

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



PROCESOS DE SULFURIZACION EN PELICULAS DELGADAS DE SnS.

T E S I S

Para obtener el Grado de Maestría en Ciencias de la
Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales

PRESENTA

ING. IVAN SANCHEZ OROZCO

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L.

Junio 2022

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



PROCESOS DE SULFURIZACION EN PELICULAS DELGADAS DE SnS.

TESIS

Para obtener el Grado de Maestría en Ciencias de la
Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales

PRESENTA

ING. IVAN SANCHEZ OROZCO

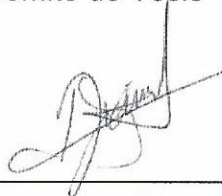
Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L.

Junio 2022

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

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "PROCESOS DE SULFURIZACIÓN EN PELÍCULAS DELGADAS DE SnS" realizada por el alumno IVÁN SÁNCHEZ OROZCO, con el número de matrícula 1428725, sea aceptada para su defensa como opción al grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

El comité de Tesis



Dr. David Avellaneda Avellaneda

Asesor



Dr. Sadasivan Shaji

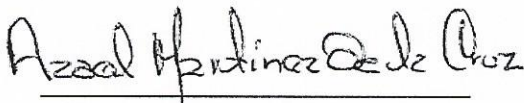
Revisor



Dr. Jorge O. Gonzáles Garza

Revisor

Vo. Bo.



Dr. Azael Martínez de la Cruz
Coordinador Posgrado en Materiales



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirección de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Junio 2022

DEDICATORIA

Agradezco el apoyo incondicional que me brindaron mis padres y hermanos, a ustedes les dedico este trabajo.

A mi esposa e hijos, Saira Yaresi Muñoz Ibarra, Iván Santino Sánchez Muñoz y Fabrizio Alek Sánchez Muñoz. Que son mi motivación de cada día.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor de tesis de maestría, Dr. David Avellaneda por los conocimientos brindados durante los estudios de Maestría, por el apoyo en las dudas y enseñanzas en el laboratorio, con los equipos de caracterización y depósito.

Al Dr. Shaji y al Dr. Jorge Oswaldo González Garza, revisores de este trabajo de tesis, por sus observaciones y tiempo empleado para mejorar este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio que me brindaron conocimientos que me ayudaron a continuar este trabajo

A La Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) y a La Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), por facilitar sus instalaciones para poder realizar mis estudios de posgrado, y poder emplear los laboratorios del área del Posgrado en Materiales.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de posgrado otorgada para la realización de los estudios de Maestría. También por el apoyo económico del proyecto de CONACYT-SEP, CB-2014/241022, con el número de becario: 24383.

TABLA DE CONTENIDO

INDICE	i	
LISTA DE FIGURAS	iii	
LISTA DE TABLAS	v	
CAPÍTULO I: SEMICONDUCTORES EN PELÍCULA DELGADA		
1.1	Introducción	1
1.2	Materiales	2
1.3	Semiconductores	4
1.3.1	Semiconductores intrínsecos	5
1.3.2	Semiconductores extrínsecos	7
1.4	Semiconductores en película delgada	9
1.4.1	Métodos de depósito	10
1.4.2	Técnicas de caracterización	20
1.4.3	Tratamientos postdepósito	26
2 CAPÍTULO II: PELÍCULAS DELGADAS DE SULFUROS DE ESTAÑO: DESARROLLO Y PROPIEDADES		
2.1	Estructura del SnS	29
2.1.1	Películas delgadas de SnS	30
2.2	Películas delgadas de SnS ₂ .	31
2.3	Películas delgadas de Sn ₂ S ₃	32
2.4	Justificación del trabajo	32
2.5	Objetivos	33
2.5.1	Objetivo general	33
2.5.2	Objetivos específicos	33
3 CAPÍTULO III: DEPÓSITO Y SULFURIZACIÓN DE PELÍCULAS DE SnS		

INDICE

3.1	Introducción	34
3.2	Materiales empleados	35
3.3	Películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS)	35
3.4	Tratamientos térmicos de sulfurización	36
3.5	Caracterización	37
3.6	Resultados y discusión	38
3.6.1	Difracción de rayos X	38
3.6.2	Raman	42
3.6.3	XPS	44
3.6.4	SEM	47
3.6.5	Propiedades ópticas	49
3.6.6	Propiedades eléctricas	50
4	CAPÍTULO IV: RESULTADOS DEL POST-TRATAMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SNS Y CONCLUSIONES DE LA INVESTIGACIÓN	
4.1	Conclusiones generales	54
	REFERENCIAS	57

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Esquemas generales de bandas de energía
- Figura 2.** Elementos comunes empleados en compuestos semiconductores.
- Figura 3.** Propiedades del Silicio: **a)** Estructura electrónica, **b)** representación esquemática, **c)** estructura cristalina (diamante).
- Figura 4.** Movimiento de cargas en un semiconductor intrínseco.
- Figura 5.** Niveles de energía de semiconductores extrínsecos.
- Figura 6.** Elementos básicos en técnica de depósito por baño químico.
- Figura 7.** Representación esquemática de los componentes de una evaporadora térmica.
- Figura 8.** Botes de alambre y láminas metálicas para el proceso de evaporación térmica.
- Figura 9.** Representación esquemática del proceso de rocío pirolítico.
- Figura 10.** Representación esquemática del proceso de pulverización catódica.
- Figura 11.** Representación esquemática del método de recubrimiento por centrifugación.
- Figura 12.** Ilustración esquemática de un ciclo de depósito por capas atómicas.
- Figura 13.** Señales generadas en la técnica de SEM, al interactuar el haz de electrones con la muestra.
- Figura 14.** Esquema de un microscopio electrónico de barrido
- Figura 15.** Elementos en un sistema de caracterización por XPS.
- Figura 16.** Diagrama que ilustra la deducción de la Ley de Bragg, por la diferencia de distancia que recorre el haz incidente al interactuar con la muestra.
- Figura 17.** Medición de espesor en una muestra, empleando un perfilómetro de contacto.
- Figura 18.** Hornos para tratamientos térmicos: Mufla (izquierda), y horno de vacío (derecha).
- Figura 19.** Horno del tipo tubular, para procesos de sulfurización.
- Figura 20.** Izquierda: Estructura sal de roca (NaCl) distorsionada del SnS, derecha: estructura en capas de los calcogenuros de estaño.
- Figura 21.** Película delgada de sulfuro de estaño depositada sobre sustrato de vidrio.
- Figura 22.** Películas delgadas de SnS sometidas a tratamientos térmicos en presencia de azufre (sulfurización) delgada de sulfuro de estaño depositada sobre sustrato de vidrio.

Figura 23. XRD de muestras sulfurizadas a 350 °C.

Figura 24. XRD de muestras sulfurizadas a 400 °C.

Figura 25. XRD de muestras sulfurizadas a 450 °C.

Figura 26. XRD de muestra de SnS como preparadas (a), y con tratamientos térmicos en presencia de azufre (15 mg), a temperaturas de 400 °C (b) y 450 °C (c) de azufre. El estándar de Sn₂S₃ (arriba), así como los planos de las fases SnS (*) y SnS₂ (***) también se incluyen.

Figura 27. Espectros Raman de las películas delgadas de SnS como preparadas, así como las muestras sulfurizadas (15 mg de azufre) a temperaturas de 400 y 450 °C.

Figura 28. Espectros de XPS de alta resolución de las muestras de SnS (como preparado), SnS sulfurizado a 400 °C (SnS₂), y SnS sulfurizado a 450 °C (Sn₂S₃): picos de Sn 3d (a), S 2p (b), y espectros de banda de valencia (c).

Figura 29. Espectros de XPS tipo survey, mostrando los elementos determinados en la superficie, después de la limpieza con el cañon de iones de argón.

Figura 30. Micrografías de SEM con magnificaciones de 5000 x y 30 000 x (recuadro), para las muestras de SnS (superior izquierda, (a)), SnS₂ (superior derecha, (b)), y Sn₂S₃ (inferior, (c)).

Figura 31. Propiedades ópticas de muestras de película delgada de SnS, SnS₂ y Sn₂S₃: (a) reflectancia %, (b) transmitancia %, (c) coeficiente de absorción óptico (α), y (d-e) cálculo de brecha de energía.

Figura 32. Conductividad de las fases obtenidas en este trabajo: SnS, SnS₂ y Sn₂S₃, utilizando lámpara halógena de tungsteno; (b) Fotorespuesta de las fases iluminadas con LED de diferentes longitudes de onda. En todos los casos, el voltaje aplicado a través de los electrodos fue de 100 V.

Figura 33. Fotorespuesta de muestras de SnS horneado en vacío, a 350 °C, 1 h, iluminando con LEDS de distintas longitudes de onda.

Figura 34. Conductividad de las muestras de SnS como preparado, y sulfurizadas a las distintas temperaturas: 350, 400 y 450 °C.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1: Resistividad de algunos materiales.

CAPÍTULO I

SEMICONDUCTORES EN PELÍCULA DELGADA

1.1 Introducción

Este capítulo expone las bases sobre los principios y definiciones sobre semiconductores: características, ecuaciones básicas, tipos, etc. Además, se detalla sobre películas delgadas semiconductoras, en particular sobre películas delgadas de sulfuro de estaño: sus características, métodos de preparación, propiedades, y en general, antecedentes sobre este material semiconductor en película delgada. Se exponen también, la justificación del trabajo de investigación de tesis presentado, así como el objetivo general, específicos, e hipótesis del trabajo.

1.2 Materiales

Los materiales se pueden dividir de manera general en: metales, semiconductores, aislantes, polímeros y materiales compuestos. Sus comportamientos son completamente diferentes, así como sus propiedades. Una de las formas de diferenciarlos es de acuerdo a la forma en que los electrones se comportan en dichos materiales. En la figura 1, se muestran de manera esquemática, las bandas de conducción y de valencia en los materiales.

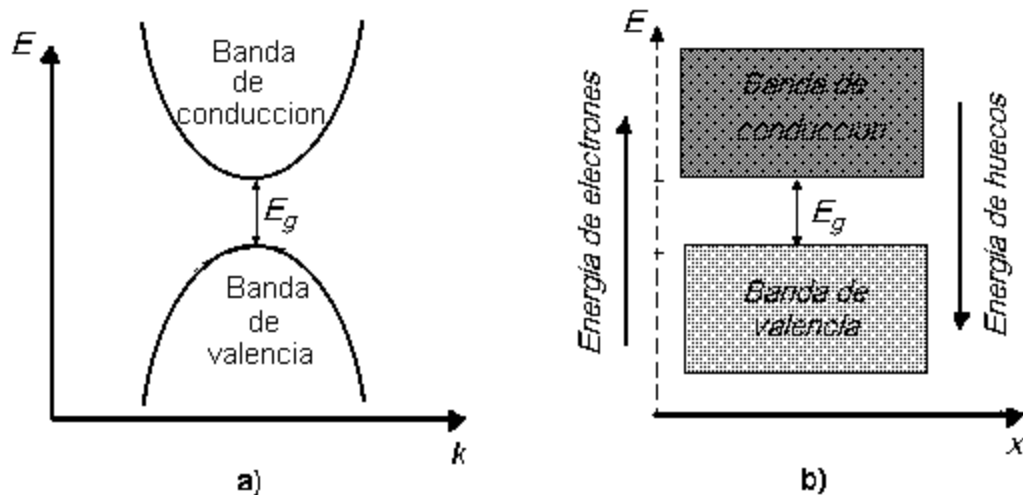


Figura 1. Esquemas generales de bandas de energía..

Considerando los estados energéticos disponibles para los electrones, podemos clasificar los materiales de acuerdo a lo siguiente:

Aislantes: En estos, la banda de valencia se encuentra llena a una temperatura de 0 K, y su banda de conducción se encuentra vacía. Cuando se aumenta la temperatura, los electrones adquieren energía térmica y se excitan, pero debido a que la distancia entre la banda de conducción y la de valencia es grande, estos electrones no podrán llegar a la banda de conducción. A la distancia entre estas bandas, se le conoce como brecha de energía

CAPITULO I: SEMICONDUCTORES EN PELÍCULA DELGADA

prohibida, y es una energía que los electrones no pueden adquirir en un material determinado. Las resistividades en los aislantes son mayores a $10^{10} \Omega\text{-cm}$.

Semiconductores, en estos, la brecha de energía es menor cuando la comparamos con los aislantes, de tal manera que mediante energía térmica u óptica, se puede promover a los electrones de la banda de valencia, hacia la de conducción. Con esto, dichos materiales disminuyen su resistividad eléctrica, encontrándose valores en amplios rangos, en función de la temperatura empleada, o bien, del tipo de semiconductor.

Conductores, las bandas de valencia y de conducción, están superpuestas, de modo que se presentan solo una banda continua, con muchos electrones así como niveles energéticos vacíos. Al no haber una brecha de energía, los electrones se mueven muy fácilmente al aplicarles un campo eléctrico externo. En este tipo de materiales, la resistividad eléctrica es del orden de 10^{-6} a $10^{-4} \Omega \text{ cm}$.

En la siguiente tabla 1, se muestran los valores de resistividad (ρ) para diversos materiales, a una temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [1].

Sustancia		$\rho (\Omega \cdot m)$	Sustancia		$\rho (\Omega \cdot m)$	
Conductores			Semiconductores			
Metales	Plata	1.47×10^{-8}	Carbono puro (grafito)		3.5×10^{-5}	
	Cobre	1.72×10^{-8}	Germanio puro		0.60	
	Oro	2.44×10^{-8}	Silicio puro		2300	
	Aluminio	2.75×10^{-8}	Aislantes			
	Tungsteno	5.25×10^{-8}	Ámbar		5×10^{14}	
	Acero	20×10^{-8}	Vidrio		$10^{10}\text{--}10^{14}$	
	Plomo	22×10^{-8}	Lucita		$>10^{13}$	
	Mercurio	95×10^{-8}	Mica		$10^{11}\text{--}10^{15}$	
	Aleaciones	Manganina (84% Cu, 12% Mn, 4% Ni)	44×10^{-8}	Cuarzo (fundido)		75×10^{16}
		Constantán (60% Cu, 40% Ni)	49×10^{-8}	Azufre		10^{15}
Nicromel		100×10^{-8}	Teflón		$>10^{13}$	
			Madera		$10^8\text{--}10^{11}$	

Tabla 1: Resistividad de algunos materiales.

Se puede observar que entre los metales y aislantes, existe una diferencia de más de 20 órdenes de magnitud en los valores de resistividad. Sin embargo, los semiconductores puros que se muestran en la tabla (Carbono, Germanio, Silicio), muestran valores de

resistividad en un rango de $10^{-5} - 10^3 \Omega \text{ m}$, que son intermedios entre los de metales y aislantes. Sin embargo, este criterio para catalogar a los materiales no es del todo preciso, ya que los rangos no están bien definidos, y se pueden tener materiales semiconductores cuya resistividad esté muy cercana a la de los metales. Para tener un mejor criterio para categorizar los materiales, se debe tener en cuenta su comportamiento con la temperatura, y de esta manera, es fácil determinar si un material es semiconductor o aislante. Esto es debido a que los metales aumentan su resistividad con la temperatura, mientras que en los semiconductores sucede lo opuesto: al aumentar la temperatura, conducen de mejor manera. Para poder entender este comportamiento en los semiconductores, es necesario conocer algo de teoría al respecto, la cual se presenta a continuación.

1.3 Semiconductores

De manera general, podemos definir a un semiconductor como un material cuyo comportamiento eléctrico está determinado, entre otros factores, por la temperatura: a temperaturas elevadas, se comporta como un metal ya que su conducción es elevada, por el alto número de electrones libres. A temperaturas cercanas a 0 K, su comportamiento es como el de un aislante, ya que no tiene electrones libres que puedan conducir.

Típicamente, los semiconductores son materiales cuyos átomos constituyentes pertenecen al grupo IV de la tabla periódica, siendo el Silicio (Si) y el Germanio (Ge) de los más comunes y estudiados. Sin embargo, también se pueden encontrar semiconductores cuya composición es una combinación de átomos del grupo III y V (semiconductores III-V), o del grupo II y grupo VI (semiconductores II-VI).

El silicio constituye el material semiconductor más empleado, ya que constituye la base para los chips de circuitos integrados, y es la tecnología más madura que se ha implementado en celdas solares. Sin embargo, en la actualidad son comunes materiales semiconductores de composición binaria (GaAs, CuS, CdS, SnS, etc.), ternaria (Cu_2SnS_3 ,

CuSbS₂, CuInSe, etc,) e inclusive composiciones cuaternarias (CuInGaSe, CuZnSnS). En la figura 2 se muestran los elementos empleados en materiales semiconductores.

							VIIIA
							2 He 4.003
		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	
		5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.183
		13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
IB	IIB						
29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.909	36 Kr 83.80
47 Ag 107.870	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.904	54 Xe 131.30
79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.980	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)

Figura 2. Elementos comunes empleados en compuestos semiconductores.

