



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

**Síntesis y caracterización de películas delgadas
de SnS depositadas por las técnicas CSVT y rocío
químico neumático: estudio comparativo**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS FISICOMATEMÁTICAS**

P R E S E N T A

Lic. Jacob Antonio Andrade Arvizu

DIRECTORES DE TESIS

Dr. Osvaldo Vigil Galán

Dr. Mario Fidel García Sánchez



Ciudad de México

MAYO 2016

Dedicatorias

A mis amados padres:

Carmen Aida Arvizu Ortiz y Raúl Benigno Andrade Villarreal

Por todo el apoyo brindado, literalmente para mi temporalidad en este mundo, siempre.

Gracias por siempre creer en mí y brindarme todo (y más) de lo que necesité, por ese siempre cálido amoroso hogar. Gracias por ese infinito amor y atención. Los amo y admiro.

A mis amados hermanos:

Carmen Elizabeth y Raúl Armando por enseñarme a madurar brindándome su amor y paciencia incondicional. Por ser una inspiración en mi vida.

A mis amadas abuelas:

María Elena Villarreal y Paz Esthela Ortiz por enseñarme el valor de la familia en sus matriarcados. Por darme lecciones de amor, constancia, esfuerzo, trabajo y fortaleza.

Y con una especial dedicatoria a esa persona tan maravillosa, ella que me hace sonreír, que

me hace suspirar, ella con quien anhelo el resto de mi vida poder caminar,

Lorena González López. Gracias por creer en mí. Te amo mi compañera de vida PW.

Somos la luz y existimos en la luz.



Agradecimientos

Al **Dr. Osvaldo Vigil Galán**, por grabar en mi desarrollo ese exhaustivo gusto por la física experimental. Por compartir conmigo sus amplios conocimientos de la física y del mundo que nos rodea. Por aceptar ser mi tutor y guía profesional, pero más aún mí amigo.

Al **Dr. Mario Fidel García Sánchez**, por sus minuciosas atenciones al seguimiento de este trabajo, por su paciencia y por todas las revisiones del mismo. Por todas las discusiones científicas otorgadas y más aún, por su desinteresado apoyo y sincera amistad.

A mi comité tutorial, el **Dr. Gerardo Contreras Puente**, el **Dr. Miguel Tuffiño Velázquez**, el **Dr. Francisco Cruz Gandarilla** y en especial a la **Dra. María de Lourdes Albor Aguilera** por el seguimiento, revisiones y acertadas observaciones a este trabajo.

Al **Dr. Maykel Courel Piedrahita**, puesto que no todos somos los afortunados de tener un tercer director de tesis, colega, asesor, colaborador, hermano y amigo como lo es usted. Gracias por inculcar en mí ese gusto y rigor por hacer ciencia de calidad internacional.

A mis estimados compañeros, colegas y colaboradores, los **Galancitos (Fabian, Aviel, Daniel, José, Enrique, Antonio)**. Asimismo, a todo el personal técnico involucrado en la realización de este trabajo, en especial al **Dr. Ángel Guillén** de CINVESTAV-IPN, a **Istvan** de ESFM-IPN, a **Esaú** del IM-UNAM y a **Mary** del IER-UNAM.

A mi padre **Raúl**, por forjar y moldear con sus amplios conocimientos y extraordinarias lecciones de vida al hombre que ahora soy. Te amo y admiro mi eterno mejor amigo.

A mi madre **Carmen**, por dotarme mediante un infinito amor, esa metódica disciplina así como una gran cantidad de virtudes. Siempre viajamos juntos mamita, te amo y admiro.

A mi hermanita **Elizabeth** y a mí amada **Lorena** por sus revisiones gramaticales, lecciones de redacción, amor y por todo el apoyo concedido en la redacción de esta tesis, las amo.

A la familia **Hidalgo-Ortiz** por su cálido acogimiento y bienvenida a esta grandiosa ciudad. A la familia **Santibañez-Bello** por hacerme un miembro más de su familia y darme guía en mi sendero espiritual. Infinitas Gracias por todo el apoyo moral y espiritual brindado.

A la **Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional** por permitirme matricular una licenciatura (2009330305), así como mis estudios de posgrado (A140793). Gracias **México**, gracias a todos los contribuyentes.

