3676, Feb. 2011.
- [18] K. Hartman, J. L. Johnson, M. I. Bertoni, D. Recht, M. J. Aziz, M. A. Scarpulla, and T. Buonassisi, "SnS thin-films by RF sputtering at room temperature," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7421–7424, Aug. 2011.
- [19] K. T. Ramakrishna Reddy, P. Purandar Reddy, R. W. Miles, and P. K. Datta, "Investigations on SnS films deposited by spray pyrolysis," *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 17, no. 1–2, pp. 295–298, Jun. 2001.
- [20] M. Ichimura, K. Takeuchi, Y. Ono, and E. Arai, "Electrochemical deposition of SnS thin films," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 98–101, Feb. 2000.
- [21] Z. Su, K. Sun, Z. Han, F. Liu, Y. Lai, J. Li, and Y. Liu, "Fabrication of ternary Cu–Sn–S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 32, p. 16346, 2012.
- [22] U. Chalapathi, Y. B. K. Kumar, S. Uthanna, and V. S. Raja, "Investigations on Cu₃SnS₄ thin films prepared by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, Jan. 2014.
- [23] D. Wu, C. Knowles, and L. Chang, "Copper-tin sulphides in the system Cu–Sn–S," *Mineral. Mag.*, vol. 50, no. June, pp. 323–325, 1986.

- [24] S. Abermann, "Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells," *Sol. Energy*, vol. 94, pp. 37–70, 2013.
- [25] D. J. J. Scragg, *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics*. Springer, 2011.
- [26] R. Bodeux, J. Leguay, and S. Delbos, "Influence of composition and annealing on the characteristics of Cu_2SnS_3 thin films grown by cosputtering at room temperature," *Thin Solid Films*, Sep. 2014.
- [27] H. Dahman, S. Rabaoui, a. Alyamani, and L. El Mir, "Structural, morphological and optical properties of Cu_2SnS_3 thin film synthesized by spin coating technique," *Vacuum*, vol. 101, pp. 208–211, Mar. 2014.
- [28] D. Tiwari, T. K. Chaudhuri, T. Shripathi, U. Deshpande, and R. Rawat, "Non-toxic, earth-abundant 2% efficient Cu_2SnS_3 solar cell based on tetragonal films direct-coated from single metal-organic precursor solution," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 113, pp. 165–170, 2013.
- [29] V. P. G. Vani, M. V. Reddy, and K. T. R. Reddy, "Thickness-Dependent Physical Properties of Coevaporated Cu_4SnS_4 Films," vol. 2013, 2013.
- [30] Q. Chen, X. Dou, Z. Li, Y. Ni, J. Chen, F. Zhou, Y. Yamaguchi, and S. Zhuang, "Study on the photovoltaic property of Cu_4SnS_4 synthesized by mechanochemical process," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 125, no. 13, pp. 3217–3220, Jul. 2014.
- [31] D. M. Berg, R. Djemour, L. Gütay, G. Zoppi, S. Siebentritt, and P. J. Dale, "Thin film solar cells based on the ternary compound Cu_2SnS_3 ," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 19, pp. 6291–6294, Jul. 2012.
- [32] A. Kassim, T. A. N. W. E. E. Tee, A. M. Sharif, D. K. Abdullah, H. O. S. Min, and N. Saravanan, "Influence of bath temperature and PH value on properties of chemically deposited Cu_4SnS_4 ," vol. 4, pp. 345–348, 2009.
- [33] M. Bouaziz, M. Amlouk, and S. Belgacem, "Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 sprayed thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2527–2530, Feb. 2009.
- [34] M. T. S. Nair, C. Lop z-Mata, O. GomezDaza, and P. K. Nair, "Copper tin sulfide semiconductor thin films produced by heating SnS – CuS layers deposited from chemical bath," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 8, pp. 755–759, Aug. 2003.

- [35] X. Chen, H. Wada, A. Sato, and M. Mieno, "Synthesis , Electrical Conductivity , and Crystal Structure of $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ and Structure Refinement of Cu_2SnS_3 ," vol. 151, no. 139, pp. 144–151, 1998.
- [36] S. Fiechter, M. Martinez, G. Schmidt, W. Henrion, and Y. Tomm, "Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu–Sn–S," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 64, no. 9–10, pp. 1859–1862, Sep. 2003.
- [37] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, *Thin Film Materials Tecnology*. William Andrew, 2004.
- [38] A. Goswami, *Thin Film Fundamentals*. New Age International Ltd., 1996.
- [39] C. Gao, H. Shen, L. Sun, and Z. Shen, "Chemical bath deposition of SnS films with different crystal structures," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 9, pp. 1413–1415, May 2011.
- [40] E. Guneri, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, F. Gode, and C. Gumus, "Applied Surface Science Effect of deposition time on structural , electrical , and optical properties of SnS thin films deposited by chemical bath deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 4, pp. 1189–1195, 2010.
- [41] S. Zhang and S. Cheng, "Thermally evaporated SnS:Cu thin films for solar cells," *Micro Nano Lett.*, vol. 6, no. 7, p. 559, 2011.
- [42] T. H. Sajeesh, A. S. Cherian, C. S. Kartha, and K. P. Vijayakumar, "Engineering Structural and Opto-Electronic Properties of SnS Films Deposited using Chemical Spray Pyrolysis Technique by Controlling pH of the Precursor Solution," *Energy Procedia*, vol. 15, pp. 325–332, Jan. 2012.
- [43] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. Marcel Dekker Inc., 2002.
- [44] S. L. Loredó, "Formación de CuInS_2 a partir de multicapas de In_2S_3 -CuS como absorbedor en celdas solares," Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.
- [45] P. M. Martin, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Third Edit. Elsevier Inc., 2010.
- [46] D. M. Mattox, "Physical vapor deposition (PVD) processes," *Met. Finish.*, vol. 99, pp. 409–423, Jan. 2001.
- [47] J. Orava, T. Kohoutek, and T. Wagner, "9 – Deposition techniques for chalcogenide thin films," in *Chalcogenide Glasses*, 2014, pp. 265–309.