1.3.1 Semiconductores intrínsecos

Podemos definir a los semiconductores “*intrínsecos*”, cuando se trata de semiconductores con alto grado de pureza, debido a que el comportamiento que presentan está determinado únicamente por sus propiedades intrínsecas. Tomando al material semiconductor más común, el Silicio que posee una estructura cristalina de diamante, y cuatro electrones de valencia; los cuatro enlaces covalentes que presenta se encuentran simétricamente arreglados, participando en ellos, sus cuatro electrones de valencia de cada átomo. Estos esquemas se muestran en la figura 3.

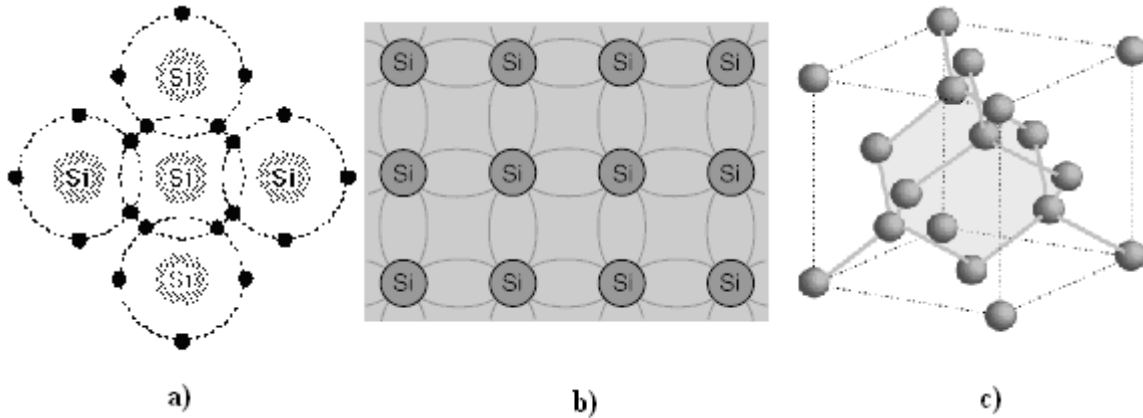


Figura 3. Propiedades del Silicio: **a)** Estructura electrónica, **b)** representación esquemática, **c)** estructura cristalina (diamante).

A una temperatura de 0 K, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia, y para que un electrón logre excitarse y alcanzar la banda de conducción, ocupando ahí un estado energético, debemos proporcionarle energía mayor ó igual a la brecha de energía, que en el caso del silicio, corresponde a un valor de aproximadamente 1.1 eV. Esta energía puede ser debida a excitación térmica, o bien por fotones, al iluminar el material. A mayor temperatura o intensidad de la fuente de luz, mayor será el número de electrones que serán excitados. Estos electrones en la banda de conducción pueden considerarse como partículas libres que aportan para la conductividad eléctrica del material.

Otro aporte a dicha conductividad es debido a los enlaces rotos creados por los electrones excitados, que crean lugares donde hace falta un electrón, o bien “huecos” que se desplazan de manera opuesta a los electrones, y por lo tanto se consideran como si fueran portadores de carga positiva. Por lo tanto, la corriente total es debida a los electrones que se mueven en una dirección, y a los huecos desplazándose en dirección contraria. Este comportamiento se puede observar de manera esquemática en la figura 4.

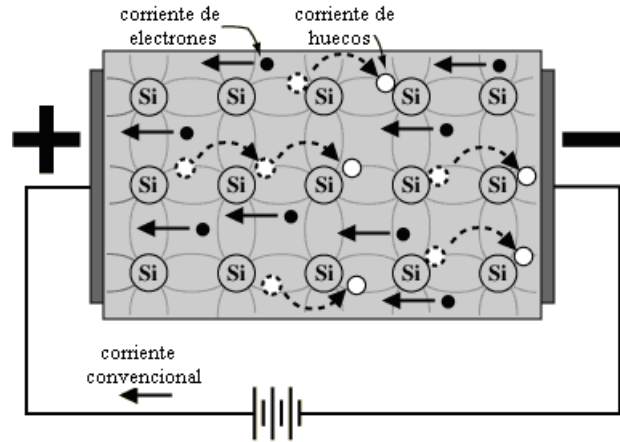


Figura 4. Movimiento de cargas en un semiconductor intrínseco.

Una de las características fundamentales en los materiales semiconductores intrínsecos, es que el número de portadores de carga negativos, n (electrones), es en todo momento igual al número de portadores de carga positivos, p (huecos): $n=p$. Esto es debido a lo explicado anteriormente: al romperse un enlace (por energía térmica o iluminación), se genera un electrón y un hueco. En estos semiconductores, la conductividad eléctrica del material, es debido a ambos portadores de carga:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p), \quad (1)$$

donde:

e = carga elemental (1.602×10^{-19} C),

n, p = densidad de portadores de carga (cm^{-3}) para electrones (n) y huecos (p),

μ_n, μ_p = movilidad de portadores de carga (cm^2/Vs).

1.3.2 Semiconductores extrínsecos

Cuando existe un rompimiento en la perfección del cristal, existirán perturbaciones en la periodicidad del sistema que resultará en niveles de energía adicionales dentro y entre las bandas permitidas. Las imperfecciones en los cristales usualmente vienen de diversas fuentes [1]: Átomos ajenos substituidos dentro de la red, sitios vacantes en la red, dislocaciones o fronteras de grano. Los materiales semiconductores que presentan alguna

de estas características los definimos como semiconductores extrínsecos. Una de las principales finalidades de preparar un material extrínseco, es que podemos manipular su conductividad si sustituimos algunos de sus átomos en la red cristalina, por otros átomos con número distinto de electrones de valencia. A este proceso se le llama: dopaje.

Existen diferentes métodos para agregar pequeñas cantidades de impurezas (dopantes) en un cristal; el material que se ocupe para dichas impurezas depende del tipo de conducción dominante (electrones ó huecos) que se necesite en el material. Por ejemplo, el silicio tiene una densidad de portadores libres de $\sim 10^{10}$ por cm^3 ($T = 300 \text{ K}$), y considerando la densidad atómica que es del orden de 10^{22} átomos/ cm^3 , tendremos un portador por cada 10^{12} átomos de silicio. Al sustituir un átomo de silicio por uno del grupo V, por ejemplo fósforo (P), tendremos un electrón sobrante en la red por cada átomo de impureza que introduzcamos; éste electrón sobrante queda débilmente enlazado al silicio, y la energía para romper su enlace y a su vez, generar un electrón adicional para la conducción eléctrica, es mucho menor comparada con la necesaria para romper el enlace de silicio. Si agregamos 10^{16} átomos/ cm^3 de P y consideramos que cada átomo cede un electrón a 300 K, entonces todos los átomos de P estarán ionizados y tendremos un aumento de 10^{16} portadores libres (en este caso electrones), aumentándose por el mismo factor la conductividad eléctrica del material (σ), definida por:

$$\sigma_n = e(n\mu_n), \quad (2)$$

donde:

e : carga elemental = $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$, μ_n y μ_p , indican la movilidad de los electrones y huecos respectivamente, mientras que n y p son las densidades de portadores de carga (m^{-3}) electrones y huecos, respectivamente.

Este tipo de semiconductores, en los cuáles los procesos de conductividad eléctrica vienen dominados por los electrones, se conocen como semiconductores extrínsecos tipo-n. En ellos, el número de electrones (n) es mucho mayor al de huecos (p) $n \gg p$. En estos materiales tipo-n, el nivel de energía de Fermi se sitúa cerca de la banda de conducción, indicando que la probabilidad de encontrar electrones en la banda de conducción es mayor

a encontrar huecos en la banda de valencia. Esto se puede observar en el diagrama mostrado en la figura 5. Si por el contrario, en una red cristalina de silicio sustituimos un átomo de Si por un elemento del grupo III, como el Boro, con 3 electrones de valencia, se tendrá un déficit de un electrón o enlace no saturado (hueco), por cada átomo sustituido. De manera análoga al semiconductor tipo-n, al agregar 10^{16} átomos/cm³ de B y consideramos que cada átomo tiene un hueco a 300 K, entonces todos los átomos de B estarán ionizados y tendremos un aumento de 10^{16} portadores libres (en este caso, huecos), aumentándose por el mismo factor la conductividad eléctrica del material (σ), definida por:

$$\sigma_p = e(n\mu_p), \quad (3)$$

Si consideramos el nivel de Fermi en estos materiales tipo p, estará desplazado hacia la banda de valencia, indicando que hay más probabilidad de encontrar huecos en la banda de valencia, como se observa en la figura 5.

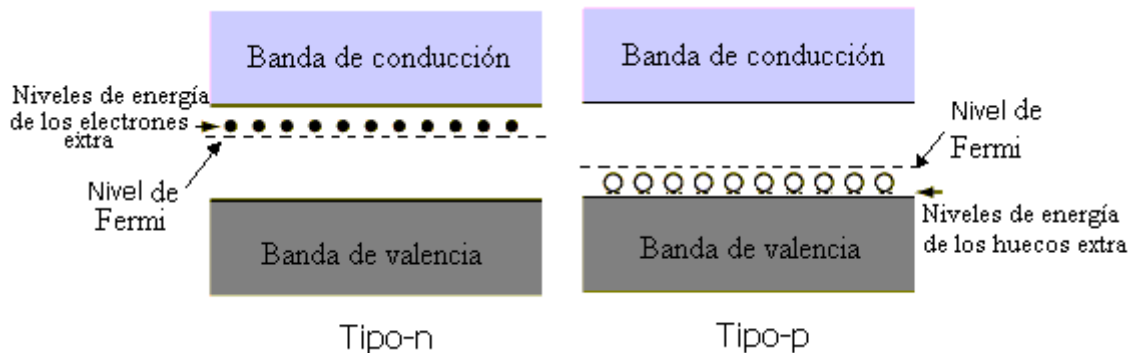


Figura 5. Niveles de energía de semiconductores extrínsecos.

1.4 Semiconductores en película delgada

La definición de película delgada, cuando se habla de semiconductores, se refiere a materiales depositados por distintas técnicas de depósito, sobre sustratos típicamente de vidrio, donde los espesores de dichas capas van de unos cuantos nanómetros (10^{-9} m), hasta el orden de algunas micras (10^{-6} m). Las aplicaciones de los semiconductores en película

delgada van de los componentes electrónicos, recubrimientos ópticos, hasta las celdas solares comerciales de la actualidad.

Una de las aplicaciones típicas de los semiconductores en película delgada, es en celdas solares. Los semiconductores que han sido usados como películas delgadas para celdas solares, presentan un alto coeficiente de absorción óptico (α), del orden de 10^4 - 10^5 cm^{-1} , lo que resulta en una máxima absorción de fotones incidentes en el material, empleando un espesor mucho menor, comparado con un material en bulto, cuyas propiedades son distintas. Muchas de las investigaciones en celdas solares basadas en películas delgadas semiconductoras se basan en el uso de compuestos binarios como CdTe, de composición ternaria como CuInSe₂, y sus aleaciones. En tiempos recientes, se han desarrollado también semiconductores de composición cuaternaria como el CuZnSnS, cuyas propiedades han resultado atractivas para las aplicaciones de celdas solares. El interés en estos materiales es debido a las altas eficiencias que estos materiales pueden presentar, de acuerdo a su brecha de energía.

1.4.1 Métodos de depósito

En la actualidad, se pueden encontrar una amplia variedad de métodos para el depósito de películas delgadas, que se pueden dividir en métodos químicos y físicos. Dentro de los métodos químicos, podemos encontrar todos aquellos en los cuáles existen reacciones químicas involucradas en el proceso, mientras que en los físicos, generalmente solo hay una transferencia del material en bulto, hacia un sustrato en forma de película delgada. Dentro de los métodos químicos, podemos encontrar: el depósito por baño químico, deposición química de vapor, deposición atómica por capas y rocío pirolítico, entre muchas otras técnicas; mientras que dentro de las técnicas físicas, se puede mencionar evaporación térmica, sputtering, ablación láser, etc. Cualquier proceso de depósito de películas delgadas implica tres pasos principales:

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) Deposito por baño químico

La técnica del depósito por baño químico es un método utilizado para obtener películas delgadas sobre sustratos, los cuales generalmente son de vidrio, y cuyas formas pueden ser planas ó irregulares. El proceso consiste en una reacción química llevada a cabo en una solución acuosa, en la cual el sustrato es sumergido, y se calienta a una determinada temperatura de manera constante durante un determinado tiempo. En esta técnica, se deben controlar los siguientes parámetros: pH de la solución, la concentración de los reactivos empleados (molaridad), el tiempo de depósito y la temperatura a la cual se lleva el proceso. En altas temperaturas se tiene una precipitación acelerada de las sustancias sin que se forme la película sobre el sustrato, mientras que a temperaturas más bajas se tiene un mejor control de las propiedades, tales como espesor, tamaño de grano, etc. [2]. En la figura 6 se muestran los elementos básicos que se requieren para realizar el depósito de una película delgada empleando esta técnica.

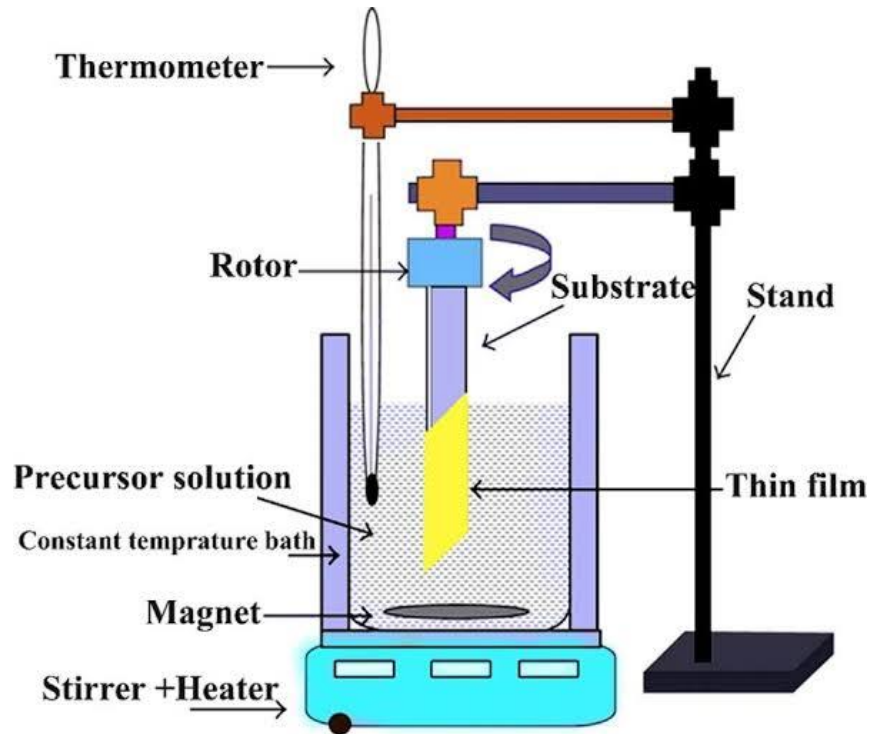


Figura 6. Elementos básicos en técnica de depósito por baño químico.

Dentro de las ventajas que presenta esta técnica, podemos mencionar las siguientes:

- 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, 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:

- 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.

b) 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, laser, 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.

En la figura 7, 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, ó de cajas rectangulares; dentro de estas se llevara a cabo el proceso de 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 solida 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 a la cual se deposita, así como para conocer el espesor terminal de la capa que se obtiene.

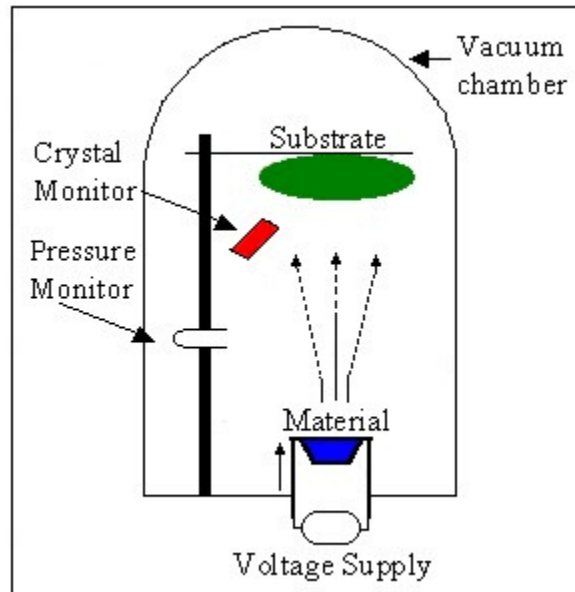


Figura 7. Representación esquemática de los componentes de una evaporadora térmica.