Y finalmente, pero no menos importante, a todos y cada uno de los apoyos y estímulos que han sido brindados para la realización de mis estudios de posgrado y de este trabajo: las becas de CONACYT, PIFI/BEIFI, COFAA, beca tesis del IPN, Fundación Telmex y CeMIE-Sol-207450/P26. Nuevamente gracias México, gracias a todos los contribuyentes.

Publicaciones efectuadas en revistas internacionales durante la realización del presente trabajo

- “Suited Growth Parameters Inducing Type of Conductivity Conversions on Chemical Spray Pyrolysis Synthesized SnS Thin Films”. ***Jacob A. Andrade-Arvizu**, M. F. García-Sánchez, M. Courel-Piedrahita, F. Pulgarín-Agudelo, F. Cruz-Gandarilla, E. Valencia-Resendiz, E. Santiago-Jaimes, A. Arce-Plaza and O. Vigil-Galán. Bajo revisión en: **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (F.I = 3.564)** desde el 22 de abril del 2016.
- “Pressure induced directional transformations on closed space vapor transport deposited SnS thin films”. ***Jacob A. Andrade-Arvizu**, M. F. García-Sánchez, M. Courel-Piedrahita, J. Santoyo-Morales, D. Jiménez-Olarte, M. Albor-Aguilera, F. Cruz-Gandarilla, O. Vigil-Galán. Bajo revisión en: **Materials & Design (F.I = 3.501)** desde el 25 de marzo del 2016.
- “Towards understanding poor performances in spray-deposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells”. Maykel Courel, E. Valencia-Reseniz, F. A. Pulgarín Agudelo, J. A. Andrade-Arvizu, O. Vigil-Galán. Bajo revisión en: **Solar Energy Materials & Solar Cells (F.I = 5.337)** desde el 02 de octubre del 2016.
- “[Open-circuit voltage enhancement in \$\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4\$ -based thin film solar cells: A metal-insulator-semiconductor \(MIS\) performance](#)”. Maykel Courel, F. A. Pulgarín-Agudelo, ***J. A. Andrade-Arvizu**, O. Vigil-Galán. **Solar Energy Materials & Solar Cells (F.I = 5.337)** 149, 204-212 (2016).
- “[Loss mechanisms influence on \$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{CdS}\$ -based thin film solar cell performance](#)”. Maykel Courel, ***J. A. Andrade-Arvizu**, O. Vigil-Galán. **Solid-State Electronics (F.I = 1.504)** 111, 243–250 (2015).

- [“SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years”](#). ***Jacob A. Andrade-Arvizu**, Maykel Courel-Piedrahita, Osvaldo Vigil-Galán. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics (F.I = 1.569)** 26(7), 4541-4556 (2015).
- [“Route towards low cost-high efficiency second generation solar cells: current status and perspectives”](#). O. Vigil Galán, Maykel Courel, ***J.A. Andrade-Arvizu**, M. Espíndola-Rodríguez, Y. Sánchez and E. Saucedo. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics (F.I = 1.569)** 26(8), 5562–5573 (2015).
- [“Towards a CdS/Cu₂ZnSnS₄ solar cell efficiency improvement: A theoretical approach”](#). Maykel Courel, ***J. A. Andrade-Arvizu**, O. Vigil-Galán. **Applied Physics Letters (F.I = 3.302)** 105, 233501 (2014).

The gift of mental power comes from God, Divine Being, and if we concentrate our minds on that truth, we become in tune with this great power. My Mother had taught me to seek all truth in the Bible; therefore I devoted the next few months to the study of this work.



Eventos en los que productos derivados de este trabajo han sido presentados

* **“V International Congress on Alternative Energies”**. Instituto Politécnico Nacional, Secretaría de Investigación y Posgrado, Coordinación de la Red de Energía. CDMX, México. Nov. 25 – 27, 2015. Presentación del poster: -Comparison on the physical properties of SnS thin films synthesized by Chemical Spray Pyrolysis and CSVT.

* **“XX Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas”**. Unidad Politécnica para el Desarrollo y la Competitividad Empresarial. México, D.F. Nov. 11 - 13, 2015. Presentación del poster: -Celdas Solares a Película Delgada de Sulfuro Estañoso: Una Perspectiva Teórica.

* **“XXIV International Materials Research Congress”**. Cancún, México. Ago. 15-20, 2015. Presentación de los posters:

-SnS Thin Film Solar Cells: A Theoretical Outlook.

-Comparison of the Physical Properties of the Synthesis Pathways on SnS Thin Films.