- [48] J. B. Mooney, "Spray Pyrolysis Processing," *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 12, pp. 81–101, 1982.
- [49] L. Filipovic, S. Selberherr, G. C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, K. Anton, J. Teva, J. Kraft, and F. Schrank, "Modeling Spray Pyrolysis Deposition," vol. II, pp. 6–11, 2013.
- [50] C. Guild, S. Biswas, Y. Meng, T. Jafari, A. M. Gaffney, and S. L. Suib, "Perspectives of spray pyrolysis for facile synthesis of catalysts and thin films: An introduction and summary of recent directions," *Catal. Today*, vol. 238, pp. 87–94, Dec. 2014.
- [51] a. Mallik and B. C. Ray, "Evolution of Principle and Practice of Electrodeposited Thin Film: A Review on Effect of Temperature and Sonication," *Int. J. Electrochem.*, vol. 2011, pp. 1–16, 2011.
- [52] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition*, Second Edi. John Wiley and Sons, 2006.
- [53] C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, Eds., *Encyclopedia of Materials Characterization*. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [54] E. N. Kaufmann, *Characterization of Materials*. John Wiley and Sons, 2003.
- [55] W. C.D., R. W.M., D. L.E., M. J.F., and M. G.E., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin Elmer, 1979.
- [56] G. Golan, A. Axelevitch, B. Gorenstein, and V. Manevych, "Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors," *Microelectronics J.*, vol. 37, no. 9, pp. 910–915, Sep. 2006.
- [57] J. Goldstein, C. E. Lyman, D. E. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D. C. Joy, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Third Edit. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [58] N. Yao and Z. L. Wang, Eds., *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*. Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [59] Z.-W. Li, X.-H. Li, X.-J. Tao, Z.-J. Zhang, and L.-G. Yu, "Preparation and characterization of Cu₃Sn nanoparticles via a facile ultrasonic irradiation," *Mater. Lett.*, vol. 67, no. 1, pp. 142–144, Jan. 2012.
- [60] R. Z. Hu, Y. Zhang, and M. Zhu, "Microstructure and electrochemical properties of electron-beam deposited Sn–Cu thin film anodes for thin film lithium ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 8, pp. 3377–3385, Mar. 2008.

- [61] D. Avellaneda, B. Krishnan, a. C. Rodriguez, T. K. Das Roy, and S. Shaji, "Heat treatments in chemically deposited SnS thin films and their influence in CdS/SnS photovoltaic structures," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, pp. 0–7, 2014.
- [62] F. Jiang, H. Shen, C. Gao, B. Liu, L. Lin, and Z. Shen, "Preparation and properties of SnS film grown by two-stage process," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, pp. 4901–4905, 2011.
- [63] P. a Fernandes, P. M. P. Salomé, and a F. Da Cunha, "Thin Films Prepared By Sulfurizing Stacked Metal Precursors," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 43, p. 215403, 2010.
- [64] V. Janickis, "Formation of conducting copper sulfide layers on polyamide 6 using polythionates and analysis of these layers," vol. 19, no. 1, pp. 32–39, 2008.
- [65] B. Li, Y. Xie, J. Huang, and Y. Qian, "Synthesis, Characterization, and Properties of Nanocrystalline Cu_2SnS_3 ," *J. Solid State Chem.*, vol. 153, no. 1, pp. 170–173, Aug. 2000.
- [66] A. R. H. F. Ettema and C. Haas, "An X-ray photoemission spectroscopy study of interlayer charge transfer in some misfit layer compounds," *J. Phys. Condens. Matter*, 1993.
- [67] X. Chen, X. Wang, C. An, J. Liu, and Y. Qian, "Preparation and characterization of ternary Cu-Sn-E ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) semiconductor nanocrystallites via a solvothermal element reaction route," *J. Cryst. Growth*, vol. 256, no. 3–4, pp. 368–376, Sep. 2003.
- [68] X. Liang, Q. Cai, W. Xiang, Z. Chen, J. Zhong, Y. Wang, M. Shao, and Z. Li, "Preparation and Characterization of Flower-like Cu_2SnS_3 Nanostructures by Solvothermal Route," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, no. 3, pp. 231–236, 2013.
- [69] M. Di Giulio, A. Serra, A. Tepore, R. Rella, P. Siciliano, and L. Mirengi, "Influence of the deposition parameters on the physical properties of tin pxide thin films," *Mater Sci. Forum*, pp. 143–148, 1996.
- [70] D. Avellaneda, B. Krishnan, T. K. Das Roy, G. a. Castillo, and S. Shaji, "Modification of structure, morphology and physical properties of tin sulfide thin films by pulsed laser irradiation," *Appl. Phys. A*, pp. 667–672, 2012.
- [71] D. Avellaneda, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, " Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 Thin Films via Chemical Deposition for Photovoltaic Application," pp. 346–352, 2010.

- [72] N. R. Mathews, J. Tamy Benítez, F. Paraguay-Delgado, M. Pal, and L. Huerta, "Formation of Cu_2SnS_3 thin film by the heat treatment of electrodeposited SnS-Cu layers," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 24, pp. 4060–4067, 2013.
- [73] M. Bouaziz, J. Ouerfelli, S. K. Srivastava, J. C. Bernède, and M. Amlouk, "Growth of Cu_2SnS_3 thin films by solid reaction under sulphur atmosphere," *Vacuum*, vol. 85, no. 8, pp. 783–786, Feb. 2011.