En la figura 8 se presentan algunos tipos de los botes empleados para realizar la evaporación, que generalmente se presentan de tres distintos tipos de materiales: tungsteno, molibdeno y tantalio, ya que estos materiales cuentan con elevados puntos de fusión. Los botes de espiral de alambre son utilizados 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 fuente de cesta es utilizada para pellets o chips de materiales dieléctricos los cuales subliman o no humedecen el alambre tras la fusión.

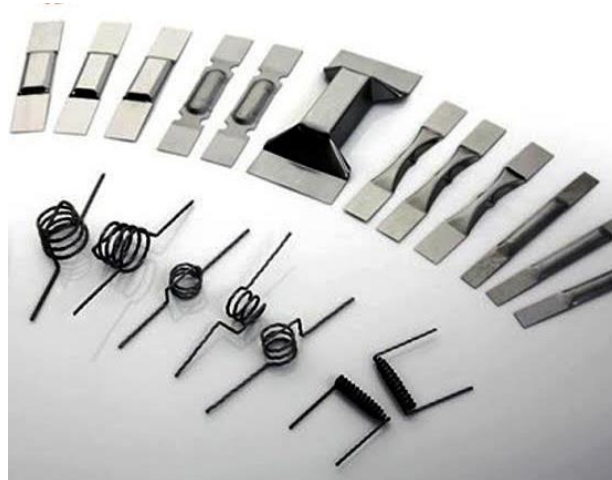


Figura 8. Botes de alambre y láminas metálicas para el proceso de evaporación térmica.

Dentro de las ventajas que presenta esta técnica, se pueden encontrar:

- Se puede depositar prácticamente cualquier metal ó aleación.
- Depósitos de alta pureza.
- Excelente unión del material evaporado con el sustrato.
- Excelente acabado superficial.
- Depósito homogéneo de la película obtenida.

c) Rocío Piroclítico

La técnica del 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:

- 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 solidos 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 9 se muestra una representación general del proceso de rocío pirolítico, el cual involucra 3 pasos [3]:

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

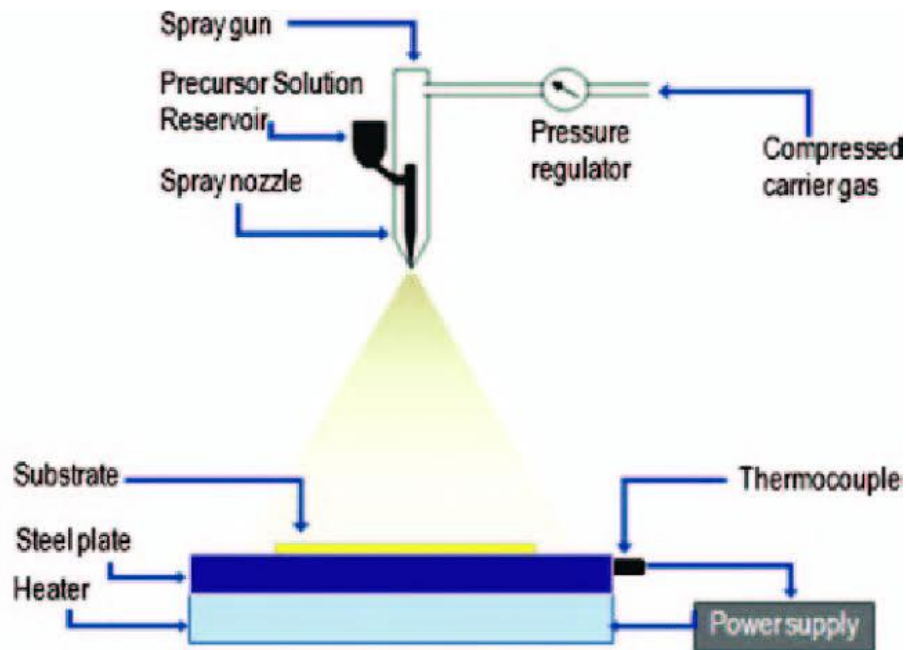


Figura 9. Representación esquemática del proceso de rocío pirolítico.

d) 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. 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 10. 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 a una variedad de formas diferentes de aplicar corriente o voltaje al objetivo [4].

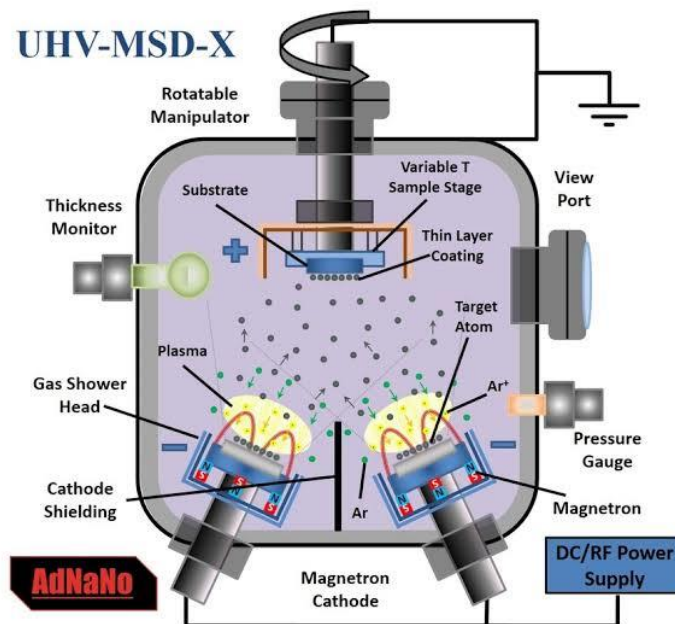


Figura 10. Representación esquemática del proceso de pulverización catódica.

Algunos de los parámetros que se pueden ajustar son:

- Geometría de la cámara
- Distancia y orientación del material de origen hasta el objetivo
- Magnetrón

- Velocidad de flujo y presión de los iones incidentes
- Temperatura del sustrato y potencia

e) 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 11. 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.

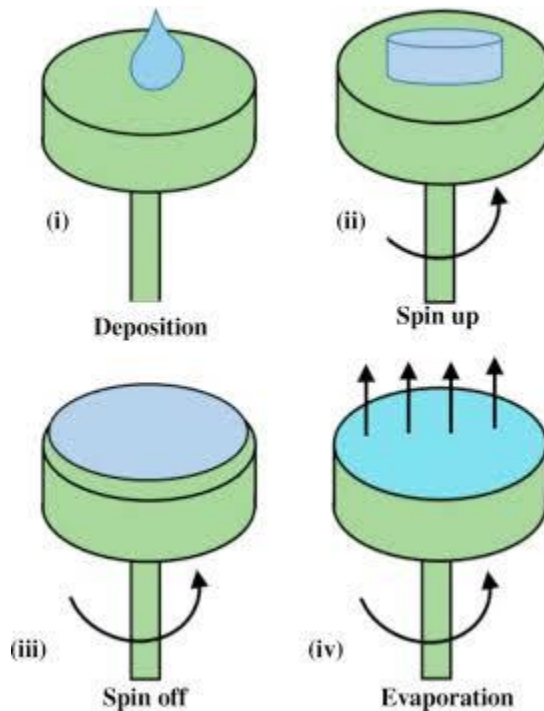


Figura 11. Representación esquemática del método de recubrimiento por centrifugación.

En la figura 11 se observa como una solución de un material es vertida encima de un sustrato plano (i), en (ii) el sustrato se somete a una rotación aplicando una fuerza centrífuga en la solución lo cual hace que se extienda sobre la superficie, finalizando en

(iii); finalmente en (iv) sucede la evaporación, dejando la película delgada sólida, formada debido a la evaporación del solvente mientras que el sustrato continua girando a una velocidad constante ω [5].

f) Deposición atómica de capas

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 monocapa de material. Las temperaturas usualmente usadas en el proceso de depósito operan entre los 200 y 400 °C. En la figura 12 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 monocapa 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 monocapa de aluminio formando Al_2O_3 . Finalmente el ciclo es completado con una segunda purga para remover el exceso del H_2O y los productos residuales de la reacción.

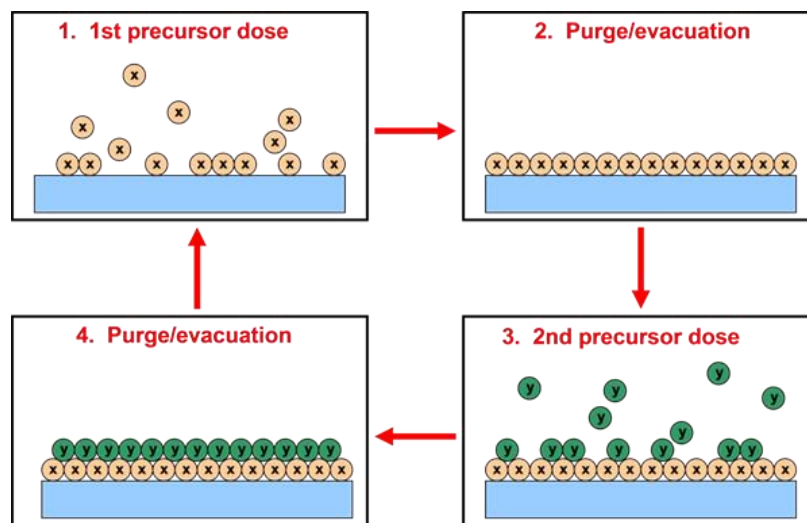


Figura 12. Ilustración esquemática de un ciclo de depósito por capas atómicas.

1.4.2 Técnicas de caracterización

a) Microscopio Electrónico 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 13) 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. [6].

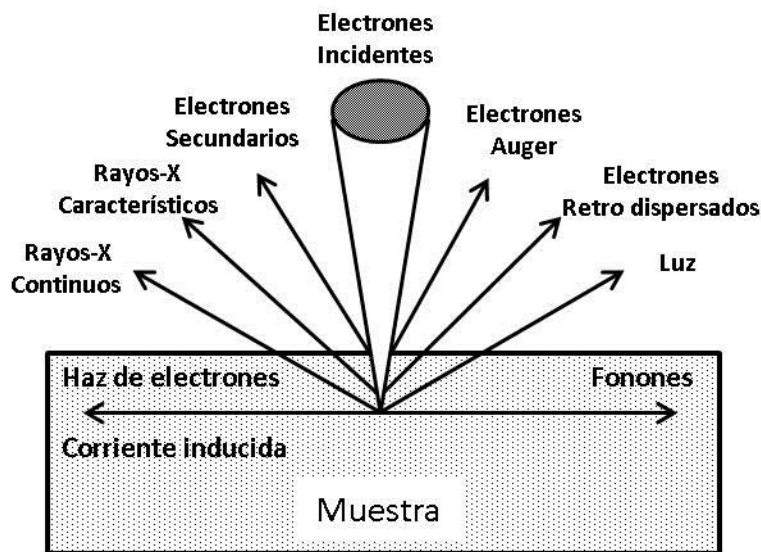


Figura 13. Señales generadas en la técnica de SEM, al interactuar el haz de electrones con la muestra.

En la figura 14, se muestran las dos partes principales de lo que integra un SEM: la columna de electrones, la cual se compone del cañón de electrones, sistema de lentes, de

deflexión y detectores de electrones; por otra parte la consola de mando es el componente que sirve para controlar la creación del haz de electrones y el control de las lentes.

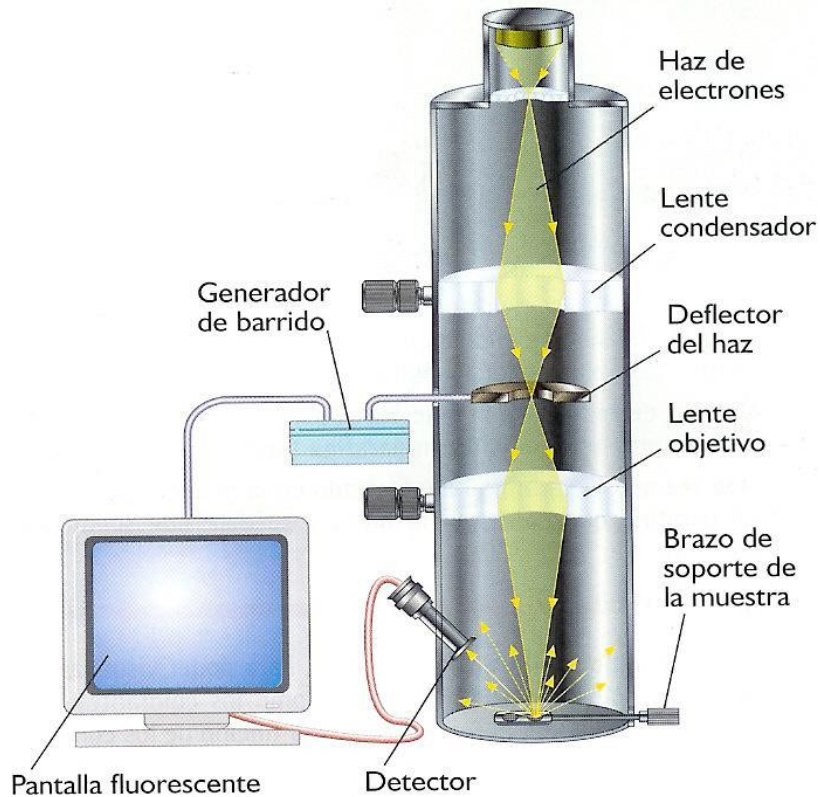


Figura 14. Esquema de un microscopio electrónico de barrido

b) Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es una técnica espectroscópica cuantitativa y cualitativa que permite determinar el tipo de elemento y la composición química superficiales de la muestra. Esta técnica está basada en el efecto fotoeléctrico. La técnica involucra irradiar la muestra con rayos-X (usualmente $MgK\alpha$ o $AlK\alpha$) 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 fuente 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 15.

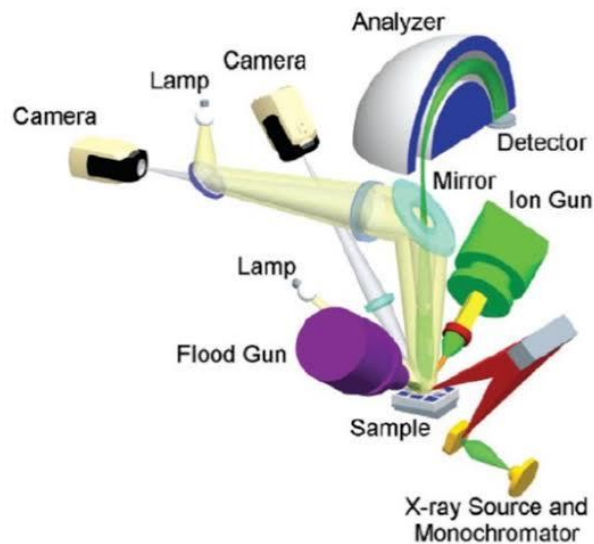


Figura 15. Elementos en un sistema de caracterización por XPS.

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 rayo-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 como se observa en la figura 4.

c) Difracción de Rayos-X (DRX)

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 DRX 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 [6]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Donde n es un numero 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.

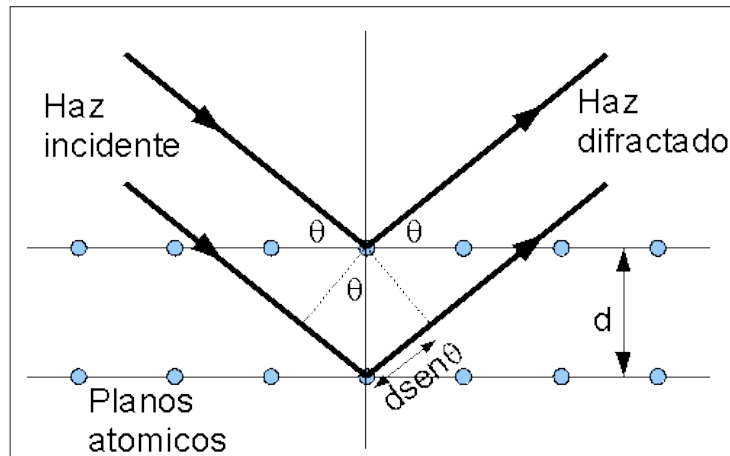


Figura 16. Diagrama que ilustra la deducción de la Ley de Bragg, por la diferencia de distancia que recorre el haz incidente al interactuar con la muestra.

d) Espectrofotetría (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).

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 (2) que está en términos de transmitancia T [1]:

$$T = P/P_0 \quad (2)$$

Donde

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

P_0 = potencia radiante inicial

e) Propiedades Eléctricas

Para realizar la caracterización eléctrica de las muestras, se utiliza la medición de la conductividad del material tanto en oscuridad como en presencia de luz, esto para determinar si el material presenta foto-sensibilidad (foto-respuesta). 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 éste, afecta la conductividad debido a que la estructura electrónica está relacionada a la estructura cristalina. El tamaño de los cristales (granos) en materiales policristalinos también afecta la conductividad debido a que afecta dispersando a los portadores de carga.

Para conocer la foto-respuesta de las películas delgadas, primero se pintan 2 electrodos cuadrados con pintura de plata, después se les aplica un voltaje constante y se miden 20 segundos la corriente que se generó, después se prosigue en iluminar la muestra y medir la corriente generada otros 20 segundos, y finalmente se apaga la lámpara y se mide el comportamiento de la corriente los últimos 20 segundos. La conductividad usualmente se mide en unidades de $(\Omega\text{-cm})^{-1}$ y para calcularla se utiliza la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{IL_1}{VL_2d} \quad (3)$$

Donde:

I = Corriente medida por el equipo

L_1 = Distancia entre electrodos (cm)

L_2 = Longitud del electrodo (cm)

V = Voltaje aplicado por el equipo (V)

d = Espesor de la película (cm)

f) Perfilómetro de contacto

Los perfilómetros de contacto o de punta, son usados para medir la rugosidad y el espesor de películas delgadas, utilizando el movimiento vertical de una aguja mecánica sobre una muestra de interés como se puede observar en la figura 17. La fuerza aplicada con la punta de la aguja sobre la muestra puede ser ajustada para evitar rayar la superficie del material. Las regiones de interés de la muestra se pueden localizar utilizando 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. 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. Con el perfilómetro se mide en esta zona, determinando el tamaño de dicho escalón, lo cual representa el espesor de la película.

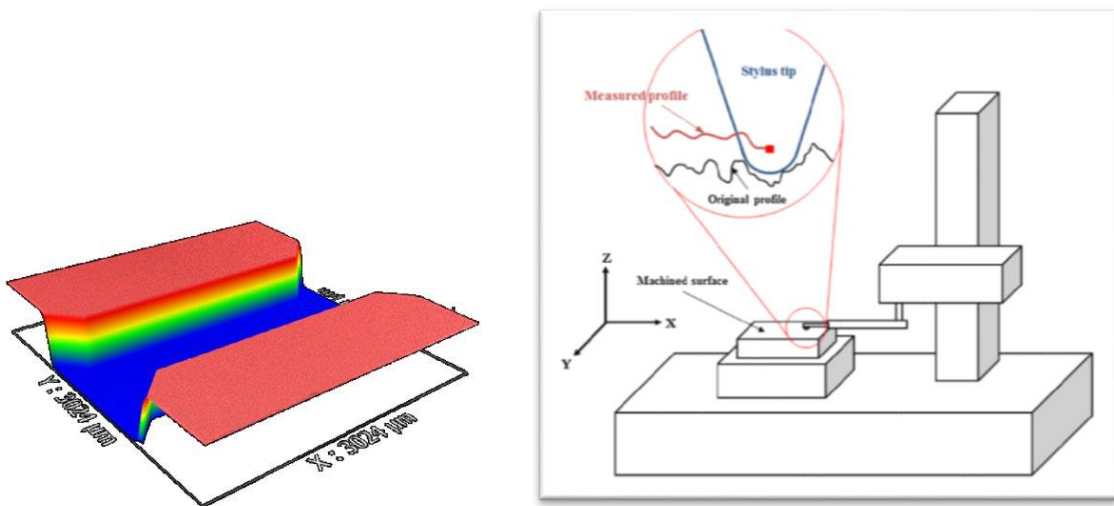


Figura 17. Medición de espesor en una muestra, empleando un perfilómetro de contacto.

g) Espectroscopía Raman

Dentro de las técnicas de caracterización empleadas en el área de materiales, una de las técnicas más útiles y empleadas, es la de espectroscopia Raman. Se trata de una técnica de alta resolución espectroscópica molecular que proporciona en pocos segundos, información sobre la composición y las características de un material, ayudando en su identificación. El proceso de medición mediante la espectroscopía Raman está basado en el fenómeno de dispersión de la luz por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia de la luz incidente. Se obtiene información sobre las vibraciones inter-moleculares, proporcionando un espectro característico de las vibraciones específicas que pertenecen a una molécula, lo cuál constituye una “huella molecular”, que permite identificar una sustancia o material. Una de las principales ventajas de ésta técnica es su rapidez, además de que no provoca ninguna alteración de la superficie de la muestra: se trata de una técnica de análisis no destructiva.

La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se le conoce como dispersión Raman.

1.4.3 Tratamientos post-depósito

En muchas ocasiones, las películas delgadas depositadas mediante alguna de las técnicas empleadas antes mencionadas, resultan con propiedades que no son del todo adecuadas para las aplicaciones para las cuáles fueron pensadas. En algunos casos, resulta que no presentan cristalinidad cuando son depositadas, esto debido a que sus átomos no tienen un ordenamiento. También puede suceder que las muestras sean demasiado resistivas, con lo que no se pueden aplicar por ejemplo, para absorbedores en celdas

solares, o para sensores de radiación. En estos casos, se requiere aplicar algunos tratamientos a las muestras, después de que han sido depositadas. A estos tratamientos se les llama: “Tratamientos post-depósito”, y en general pueden ser uno de los siguientes:

(i) *Tratamientos térmicos:* Los tratamientos térmicos se aplican a las películas delgadas cuando se requiere mejorar el tamaño de grano, o bien, cuando se necesita que la muestra sea cristalina. En algunas ocasiones, los tratamientos térmicos se realizan en una mufla convencional, mostrada en la figura 18 (izquierda), de manera general cuando se requiere oxidar una muestra. Sin embargo, si se requiere calentar una muestra sin que la superficie se oxide, se aplican los tratamientos térmicos en hornos de vacío, empleando bien vacío, o atmósferas inertes (Ar, N₂), con lo cual se evita la reacción con la superficie de la muestra. En estos hornos, se emplea típicamente una bomba mecánica con la cual se extrae el aire de la cámara, para posteriormente calentar el interior a una temperatura controlada. Las temperaturas típicas de tratamiento en estos hornos, va de los 200 a los 500 °C.



Figura 18. Hornos para tratamientos térmicos: Mufla (izq), y horno de vacío (derecha).

(ii) *Procesos de sulfurización:* En este tipo de tratamientos, normalmente se emplean hornos o muflas tubulares, como las mostradas en la figura 19, en las cuales se colocan en su interior, tubos largos y circulares de vidrio o cuarzo, en cuyo interior se coloca la

muestra de película delgada en un crisol, junto con una pequeña cantidad de polvo de azufre. Esta mufla se lleva a temperaturas superiores a 200 °C, empleando rampas de calentamiento, esto ocasiona que el azufre sublime y entre en contacto con la superficie de la muestra. Eventualmente el azufre “entra” en la muestra y se tienen diversos efectos, como mejorar la estequiometría de calcogenuros metálicos, o mejorar las propiedades de las películas. Este proceso es ampliamente empleado en películas delgadas para formación de compuestos binarios y ternarios [7, 8].



Figura 19. Horno del tipo tubular, para procesos de sulfurización.

CAPÍTULO II

PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE ESTAÑO: DESARROLLO Y PROPIEDADES

2.1 Estructura del SnS

Los semiconductores del grupo IV-VI han llamado la atención debido a sus aplicaciones inigualables en la producción de rayos infrarrojos y detección. Los calcogenuros de estaño exhiben una estructura ortorrómbica con ocho átomos por unidad celda, formando planos de doble capa normales al eje más largo. Esta estructura ortorrómbica puede ser descrita como pseudo-tetragonal como se muestra en la Figura 20 [9]. Cada átomo de estaño (Sn) está rodeado por tres átomos de azufre (S). Los ángulos de enlace son casi 90 °. También muestra claramente que SnS tiene una estructura de capas con capas dobles perpendicular al eje c. El sulfuro de estaño presenta una celda unitaria con parámetros de red de $a = 4.334 \text{ \AA}$, $b = 11.200 \text{ \AA}$, y $c = 3.987 \text{ \AA}$, que pueden interpretarse como una estructura distorsionada de rock salt (NaCl). Se compone de capas dobles de SnS

perpendicular al eje b con átomos de Sn y S unidos covalentemente dentro de las capas y los enlaces débiles de van der Waals entre las capas.

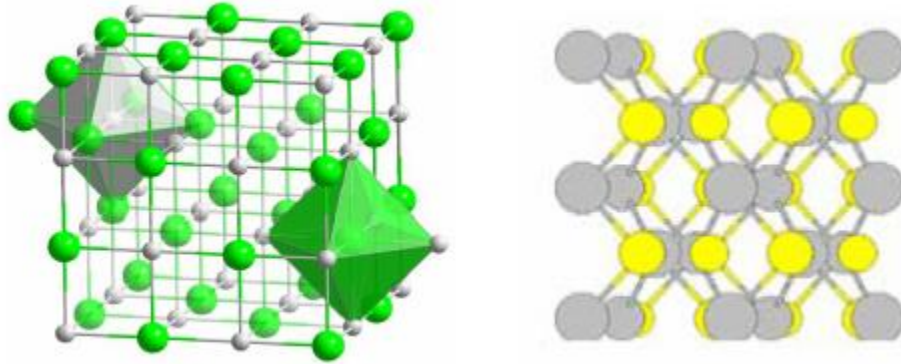


Figura 20. Izquierda: Estructura rock salt (NaCl) distorsionada del SnS, derecha: estructura en capas de los calcogenuros de estaño.

2.1.1 Películas delgadas de SnS

La investigación y el desarrollo de celdas solares de película delgada han aumentado en los últimos años, ya que la demanda de energía del sector eléctrico es una necesidad que debe satisfacerse a corto plazo, la mejor opción es utilizar recursos renovables. La abundancia de elementos precursores, de bajo costo y fácil de fabricar, entre otros, son los parámetros principales para considerar un material como candidato para desarrollar nuevos materiales de celdas solares, particularmente del tipo absorbedor. El sulfuro de estaño (SnS) cumple estas condiciones, ya que sus precursores son abundantes, no tóxicos y se pueden obtener fácilmente mediante técnicas que no emplean vacío en su proceso.

Este compuesto binario exhibe buenas propiedades electrónicas para aplicaciones fotovoltaicas: conductividad extrínseca tipo p atribuida a la vacante dominante de estaño asociada con el estado de oxidación Sn (II) [10], intervalo de brechas de energía adecuado para dichas aplicaciones, en el rango de 1–1.6 eV, el cual coincide con el intervalo de banda óptimo para la máxima eficiencia en celdas solares (conocido como límite de

Shockley-Queisser), coeficiente de absorción óptico elevado en el rango del espectro visible (superior a 10^4 cm^{-1}), además de que sus elementos constituyentes son abundantes y no tóxicos [11, 12].

La síntesis del compuesto binario SnS ha sido reportado por una amplia variedad de técnicas de depósito, tanto físicas como químicas, las cuáles incluyen: evaporación térmica al vacío [13], trabajo en el cual investigaron la transformación estructural sobre tratamientos térmicos en el rango de temperatura de 432-573 K. Se detallaron los cambios en las propiedades ópticas de las películas delgadas depositadas. En este tipo de técnica, el sustrato a menudo juega un papel crítico en la determinación de las propiedades de la película depositada. Otras de las técnicas que se han reportado para el depósito de SnS son: rocío pirolítico (spray pyrolysis) [14, 15], depósito por baño químico (chemical bath deposition, CBD) [16-18], depósito electroquímico [19, 20], entre muchas otras.

Para el sulfuro de estaño, tres fases son bien conocidas y estables: SnS, SnS₂ y Sn₂S₃, y cuando se requiere obtener materiales para aplicaciones fotovoltaicas, estas impurezas o fases distintas al SnS, podrían representar pérdidas en las celdas, ocasionando bajos rendimientos fotovoltaicos, debido a sus diferentes propiedades.

2.2 Películas delgadas de SnS₂.

Las películas delgadas de fases SnS y SnS₂ se forman a partir del estado de oxidación único (Sn (II)), mientras que la fase de Sn₂S₃ presenta ambos estados de oxidación mixta: Sn (II) y Sn (IV). Esta diferencia en la estructura electrónica es la responsable de los cambios de las propiedades en estas tres fases para los distintos sulfuros de estaño. El disulfuro de estaño (SnS₂) es un di-calcogenuro de metal emergente con estructura en capas [21], que muestra una estructura cristalina hexagonal y normalmente es reportado con una conductividad eléctrica dominada por electrones (tipo n), la cual es asociada con la vacante dominante de azufre causada por el estado de oxidación Sn (IV) [10, 22]. Las brechas de energía que se han reportado típicamente para este material, se

sitúan en el rango de 2.7 - 2.9 eV, lo que lo hace ideal para aplicaciones de material tipo ventana o capa de protección en las celdas solares [22-24].

Otra de las características que presenta esta fase, es que tiene una gran área superficial, cuando se prepara por algunas técnicas de depósito, lo que ocasiona que se busquen aplicaciones importantes como lo es la detección de gases [25, 26]. Así mismo, las propiedades y procesos de actividad fotocatalítica han empleado películas delgadas de SnS₂ con resultados satisfactorios [27, 28]. Aplicaciones antibacteriales de nanopartículas de este material han sido reportadas [29], y recientemente se publicaron artículos de investigación sobre nanopartículas SnS₂ obtenidas por ablación láser pulsado en medio líquido (PLAL) por el grupo de investigación de materiales de FIME-UANL [30].

2.3 Películas delgadas de Sn₂S₃.

La tercera fase estable de este sistema es la fase Sn₂S₃, que muestra una estructura cristalina ortorrómbica. Esta fase no es tan empleada o investigada como las fases de SnS o SnS₂, sin embargo existen muchos informes sobre este compuesto binario con conductividad de tipo n y brecha de energía en el rango de 0.9-2.4 eV, en función del método de deposición y estequiometría. El material se obtiene típicamente mediante métodos de pirólisis por pulverización y co-evaporación [10, 31-33], pero también está presente como una fase secundaria en tratamientos térmicos de películas delgadas de SnS [16, 34, 35].

2.4 Justificación del trabajo

De acuerdo a lo establecido hasta ahora, de las técnicas de depósito de películas delgadas, la técnica de baño químico es una de las que ofrecen mayor versatilidad y facilidad en su uso, ya que no se requiere equipo costoso para implementarse, además de que los parámetros a controlar, son relativamente sencillos, una vez que se conocen las “fórmulas químicas” a depositar. Por otro lado, los procesos post-depósito como la sulfurización, ofrecen la ventaja de modificar la estequiometría de las muestras obtenidas, o

bien, modificar las propiedades de las películas, en función de los parámetros empleados (temperatura, rampa de calentamiento, cantidad de azufre empleado y tiempo de calentamiento). En este trabajo de tesis, investigamos sobre la formación y caracterización de fases puras de películas delgadas SnS_2 y Sn_2S_3 mediante tratamientos térmicos en atmósfera de azufre, a películas delgadas de SnS depositadas químicamente, a temperaturas en el rango de 350-450 °C. Este proceso de tratamiento térmico, también conocido como sulfuración, ha sido ampliamente utilizado por diferentes grupos para obtener películas delgadas de compuestos binarios y ternarios estequiométricos [36-40]. La estructura, la morfología, la composición y las propiedades optoelectrónicas muestran que el tratamiento térmico en atmósfera de azufre de las películas delgadas de SnS depositadas por baño químico, es muy eficaz para obtener otros sulfuros de estaño.

2.5 Objetivos

2.5.1 Objetivo General

El objetivo general de este proyecto es la obtención y caracterización de películas delgadas de SnS_2 y Sn_2S_3 , a partir de procesos de sulfurización en películas de SnS depositadas por baño químico.

2.5.2 Objetivos específicos

Para cumplir con el objetivo general, se deberán seguir los objetivos específicos siguientes:

- i) Depósito de películas delgadas de SnS por baño químico
- ii) Caracterización de películas delgadas de SnS por XRD, Raman, SEM, XPS, propiedades ópticas y eléctricas.
- iii) Aplicar procesos de sulfurización a películas delgadas de SnS , variando las temperaturas, de 400-600 °C.
- iv) Caracterizar las muestras obtenidas, para determinar su estructura cristalina, composición, morfología, propiedades ópticas y eléctricas (XRD, XPS, Raman, SEM, T%, R%, σ).

CAPÍTULO III

DEPÓSITO Y SULFURIZACIÓN DE PELÍCULAS DE SnS

3.1 Introducción

En este capítulo se expondrá la metodología llevada a cabo para la preparación de películas delgadas de SnS, para las cuales se utilizó la técnica de depósito por baño químico, debido a las ventajas que presenta respecto a otras técnicas, como se detalló en el primer capítulo. Además, se detallarán los procesos de los tratamientos térmicos en atmósfera de azufre que se realizaron a las muestras, bajo distintas condiciones. Finalmente, se expondrán y discutirán los resultados de la caracterización de las muestras a las cuáles se les realizaron dichos tratamientos, para evaluar los cambios que su presentaron.

3.2 Materiales empleados

Para el proceso de depósito de las muestras de SnS, se emplearon los siguientes materiales:

- i. Substratos: Para el depósito de las películas delgadas de SnS, se emplearon substratos de vidrio tipo portaobjetos de la marca *Corning*, cuyas dimensiones son: 25 mm x 75 mm x 1 mm.
- ii. Reactivos: Los principales reactivos utilizados en el baño químico de SnS, son: cloruro estañoso di-hidrato ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 30% amoníaco acuoso, (NH_4OH), trietanolamina (TEA- $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$), ácido clorhídrico (HCl) y acetona, (CH_3COCH_3) de Reactivos Baker, y tioacetamida (TA – CH_3CSNH_2) de la marca Spectrum.

3.3 Películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS)

Este baño fue preparado siguiendo el procedimiento reportado previamente [15], como se describe en seguida: Se disolvió 1 gramo de cloruro de estaño $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 5 ml de acetona en un vaso de precipitado de 100 ml. Una vez que es disuelto completamente, se agregaron al vaso en forma secuencial 8 ml de 1 M tioacetamida (TA), 65 ml de agua destilada, 10 ml de 4 M amoníaco acuoso $\text{NH}_3(\text{aq})$, y 12 ml de 3.7 M trietanolamina (TEA), completando el volumen de 100 ml. Durante cada adición la solución fue agitada continuamente para obtener una solución homogénea. Los substratos de vidrio tipo portaobjetos fueron colocados verticalmente en el baño, apoyado sobre las paredes del vaso de precipitado.

Se colocó la solución con los substratos en un baño con controlador digital de temperatura de la marca *PolyScience* manteniendo la temperatura constante de 40 °C durante el depósito de las películas delgadas. El depósito se mantuvo por un tiempo total de 17 h, al final del mismo, los substratos fueron sacados del baño, enjuagados con agua destilada, y secados. Las películas obtenidas presentaron espesores de 450 nm, los cuales fueron determinados

empleando un perfilometro de contacto (Alpha Step D-100). En la figura 21 se presenta una de las películas de sulfuro de estaño obtenidas mediante este proceso.



Figura 21. Película delgada de sulfuro de estaño depositada sobre sustrato de vidrio.

3.4 Tratamientos térmicos de sulfurización

Las películas delgadas de sulfuro de estaño obtenidas se cortaron en piezas pequeñas, de aproximadamente 30 x 30 mm, y se colocaron dentro de un contenedor de vidrio tubular, que se monta en el horno tubular (Lindberg / Blue Mini-Mite) utilizado en este trabajo para el proceso de sulfuración. Este horno tiene un control digital para los parámetros del proceso (temperatura, tiempo, pendiente, etc.). Junto con la muestra, se colocaron diferentes cantidades de polvo de azufre en cada experimento: 5, 10 y 15 mg para evaluar el efecto en las propiedades finales de las muestras de SnS, utilizando temperaturas de recocido de 350, 400 y 450 ° C, todas con una duración de 1 h.

Para este proceso de sulfuración, se utilizó un flujo constante de nitrógeno en todo el experimento; una vez que se completa el tiempo de recocido y el horno se enfría a temperatura ambiente, se cierra el flujo de N₂ y se extraen las muestras del recipiente de vidrio. En la figura 22 se muestran las películas de SnS sometidas a los procesos de sulfurización descritos previamente. La muestra de la izquierda se tiene la muestra tratada a 400 °C (tonalidad café claro), mientras que la muestra de la derecha fue sulfurizada a 450 °C (tonalidad oscura).

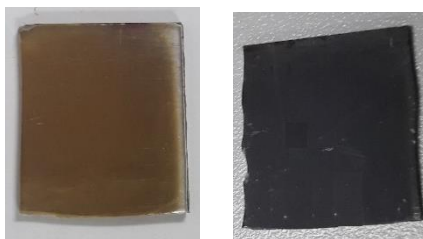


Figura 22. Películas delgadas de SnS sometidas a tratamientos térmicos en presencia de azufre (sulfurización) delgada de sulfuro de estaño depositada sobre sustrato de vidrio.

3.5 Caracterización

Para la caracterización óptica de las películas delgadas, un lado de la película fue removido utilizando un pedazo de algodón sumergido en ácido clorhídrico diluido, lavando con agua, y secando las muestras para medir su transmitancia (T%) y reflectancia especular (R%), en un espectrofotómetro *Jasco UV-770*, en el rango de longitudes de onda de 250–2500 nm. En las mediciones de transmitancia, se utilizó como referencia aire, mientras que para la reflectancia especular, la referencia fueron espejos con recubrimiento de aluminio.

Con relación a la caracterización estructural, los patrones de difracción de rayos-x de las películas se obtuvieron mediante un difractómetro de rayos-x *Empyrean PANalytical*, en el modo estándar y radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 \AA), operado a un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA.

Los análisis de Raman se realizaron en un microscopio Raman Thermo Scientific DXR, empleando una longitud de onda de 532 nm de excitación.

Análisis de composición elemental fueron realizados empleando un sistema de fotoelectrones emitidos por rayos-x (XPS), modelo K-Alpha, de la marca Thermo Scientific, con una radiación monocromática de $\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV).

La morfología de las muestras fue determinada mediante un microscopio electrónico de barrido de efecto de campo, FE-SEM, marca Hitachi, modelo SU8020.

Para la caracterización eléctrica de las muestras, se utilizó un picoamperímetro/fuente de voltaje *Keithley 6487*. Se pintaron sobre la superficie de las muestras, electrodos de 5 mm de longitud por 5 mm de separación. Las muestras se dejan estabilizar en una cámara oscura, y se aplica un voltaje a través de los electrodos. Se mide la corriente en la oscuridad, y bajo iluminación con una lámpara de tungsteno-halógeno para medir la corriente foto-generada en las muestras. Los datos fueron medidos cada 0.5 s, durante los primeros 20 s en oscuridad, los siguientes 20 s bajo iluminación, finalizando nuevamente con 20 s después de apagar la luz. El sistema se conecta a una PC de escritorio para coleccionar los datos de las mediciones.

3.6 Resultados y discusión

3.6.1 Difracción de rayos X

Las estructuras cristalinas de las películas delgadas se analizaron por difracción de rayos X. Las películas delgadas de SnS se sometieron a procesos de sulfurización empleando en todos los casos un tiempo de 1 h, con una variación en la cantidad de azufre empleado: 5, 10 y 15 mg de azufre en polvo, colocado junto a las muestras de SnS, y sometido a distintas temperaturas en el horno tubular. La primera temperatura fue a 350 °C, cuyo patrón de XRD se muestra en la figura 23. En la parte de abajo, se presenta el patrón XRD de películas delgadas de SnS preparadas que concuerda con la estructura típicamente reportada de herzenbergita (ortorrómbica, PDF # 39-0354) con los picos característicos en el rango de $2\theta = 30-32^\circ$ correspondientes a los planos (101), (111), (040) de la estructura cristalina ortorrómbica, y también mostrando los planos (110), (120) y (131) con menor intensidad; estos resultados concuerdan con informes anteriores sobre películas delgadas de SnS del grupo de trabajo de FIME-UANL [16, 41]. Las siguientes graficas corresponden a las muestras con tratamientos, empleando 5, 10 y 15 mg de azufre. En estas, se puede

observar la aparición de un par de picos correspondientes a la fase SnS₂, sin embargo los picos de SnS aún siguen presentes, lo que denota una combinación de las fases SnS y SnS₂.

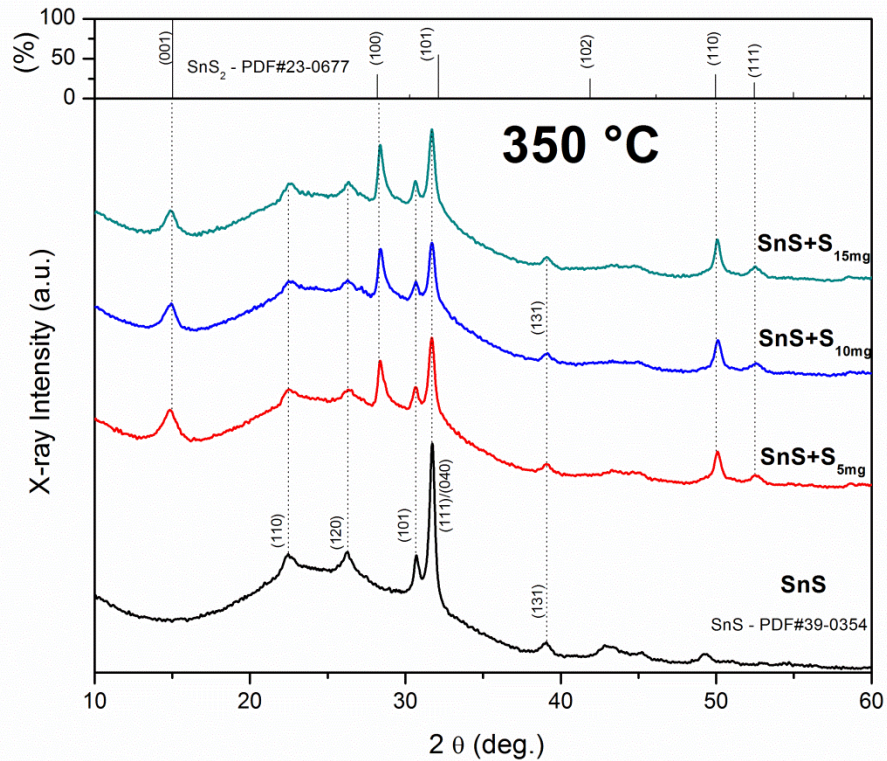


Figura 23. XRD de muestras sulfurizadas a 350 °C.

Debido a que no se obtuvo la fase única de SnS₂ con las distintas cantidades de azufre empleadas, se decidió incrementar la temperatura del tratamiento de sulfurización a 400 °C. El espectro de difracción de rayos X de estas muestras se presenta en la figura 24, y se puede observar que a medida que se incrementa la cantidad de azufre empleada, el pico principal de SnS va desapareciendo, resultando que con 15 mg de azufre, solamente se pueden observar los picos correspondientes a la fase de SnS₂. Por lo tanto, el tratamiento térmico de películas delgadas de SnS a 400 °C con 15 mg de azufre resulta en la formación de películas delgadas de SnS₂ de fase pura como se observa en la figura 24. Todos los picos observados para esta muestra están completamente de acuerdo con los planos (001), (100),

(101), (102), (110) y (111) del mineral berndtita SnS₂ (PDF # 23-0677). Ninguna otra fase de impurezas está presente en esta muestra.

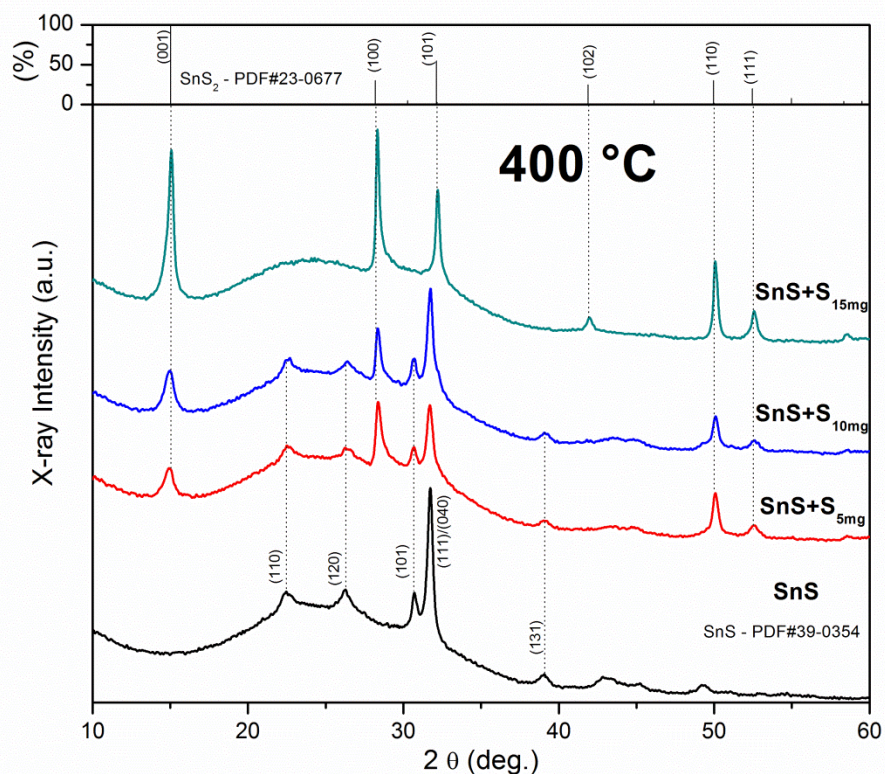


Figura 24. XRD de muestras sulfurizadas a 400 °C.

Al incrementar la temperatura de los tratamientos térmicos en azufre, se encontró con un patrón de XRD completamente distinto a los anteriores, el cual se presenta en la figura 25. A esta temperatura, todas las muestras (5, 10 y 15 mg de azufre), presentan la formación de un alto número de picos intensos en el rango de $2\theta = 10-60^\circ$. Todos estos picos, incluso la intensidad más baja coinciden perfectamente con la fase de Sn₂S₃ con estructura cristalina ortorrómbica (PDF # 72-0031). No se observan picos correspondientes a las fases SnS o SnS₂ determinadas a las temperaturas anteriores.

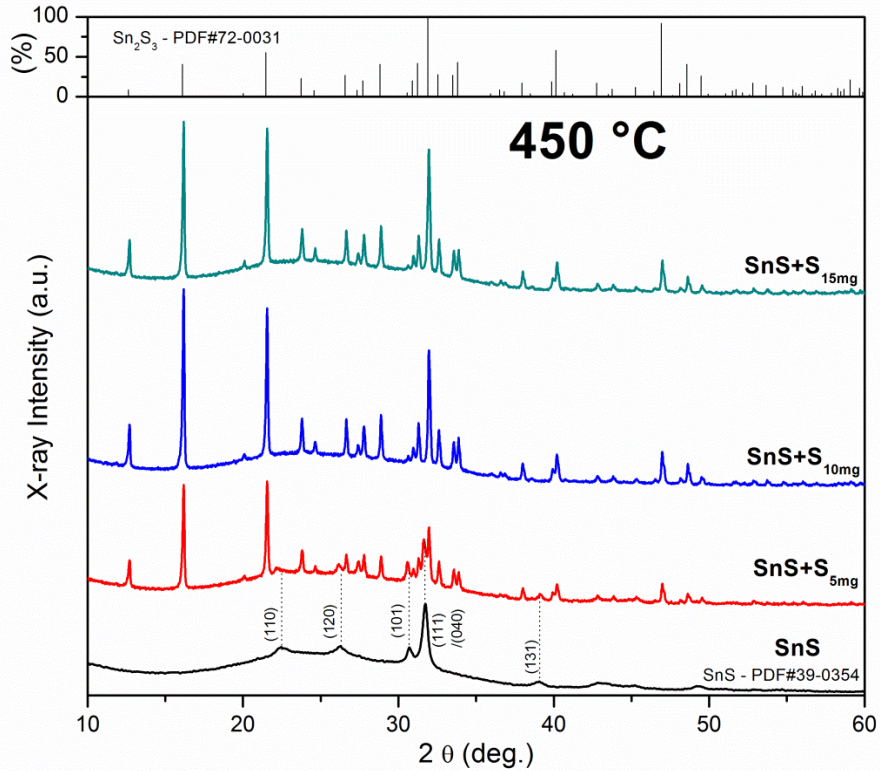


Figura 25. XRD de muestras sulfurizadas a 450 °C.

En la figura 26 se presentan los patrones de XRD de las fases obtenidas a las distintas condiciones discutidas anteriormente. A partir de los planos principales de cada fase en la figura 24 (a-c), se evaluaron los tamaños de grano de cristalitos utilizando la fórmula Scherrer, con valores de 24, 20 y 80 nm, correspondientes a las fases: SnS, SnS₂ y Sn₂S₃, respectivamente. Los resultados del análisis XRD muestran la formación de fases puras SnS₂ y Sn₂S₃ por sulfuración de películas delgadas de SnS a 400 y 450 °C.

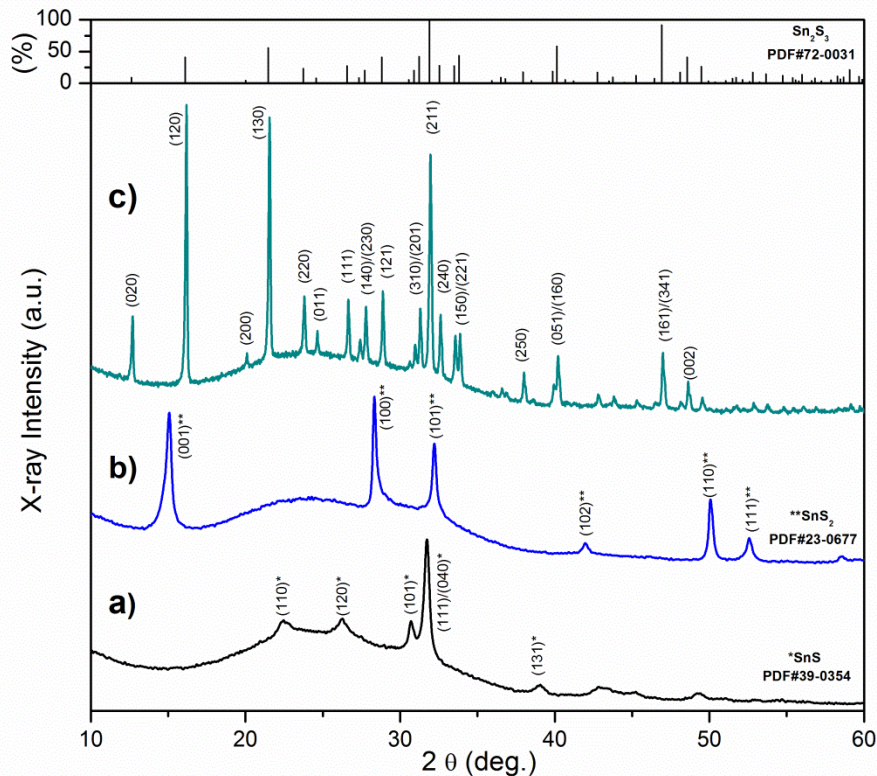


Figura 26. XRD de muestra de SnS como preparadas (a), y con tratamientos térmicos en presencia de azufre (15 mg), a temperaturas de 400 °C (b) y 450 °C (C) de azufre. El estándar de Sn₂S₃ (arriba), así como los planos de las fases SnS (*) y SnS₂ (**) también se incluyen.

3.6.2 Raman

El análisis espectral Raman es una herramienta importante para la identificación de fases al detectar los modos vibratorios activos Raman presentes en el material. Los espectros Raman del SnS preparado y los sometidos a tratamientos térmicos de sulfurización en presencia de 15 mg de azufre a 400 y 450 °C se presentan en la figura 27, ya que fueron los que mostraron los cambios más críticos en los patrones XRD (fases puras SnS, SnS₂ y Sn₂S₃), de la figura 26. El sulfuro de estaño tiene 21 fonones ópticos, de los cuales 12 son modos activos Raman (4Ag, 2B1g, 4B2g y 2B3g) [11]. En el caso de un SnS preparado, muestra picos bien definidos a 93 y 225 cm⁻¹ que pueden asignarse a los modos Ag, y uno amplio ubicado en el rango de 150-170 cm⁻¹ correspondiente al modo B3g [13,

30, 42]. Estos resultados concuerdan con las vibraciones activas Raman reportadas para nanopartículas de SnS: 109 cm^{-1} (Ag), 154 cm^{-1} (B3g), 182 cm^{-1} (B2g) y 229 cm^{-1} (Ag) [11].

Algunos informes sugieren que la posición de los picos Raman depende en gran medida de la rugosidad de su superficie y el área bajo el espectro Raman y la nitidez de todos los picos se atribuyen fuertemente al grado de crecimiento preferencial de los cristalitas SnS [14]. Los espectros de la muestra sulfurada a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ muestran solo un pico de alta intensidad ubicado a 312 cm^{-1} , asignado al modo A1g de la fase SnS₂ [13, 30, 42, 43].

La muestra sulfurada a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ muestra un pico intenso alto ubicado a 305 cm^{-1} y algunos picos adicionales de menor intensidad a 69 cm^{-1} , 85 cm^{-1} , 152 cm^{-1} y 232 cm^{-1} , que están cerca de los picos reportados en diferentes trabajos para la fase Sn₂S₃ [18, 32, 43, 44]. Con estos resultados de Raman y el análisis previo de XRD, podemos concluir que las películas delgadas de SnS con tratamientos en presencia de 15 mg de azufre elemental a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ muestran solo las fases individuales SnS₂ y Sn₂S₃.

Los espectros Raman para todas las muestras recocidas a diferentes temperaturas y contenido de azufre en el proceso de sulfuración utilizado en este trabajo, se incluyen en datos complementarios, junto con los espectros Raman para el SnS (CBD) preparado como referencia en todos los casos para comparación.

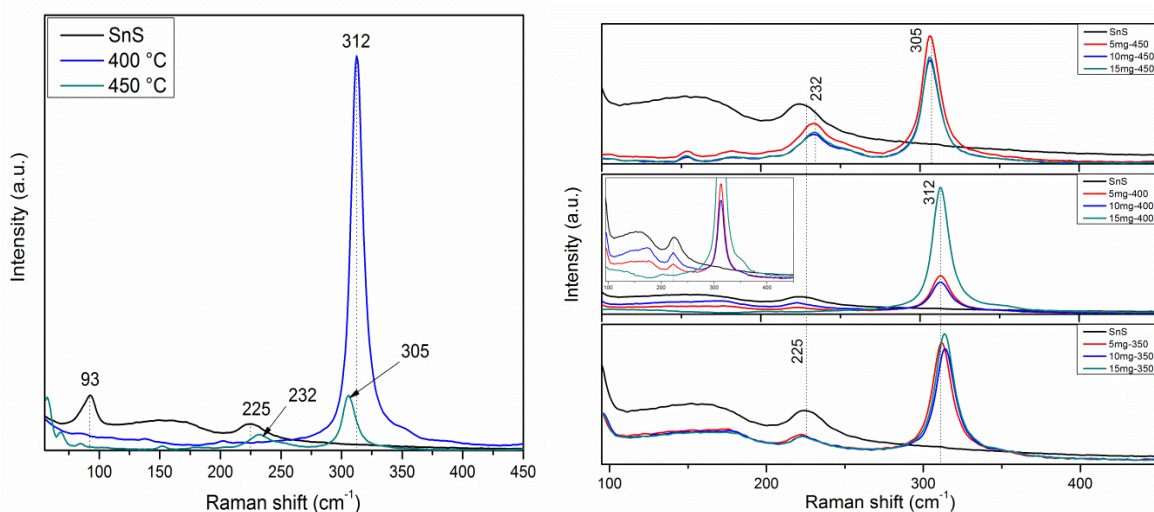


Figura 27. Espectros Raman de las películas delgadas de SnS como preparadas, así como las muestras sulfurizadas (15 mg de azufre) a temperaturas de 400 y 450 °C.

3.6.3 XPS

Se realizaron análisis XPS para las muestras con las fases individuales detectadas por XRD y confirmadas por Raman: SnS (como preparado), SnS₂ y Sn₂S₃. Los análisis se realizaron para las muestras después de erosionar con iones de Ar⁺ 2 k eV durante 30 s para eliminar los contaminantes de la superficie (un espesor estimado de aproximadamente 20-30 nm). Las energías de enlace de todos los picos identificados se corrigieron utilizando energía C 1s a 284,6 eV, que corresponde al carbono adventicio además de la compensación de carga por el cañón de inundación (*flood fun*) asociado al espectrofotómetro.

La Figura 28 a) muestra los espectros de alta resolución de Sn 3d para las 3 fases obtenidas. En el caso de la fase SnS, el pico Sn 3d_{5/2} se encuentra a una energía de enlace de 485.4 eV, que es un valor característico reportado para Sn (II) en las películas delgadas de SnS [43, 45]. Para la fase SnS₂, la energía de unión se observa en 486.4 para Sn 3d_{5/2}, que se asocia con Sn en el estado de reducción +4 (Sn (IV)) [43].

Finalmente, para la fase Sn₂S₃, el pico está a 485.7 eV y puede atribuirse a la presencia de ambos estados de oxidación Sn (II) y Sn (IV), lo cual es características de dicha fase [45]. En todos los espectros correspondientes a Sn 3d, la diferencia de energía entre Sn 3d_{5/2} y Sn 3d_{3/2} es 8.4 eV. La Figura 28 b) muestra los espectros de alta resolución deconvolucionados de S 2p para las mismas muestras. El pico correspondiente a S 2p_{1/2} se encuentra a 160,7 eV, 161,6 eV y 161,1 eV, para las muestras SnS, SnS₂ y Sn₂S₃, respectivamente. Estos valores corresponden a la presencia de S⁻² en las muestras. En este caso, como en el Sn 3d, la diferencia de ~ 1 eV para el SnS y SnS₂ también está presente, y

la energía de unión del S 2p_{1/2} correspondiente a la fase Sn₂S₃ se ubica en un valor entre los otros dos, como lo esperado.

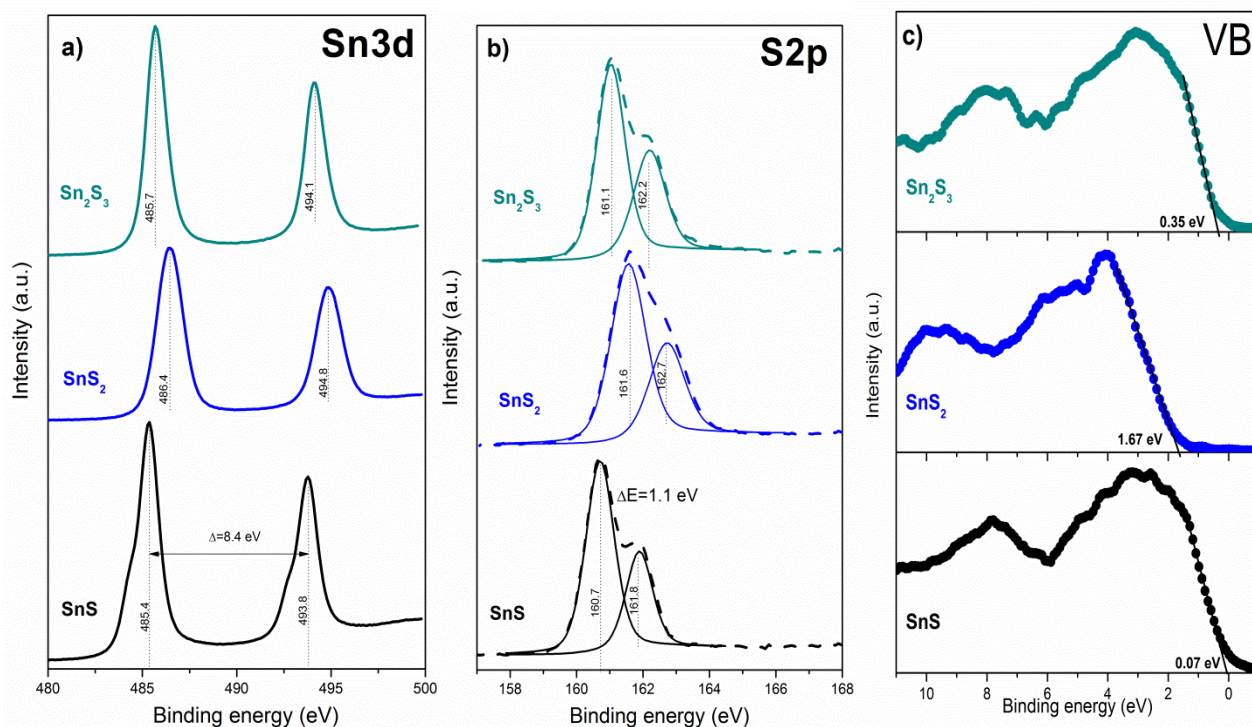
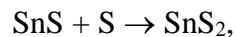


Figura 28. Espectros de XPS de alta resolución de las muestras de SnS (como preparado), SnS sulfurizado a 400 °C (SnS₂), y SnS sulfurizado a 450 °C (Sn₂S₃): picos de Sn 3d (a), S 2p (b), y espectros de banda de valencia (c).

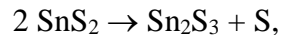
Los espectros de la banda de valencia (VB) de las muestras se midieron y se muestran en la figura 28 c); Esta región está formada por los estados Sn (5s, 5p) y S (3s, 3p), que muestran similitud en los patrones correspondientes a SnS y Sn₂S₃, donde la parte superior del VB consiste principalmente en la hibridación de los estados S 3p y Sn 5s, mientras que el SnS₂ VB solo se debe a estados S 3p sin otra contribución. En el caso del estado de oxidación Sn (II) (SnS y Sn₂S₃), el orbital Sn 5s está ocupado y luego se espera que sea la principal contribución a VB, mientras que para el Sn (IV) (SnS₂) ese orbital está desocupado [46]. Los estudios teóricos sobre la estructura electrónica en SnS₂ mostraron una diferencia de

1.4 y 1.0 eV con respecto a SnS y Sn₂S₃, respectivamente [47]. Estos valores están cerca de los 1.6 y 1.3 eV reportados en este trabajo.

El análisis del espectro de survey presentado en la figura 29, muestra solo la presencia de los elementos Sn y S, sin la evidencia de otros contaminantes como O o C después de limpiar mediante erosión la superficie. Los resultados del espectro de survey de XPS y los análisis de alta resolución confirmaron la composición elemental y los estados químicos de las fases obtenidas por el proceso de sulfuración. La relación de estaño a azufre (Sn/S) se determinó como: 0.99, 0.52 y 0.71, que están muy cerca de la estequiometría de las muestras analizadas: SnS, SnS₂ y Sn₂S₃, respectivamente. Estos resultados están totalmente de acuerdo con los análisis XRD y Raman, concluyendo que a temperaturas de 400 ° C la película delgada de SnS se convierte en SnS₂ a través de la reacción:



mientras que, aumentando la temperatura a 450 ° C, el SnS₂ rico en azufre podría disociarse en Sn₂S₃:



lo cual concuerda con reportes previos [44, 48].

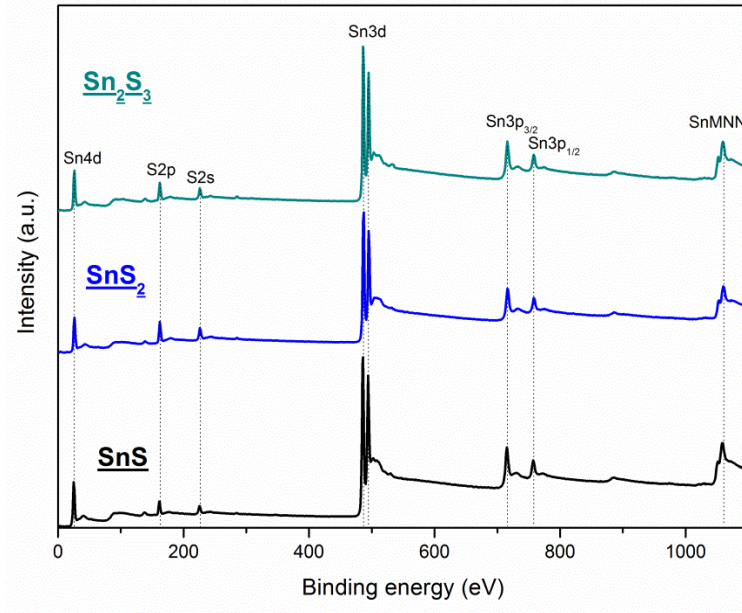


Figura 29. Espectros de XPS tipo survey, mostrando los elementos determinados en la superficie, después de la limpieza con el cañón de iones de argón.

3.6.4 SEM

Las morfologías de las películas delgadas preparadas (SnS) y sulfurizadas (SnS₂, Sn₂S₃) se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), con aumentos de 5 kx y 30 kx (recuadros). De las figuras 30 (a-c) se puede distinguir claramente la variación en la morfología de las películas debido a su cambio estructural y composición. Para las películas delgadas de SnS preparadas que se muestran en la figura 30 a), las nanocapas densamente empaquetadas se distribuyeron uniformemente en la superficie, alineadas verticalmente (perpendicular al sustrato). El alto aumento (recuadro) reveló el crecimiento interpenetrante de algunas nanoescalas 2D en forma de papel rizado individual con un espesor aproximado de 10-20 nm. Estas morfologías observadas en películas delgadas de SnS se han informado previamente [41, 49-51]. Se observó visualmente el cambio en el color de las muestras sulfurizadas a 400 ° C: se cambió de marrón oscuro (color similar a SnS) al color amarillo anaranjado típico de la fase SnS₂, que es la evidencia de la incorporación de azufre y la transición de fase. La morfología de la fase SnS₂ presentada en

la figura 30 b), muestra la aglomeración y coalescencia de nanopartículas individuales en algunas zonas de la superficie. Morfologías similares fueron reportadas para SnS₂ por otros autores [13, 43, 52]. En el caso de las películas delgadas Sn₂S₃, su morfología (figura 30 c)) es bastante diferente de las anteriores: no se observaron hojas individuales o conjuntos similares a flores, parece que todas las hojas individuales se han unido de forma aleatoria. Este tipo de morfología es similar a otros reportes [53] para la fase de Sn₂S₃.

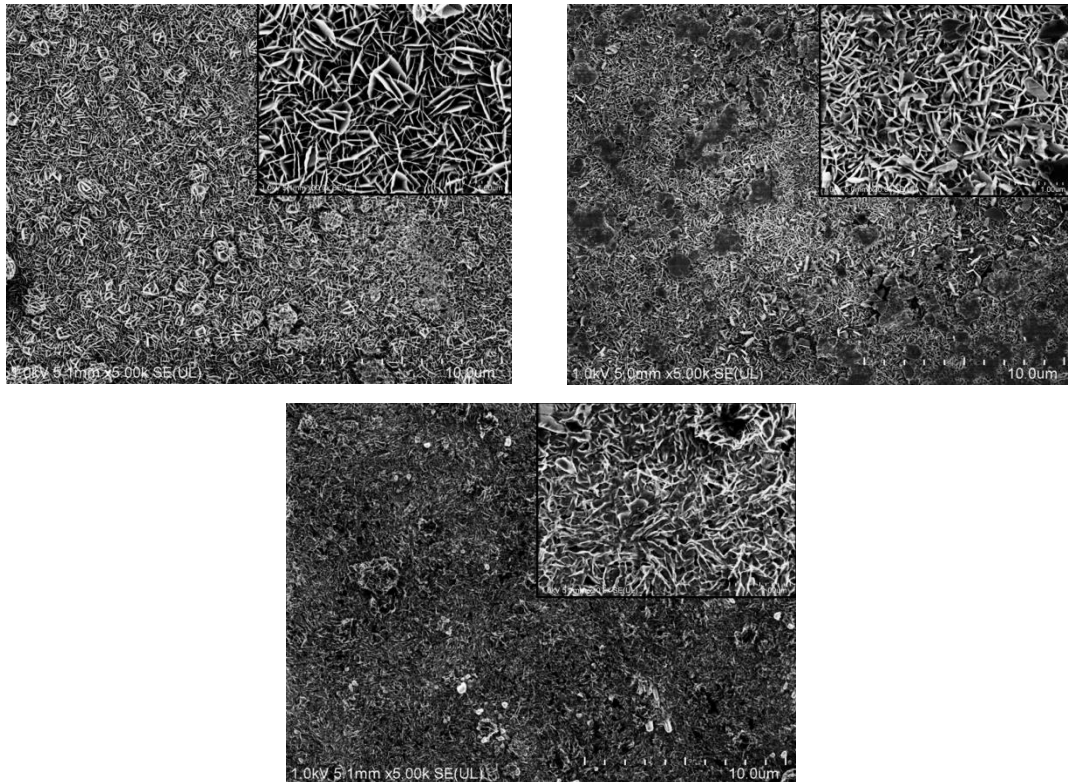


Figura 30. Micrografías de SEM con magnificaciones de 5000 x y 30 000 x (recuadro), para las muestras de SnS (superior izquierda, (a)), SnS₂ (superior derecha, (b)), y Sn₂S₃ (inferior, (c)).

3.6.5 Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las muestras se presentan en la figura 31: la reflectancia especular (R%) y la transmitancia (T%) se muestran en la figura 31 a) y b), respectivamente. Todas las muestras mostraron valores de transmitancia superiores al 60% en la región NIR. Los valores de T% de la muestra de SnS₂ llegan a cero a una longitud de onda más baja, que está de acuerdo con la apariencia de la muestra, con un color amarillo anaranjado típico de la fase de SnS₂. Todas las muestras presentan valores bajos de reflectancia (<10%) en todos los espectros (250-2500 nm), excepto el Sn₂S₃ que muestra valores más altos (~ 25%) a valores cercanos a 2500 nm. La superficie de dicha muestra se ve más "pulida" en comparación con otras. El espesor de las muestras se midió en un perfilpometro para calcular el coeficiente de absorción óptica (α): 450 nm (SnS como preparada), 670-700 nm (SnS₂) y 580-600 nm (Sn₂S₃). A partir de los espectros de T% y R% y conocido el espesor, calculamos el coeficiente de absorción óptica (α) (Figura 31 c)) usando la ecuación de reflectancia múltiple:

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

Donde d es el espesor de la muestra (cm). En semiconductores, α varía con $h\nu$ de acuerdo a la relación empírica:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (5)$$

con el intervalo de brecha de energía E_g , y diferentes valores posibles para n según el tipo de transición: $n = 2, 2/3$ y $1/2$, para directo permitido, directo prohibido e indirecto permitido, respectivamente (A es una constante). El mejor ajuste en las gráficas de $Tauc$ para el intervalo de banda óptica de las muestras SnS y SnS₂ corresponde a transiciones indirectas con valores E_g de 1.1 eV y 1.8 eV, respectivamente (figura 31 d)). Estos valores están de acuerdo con otros informes para las mismas fases preparadas por diferentes técnicas [10, 35]. En el caso de la muestra Sn₂S₃, el mejor ajuste corresponde a las transiciones directas (prohibidas) con $E_g = 0.8-0.9$ eV, presentado en la figura 31 e), que

está cerca del 1.1 eV reportado en [46]. La contaminación con SnS₂ o la aleación con oxígeno puede ser parte de la razón de los espacios de banda más grandes que se informan con frecuencia para la fase Sn₂S₃ [47].

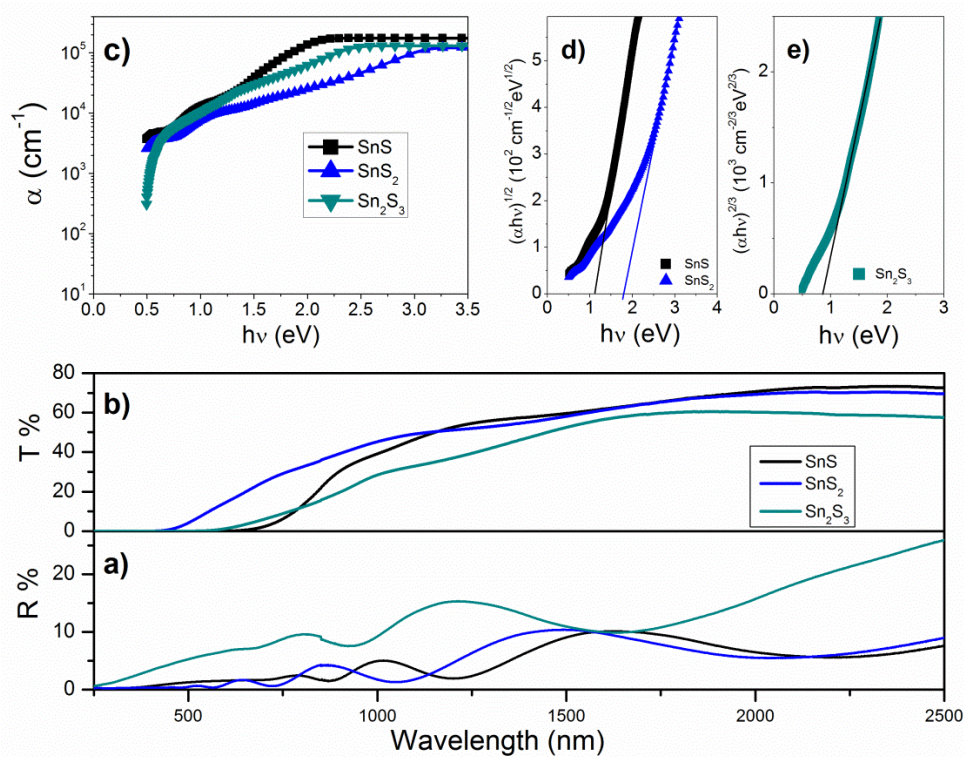


Figura 31. Propiedades ópticas de muestras de película delgada de SnS, SnS₂ y Sn₂S₃: (a) reflectancia %, (b) transmitancia %, (c) coeficiente de absorción óptico (α), y (d-e) cálculo de brecha de energía.

3.6.6 Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas del SnS (como preparado), así como de las muestras obtenidas de SnS₂ y Sn₂S₃ se presentan en la figura 32. Se pintaron pares de electrodos de plata (5 mm de largo con 5 mm de separación) en la superficie de las películas para las mediciones de fotocorriente. Se permitió que las muestras se estabilizaran en la oscuridad dentro de la cámara de medición antes de aplicar el voltaje (100 V en todos los casos) a través de los electrodos.

Se midió la respuesta de fotocorriente de las películas bajo iluminación (lámpara halógena de tungsteno) y se calculó la conductividad (Figura 32 a)). Los datos se registraron a 0,5 s durante los primeros 20 s en la oscuridad, los siguientes 20 s bajo iluminación y los últimos 20 s después de apagar la luz.

La conductividad de SnS preparada fue de $3 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ en oscuridad y $1 \times 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ bajo iluminación; para la fase SnS₂, se obtuvo una conductividad más baja, en el rango de $4 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para luz y oscuridad, mostrando también el efecto de foto-respuesta; este valor es comparable con los valores reportados para SnS₂ obtenidos por CSS (sublimación de espacio cerrado) a temperaturas de 300-350 ° C [54]. Finalmente para la fase Sn₂S₃, la conductividad en oscuridad se determinó como $4.5 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $6.5 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ bajo iluminación.

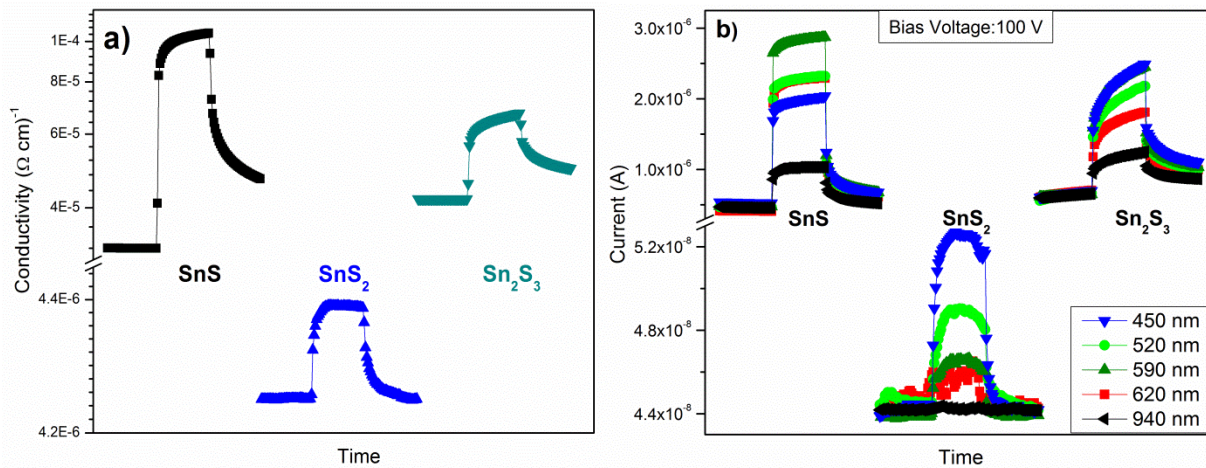


Figura 32. Conductividad de las fases obtenidas en este trabajo: SnS, SnS₂ y Sn₂S₃, utilizando lámpara halógena de tungsteno; (b) Fotorrespuesta de las fases iluminadas con LED de diferentes longitudes de onda. En todos los casos, el voltaje aplicado a través de los electrodos fue de 100 V.

Las muestras presentaron sensibilidad a las longitudes de onda de excitación utilizadas para la iluminación, como se muestra en la figura 32 b). En este caso, las muestras (SnS, SnS₂ y Sn₂S₃) se iluminaron con LED de diferentes longitudes de onda: 450 nm, 520 nm, 590 nm,

620 nm y 940 nm; Se aplicó un voltaje de polarización de 100 V en todas las muestras y la corriente se midió 20 s en la oscuridad, 20 s con el LED encendido y finalmente 20 s en la oscuridad nuevamente. Para las muestras de SnS₂ y Sn₂S₃, los resultados fueron los esperados: el aumento en la longitud de onda utilizada para la iluminación provoca un aumento en la corriente medida, lo que indica que la fotocorriente se debe principalmente a pares de electrones que son excitados por la luz incidente con una energía superior a banda prohibida de la muestra.

Esto confirma que el intervalo de banda determinado para SnS₂ (1.8 eV) está cerca de 2 eV, ya que el LED IR utilizado (940 nm-1.3 eV) no causó ninguna fotocorriente, mientras que el LED rojo (620 nm-2 eV) muestra un ligero aumento en la corriente medida. Para la muestra Sn₂S₃, todas las longitudes de onda utilizadas causan un aumento en la fotocorriente, lo que concuerda con el intervalo de banda de 0.8-0.9 eV determinado para esa fase.

En el caso de las muestras de SnS (por ejemplo, 1.1 eV), también todos los LED utilizados causan un aumento en la corriente, pero el valor más alto se obtuvo con 590 nm, seguido de 520 y 620 (mismo aumento de corriente), 450 nm y finalmente 940 nm con el valor más bajo. Las mediciones se repitieron en SnS con tratamientos térmicos en vacío a 350 ° C, 1 h con resultados similares, como se observa en la figura 33, lo que sugiere que los fotones de energías más altas se adsorben preferentemente en o cerca de la superficie del semiconductor, donde la tasa de recombinación es mucho mayor que en el material en bulto [55]. Resultados semejantes fueron reportados para películas delgadas de Sb₂S₃ [56] y SnS [57], pero como en nuestro caso, informan que aún no está claro el mecanismo para explicar tal comportamiento.

Las conductividades graficadas en función de la temperatura de sulfurización, se pueden observar en la figura 34.

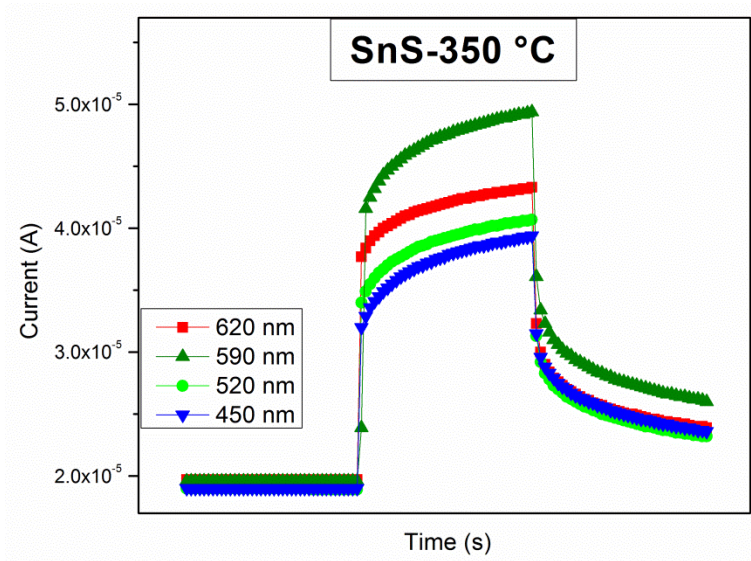


Figura 33. Fotorespuesta de muestras de SnS horneado en vacío, a 350 °C, 1 h, iluminando con LEDS de distintas longitudes de onda.

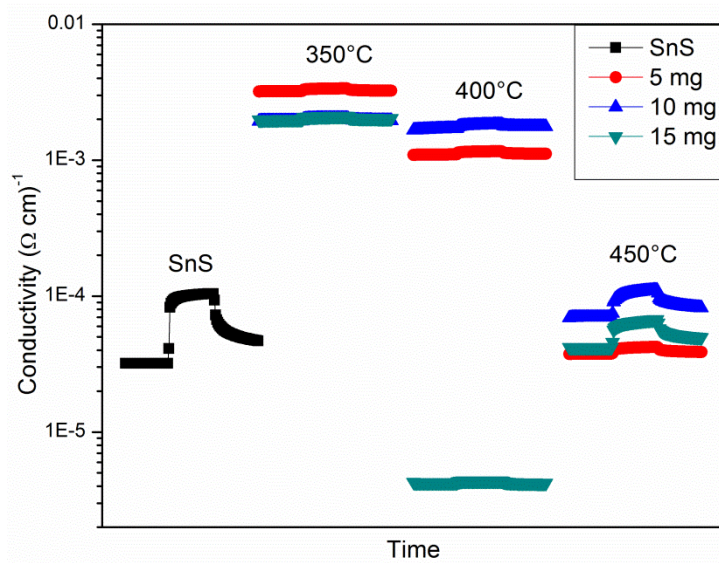


Figura 34. Conductividad de las muestras de SnS como preparado, y sulfurizadas a las distintas temperaturas: 350, 400 y 450 °C.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DEL POST-TRATAMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SNS Y CONCLUSIONES DE LA INVESTIGACIÓN

4.1 Conclusiones generales

En este último capítulo se muestran las conclusiones observadas en la realización del presente trabajo experimental.

- Se utilizó la técnica del depósito por baño químico para depositar películas delgadas de sulfuro de estaño, SnS, con una formulación ya reportada e investigada previamente. Se utilizó una temperatura de depósito de 40 °C y un tiempo de depósito de 17 h, con lo cual se obtienen espesores terminales de cerca de 450 nm. Estas muestras cristalizan en estructura cristalina ortorrómbica, del mineral herzenbergita, con carta de difracción PDF#39-0354. Las muestras tienen una brecha de energía indirecta de 1.1 eV, igual a la que presenta el semiconductor de Silicio. Las conductividades reportadas para el sulfuro de estaño son del orden de $10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, y las muestras son fotosensibles, es decir, presentan un incremento notable en la corriente cuando son iluminadas con radiación de distintas longitudes de onda.
- A las muestras preparadas, se les aplicaron tratamientos térmicos en atmósfera de azufre: esto se realizó colocando muestras de SnS de 3x3 cm, en un pequeño crisol de vidrio, junto con azufre en polvo, cuya cantidad fue una variable, empleando 5, 10 y 15 mg. Este pequeño crisol se colocó en el interior de un tubo de vidrio y a su vez, dentro de un horno tubular con control y rampa de temperatura. Antes de calentar el horno, se hizo circular un flujo constante y muy bajo de nitrógeno, con la finalidad de remover todo el oxígeno presente y evitar la formación de óxidos. La

temperatura fue otra de las variables, empleando 350, 400 y 450 °C con una rampa de calentamiento constante en todos los casos. El tiempo del tratamiento fue de 1 h, y posterior a esto, el horno se enfrió a temperatura ambiente, para finalmente sacar las muestras y caracterizarlas.

- El tratamiento de sulfurización de películas delgadas de SnS depositadas en baños químicos dio como resultado otras fases de sulfuros de estaño. Se obtuvieron películas delgadas de fase única SnS₂. Mediante análisis de difracción de rayos X, se determinó que las muestras presentan una estructura cristalina hexagonal, semejante al mineral Berndtita (PDF # 23-0677) con un tamaño de cristal de 20 nm. Esta fase se obtiene mediante sulfuración de películas delgadas de SnS (450 nm) en presencia de 15 mg de azufre elemental, a una temperatura de 400 ° C. Las muestras presentaron un pico característico mediante análisis por Raman, situado en 312 cm⁻¹, el cual es característico de dicha fase. Mediante análisis por XPS, se encontró que las muestras solo contienen Sn y S, en una proporción cercana a la estequiometría 1:2 de dicha fase, mostrando los picos de Sn3d a una energía de enlace de 486.5 eV, característico del Sn(IV). Las propiedades ópticas mostraron que la brecha de energía es indirecta de 1.8 eV y las conductividades eléctricas de dichas muestras fueron evaluadas en el orden de 10⁻⁶ (Ω cm)⁻¹, con presencia de fotosensibilidad. Mediante análisis XRD, Raman y XPS, concluimos que solo la fase de SnS₂ está presente en esa condición.
- Al aumentar la temperatura a 450 ° C, con 15 mg de S, la fase única de Sn₂S₃ se detecta mediante XRD Sn₂S₃ con estructura cristalina ortorrómbica (mineral Ottemannite, PDF # 72-0031). La formación fue confirmada por los espectros de XPS para el Sn3d que muestran valores que corresponden al valor intermedio de los estados de oxidación del estaño, indicando la presencia de ambos estados (Sn⁺², Sn⁺⁴) en las muestras, tal como se ha reportado en este compuesto. El análisis mediante Raman, presenta un pico de mayor intensidad a un valor de 305 cm⁻¹, que se atribuye a la fase Sn₂S₃. Mediante XRD, Raman o XPS no se detectó presencia de fases de impureza como SnS o SnS₂ en esta condición. Esta fase mostró un

CAPITULO V: CONCLUSIONES

tamaño de cristal de 80 nm, un intervalo de brecha de energía de 0.8-0.9 eV directa y una conductividad del orden de $10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Los resultados de los análisis estructurales y de composición, así como sus propiedades optoelectrónicas confirman los sulfuros de estaño de fases puras. En este trabajo, encontramos las condiciones óptimas para obtener fases individuales de SnS_2 y Sn_2S_3 utilizando el proceso de sulfuración para películas delgadas de SnS depositadas químicamente.

REFERENCIAS

- [1] Z. Sears, Física Universitaria, 12 ed., Addison-Wesley, 2008.
- [2] G. Hodes, Chemical solution deposition of semiconductor films, Marcel Decker, Inc. New York, 2002.
- [3] T.H. Sajeesh, K.B. Jinesh, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, Role of pH of precursor solution in tuning the material properties of spray pyrolysed SnS thin films, Applied Surface Science, 258 (2012) 6870-6875.
- [4] J.Y. Lee, I.Y. Kim, M.P. Surywanshi, U.V. Ghorpade, D.S. Lee, J.H. Kim, Fabrication of Cu₂SnS₃ thin film solar cells using Cu/Sn layered metallic precursors prepared by a sputtering process, Solar Energy, 145 (2016) 27-32.
- [5] H. Dahman, S. Rabaoui, A. Alyamani, L. El Mir, Structural, morphological and optical properties of Cu₂SnS₃ thin film synthesized by spin coating technique, Vacuum, 101 (2014) 208-211.
- [6] C.A.E. C. Richard Brundle, Jr., Shaun Wilson, Encyclopedia of Materials Characterization, Manning Publications Co., 1992.
- [7] Y. Wang, J. Li, C. Xue, Y. Zhang, G. Jiang, W. Liu, C. Zhu, Investigation of the sulfurization process of Cu₂SnS₃ thin films with stacked layers CBD-Cu/SnS by rapid thermal process, Materials Letters, 178 (2016) 104-106.
- [8] T.R. Rana, J. Kim, Phase engineering of CBD grown tin sulfide films by post-sulfurization and solar cell application, Current Applied Physics, 16 (2016) 1666-1673.
- [9] J.M. Skelton, L.A. Burton, F. Oba, A. Walsh, Chemical and Lattice Stability of the Tin Sulfides, The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces, 121 (2017) 6446-6454.
- [10] L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Dennler, A. Walsh, Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂, Chemistry of Materials, 25 (2013) 4908-4916.
- [11] S. Sohila, M. Rajalakshmi, C. Ghosh, A.K. Arora, C. Muthamizhchelvan, Optical and Raman scattering studies on SnS nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds, 509 (2011) 5843-5847.

REFERENCIAS

- [12] J.A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil-Galán, SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2015) 4541-4556.
- [13] J. Chao, Z. Xie, X. Duan, Y. Dong, Z. Wang, J. Xu, B. Liang, B. Shan, J. Ye, D. Chen, G. Shen, Visible-light-driven photocatalytic and photoelectrochemical properties of porous SnS_x(x = 1,2) architectures, *CrystEngComm*, 14 (2012) 3163.
- [14] N.K. Reddy, Growth-Temperature Dependent Physical Properties of SnS Nanocrystalline Thin Films, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2 (2013) P259-P263.
- [15] D. Avellaneda, G. Delgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5771-5776.
- [16] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Polymorphic Tin Sulfide Thin Films of Zinc Blende and Orthorhombic Structures by Chemical Deposition, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) D517.
- [17] M.T.S.N.a.P.K. Nair, Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films, *Semiconductor Science and Technology*, 6 (1991) 3.
- [18] T.G.H. Giampaolo Barone, Mary F. Mahon, Kieran C. Molloy, Louise S. Price, Ivan P. Parkin, Amanda M. E. Hardy and Mark N. Field, Deposition of tin sulfide films from tin(IV) thiolate precursors, *Journal of Materials Chemistry*, 11 (2001) 5.
- [19] B. Ghosh, R. Roy, S. Chowdhury, P. Banerjee, S. Das, Synthesis of SnS thin films via galvanostatic electrodeposition and fabrication of CdS/SnS heterostructure for photovoltaic applications, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 4328-4333.
- [20] N.R. Mathews, H.B.M. Anaya, M.A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, J.A. Toledo-Antonio, Tin Sulfide Thin Films by Pulse Electrodeposition: Structural, Morphological, and Optical Properties, *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (2010) H337.
- [21] E.S. Yuan Huang, Jerzy T. Sadowski, Mircea Cotlet, Oliver L.A. Monti, David A. Racke, Mahesh R. Neupane, Darshana Wickramaratne, Roger K. Lake, Bruce A. Parkinson, and Peter Sutter, Tin Disulfide - An Emerging Layered Metal Dichalcogenide Semiconductor: Materials Properties and Device Characteristics, *ACS nano*, 8 (2014) 13.

REFERENCIAS

- [22] K.V. Khot, V.B. Ghanwat, C.S. Bagade, S.S. Mali, R.R. Bhosale, A.S. Bagali, T.D. Dongale, P.N. Bhosale, Synthesis of SnS₂ thin film via non vacuum arrested precipitation technique for solar cell application, *Materials Letters*, 180 (2016) 23-26.
- [23] S. Gedi, V.R. Minnam Reddy, B. Pejjai, C. Park, C.-W. Jeon, T.R.R. Kotte, Studies on chemical bath deposited SnS₂ films for Cd-free thin film solar cells, *Ceramics International*, 43 (2017) 3713-3719.
- [24] S. Gedi, V.R. Minna Reddy, B. Pejjai, C.-W. Jeon, C. Park, R.R. K.T, A facile inexpensive route for SnS thin film solar cells with SnS₂ buffer, *Applied Surface Science*, 372 (2016) 116-124.
- [25] D. Gu, X. Li, Y. Zhao, J. Wang, Enhanced NO₂ sensing of SnO₂/SnS₂ heterojunction based sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 244 (2017) 67-76.
- [26] W. Yang, L. Gan, H. Li, T. Zhai, Two-dimensional layered nanomaterials for gas-sensing applications, *Inorg. Chem. Front.*, 3 (2016) 433-451.
- [27] G. Zhang, X. Du, Y. Wang, H. Wang, W. Wang, Z. Fu, Controllable synthesis of SnS₂ nanostructures with high adsorption and photocatalytic activities, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 64 (2017) 77-84.
- [28] Y.-J. Yuan, D.-Q. Chen, X.-F. Shi, J.-R. Tu, B. Hu, L.-X. Yang, Z.-T. Yu, Z.-G. Zou, Facile fabrication of “green” SnS₂ quantum dots/reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic performance, *Chemical Engineering Journal*, 313 (2017) 1438-1446.
- [29] A. Fakhri, S. Behrouz, Assessment of SnS₂ nanoparticles properties for photocatalytic and antibacterial applications, *Solar Energy*, 117 (2015) 187-191.
- [30] J. Johny, S. Sepulveda-Guzman, B. Krishnan, D. Avellaneda, S. Shaji, Facile and fast synthesis of SnS₂ nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid, *Applied Surface Science*, 435 (2018) 1285-1295.
- [31] A. Mary Saroja, I. Kartharinal Punithavathy, S. Johnson Jeyakumar, S. Joshua Gnanamuthu, A.R. Balu, Substrate temperature influence on the optical and electrical properties of spray deposited Sn₂S₃ thin films, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 130 (2017) 245-254.
- [32] T.S. Reddy, M.C.S. Kumar, Effect of substrate temperature on the physical properties of co-evaporated Sn₂S₃ thin films, *Ceramics International*, 42 (2016) 12262-12269.

REFERENCIAS

- [33] M. Khadraoui, N. Benramdane, C. Mathieu, A. Bouzidi, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, R. Desfeux, Optical and electrical properties of thin films grown by spray pyrolysis, *Solid State Communications*, 150 (2010) 297-300.
- [34] A. Voznyi, V. Kosyak, P. Onufrijevs, L. Grase, J. Vecstaudža, A. Opanasyuk, A. Medvid', Laser-induced SnS₂-SnS phase transition and surface modification in SnS₂ thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 688 (2016) 130-139.
- [35] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, M.E. Calixto, Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2497-2499.
- [36] C.-J. Wang, S.-C. Shei, S.-C. Chang, S.-J. Chang, Fabrication and sulfurization of Cu₂SnS₃ thin films with tuning the concentration of Cu-Sn-S precursor ink, *Applied Surface Science*, 388 (2016) 71-76.
- [37] D. Colombara, L.M. Peter, K. Hutchings, K.D. Rogers, S. Schäfer, J.T.R. Dufton, M.S. Islam, Formation of Cu₃BiS₃ thin films via sulfurization of Bi-Cu metal precursors, *Thin Solid Films*, 520 (2012) 5165-5171.
- [38] R. Schurr, A. Hölzing, R. Hock, Real-time investigations on the formation reactions during annealing of sulfurized Cu-Sn precursors, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7412-7415.
- [39] V.R. Minnam Reddy, S. Gedi, C. Park, M. R.W, R.R. K.T, Development of sulphurized SnS thin film solar cells, *Current Applied Physics*, 15 (2015) 588-598.
- [40] N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo, H. Katagiri, Fabrication of Cu₂SnS₃ thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells, *physica status solidi (c)*, 10 (2013) 1086-1092.
- [41] D. Avellaneda, B. Krishnan, A.C. Rodriguez, T.K. Das Roy, S. Shaji, Heat treatments in chemically deposited SnS thin films and their influence in CdS/SnS photovoltaic structures, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (2014) 5585-5592.
- [42] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, S.-H. Park, Growth and properties of cubic SnS films prepared by chemical bath deposition using EDTA as the complexing agent, *Journal of Alloys and Compounds*, 689 (2016) 938-944.
- [43] I.P.P. Louise S. Price, Amanda M. E. Hardy, and Robin J. H. Clark, Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on Glass, *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 8.

REFERENCIAS

- [44] J. Malaquias, P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Assessment of the potential of tin sulphide thin films prepared by sulphurization of metallic precursors as cell absorbers, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 7416-7420.
- [45] M. Cruz, J. Morales, J.P. Espinos, J. Sanz, XRD, XPS and Sn NMR study of tin sulfides obtained by using chemical vapor transport methods, *Journal of Solid State Chemistry*, 175 (2003) 359-365.
- [46] T.J. Whittles, L.A. Burton, J.M. Skelton, A. Walsh, T.D. Veal, V.R. Dhanak, Band Alignments, Valence Bands, and Core Levels in the Tin Sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃: Experiment and Theory, *Chemistry of Materials*, 28 (2016) 3718-3726.
- [47] Y. Kumagai, L.A. Burton, A. Walsh, F. Oba, Electronic Structure and Defect Physics of Tin Sulfides: SnS, Sn₂S₃, and SnS₂, *Physical Review Applied*, 6 (2016), 0140091-01400914.
- [48] P.P.R. K.T. Ramakrishna Reddy, Structural studies on SnS films grown by a two-stage process, *Materials Letters*, 56 (2002) 4.
- [49] A.R. Garcia-Angelmo, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Evolution of crystalline structure in SnS thin films prepared by chemical deposition, *Solid State Sciences*, 30 (2014) 26-35.
- [50] J.-G. Kang, J.-G. Park, D.-W. Kim, Superior rate capabilities of SnS nanosheet electrodes for Li ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 307-310.
- [51] A. Gómez, H. Martínez, M. Calixto-Rodríguez, D. Avellaneda, P.G. Reyes, O. Flores, Modification of optical and electrical properties of chemical bath deposited SnS using O₂ plasma treatments, *Applied Surface Science*, 275 (2013) 273-277.
- [52] L.L. Cheng, M.H. Liu, S.C. Wang, M.X. Wang, G.D. Wang, Q.Y. Zhou, Z.Q. Chen, Nano-flower and nano-wall SnS₂ films fabricated with controllable shape and size by the PECVD method, *Semiconductor Science and Technology*, 28 (2013) 015020.
- [53] A.M. Saroja, I.K. Punithavathy, S.J. Jeyakumar, A.R. Balu, S.J. Gnanamuthu, Effect of Co doping on the physical properties of Sn₂S₃ thin film, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28 (2017) 11464-11472.
- [54] A. Voznyi, V. Kosyak, A. Opanasyuk, N. Tirkusova, L. Grase, A. Medvids, G. Mezinskis, Structural and electrical properties of SnS₂ thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 173 (2016) 52-61.

REFERENCIAS

- [55] Y. Jiang, W.J. Zhang, J.S. Jie, X.M. Meng, X. Fan, S.T. Lee, Photoresponse Properties of CdSe Single-Nanoribbon Photodetectors, *Advanced Functional Materials*, 17 (2007) 1795-1800.
- [56] J. Chao, B. Liang, X. Hou, Z. Liu, Z. Xie, B. Liu, W. Song, G. Chen, D. Chen, G. Shen, Selective synthesis of Sb₂S₃ nanoneedles and nanoflowers for high performance rigid and flexible photodetectors, *Optics express*, 21 (2013) 13639-13647.
- [57] J. Wang, G. Lian, Z. Xu, C. Fu, Z. Lin, L. Li, Q. Wang, D. Cui, C.P. Wong, Growth of Large-Size SnS Thin Crystals Driven by Oriented Attachment and Applications to Gas Sensors and Photodetectors, *ACS applied materials & interfaces*, 8 (2016) 9545-9551.