* **“International Congress on Energy and Environment Engineering and Management”**. Paris, France. Jul. 22-24, 2015. Presentación del poster: -Comparison on physical properties of SnS thin films obtained by Spray Pyrolysis and CSVT.

* **“XIX Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas”**. Unidad Politécnica para el Desarrollo y la Competitividad Empresarial. México, D.F. Nov. 27 y 28, 2014. Presentación del poster: -Influencia de los Parámetros de Spray Pyrolysis en las propiedades de Películas Delgadas de SnS.

* **“Congreso Nacional de Fotosíntesis Artificial”**. Cocoyoc, Morelos, México. Nov. 2-5, 2014. Presentación del poster: -Influence of Spray Pyrolysis Parameters on the Properties of SnS Thin Films.

* **“XXIII International Materials Research Congress”**. Cancún, México. Ago. 17-21, 2014. Presentación del poster: -Influence of spray pyrolysis parameters on the properties of SnS thin films.

* **“Seminario Departamental de Posgrados en Física de la SEPI-ESFM”**. Presentación oral: -Síntesis y caracterización de sulfuro estañoso (SnS). Ago. 2014.

ABSTRACT

In this work SnS thin films were prepared using automated chemical spray pyrolysis (CSP) technique. Single-phase, p and n-type, SnS thin films were obtained from the variation of the carrier gas pressure, which will allow an in-situ serial fabrication of the SnS homojunction without the need of additional doping processes. A characterization analysis of different pressure in the chamber for synthesized films was performed by X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, scanning electron and atomic force microscopy, optical measurements, and electric characterization techniques. The results are presented and discussed. Also, this work presents the deposition of SnS structures by employing the Closed Space Vapor Transport (CSVT) technique under air atmosphere. Single-phase, p-type, SnS thin films were synthesized by varying the final pressure in the chamber and its effect on the properties of SnS were studied. The pressure impact on the directional preferred orientation of grains is presented for the first time. A characterization analysis of different pressure values for deposited films was performed using the same techniques abovementioned. Finally, a comparative study on both synthesis and deposition techniques is presented.

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron películas delgadas de SnS utilizando un sistema automatizado de rocío químico neumático (CSP). Variando la presión del gas transportador se obtuvieron películas estructuralmente monofásicas de SnS con conductividades eléctricas tipo p y n. Este hecho permite la fabricación *in-situ* de homojunturas a película delgada de SnS, sin la necesidad procesos de dopaje adicionales.

Adicionalmente, este trabajo presenta los depósitos de estructuras micro-cristalinas de SnS empleando la técnica de transporte de vapor en espacios cercanos (CSVT), bajo atmósferas de aire. Análogamente a CSP, por CSVT se obtuvieron películas delgadas estructuralmente monofásicas de SnS. Todas las películas mostraron una conductividad tipo p con el incremento en la presión de la cámara de depósito. El impacto de la presión en la cámara, en las propiedades físicas del material fue estudiado, así como por primera vez su repercusión en la dirección preferencial de orientación de los granos.

Finalmente, un exhaustivo análisis de caracterización y correlación de parámetros se realiza por: difracción de rayos X, espectroscopía Raman, microscopías electrónicas de barrido, fuerza atómica, mediciones ópticas y técnicas eléctricas de caracterización para las muestras sintetizadas y depositadas por ambas técnicas. Los resultados se presentan y discuten.

CONTENIDOS

Índice de figuras

Cap.	Nombre de la figura	Pág.
	Figura I.1.- Abundancia relativa (respecto a la del silicio) vs número atómico (Z).	2
	Figura I.2.- Diagrama T-x para la formación de fases de los sulfuros estañosos.	3
	Figura I.3.- Celdas unidad y estructuras: a) Ortorrónica para el sulfuro de estaño (SnS), b) Hexagonal para el disulfuro de estaño (SnS_2) y c) Ortorrónica para el sesquisulfuro de estaño (Sn_2S_3).	4
	Figura I.4.- Desajuste espectral entre una homounión de silicio cristalino (c-Si) y el espectro AM1.5.	7
	Figura I.5.- Diagramas de Schockley-Queisser para diversos materiales semiconductores. <i>Band gap</i> vs. eficiencia máxima de conversión energética (teórica).	8
	Figura I.6.- Diagramas de Prince-Loferski para diversos materiales semiconductores. <i>Band gap</i> vs. eficiencia máxima de conversión energética (teórica).	9
	Figura I.7.- Diagrama esquemático de la estructura de doble estrato (a doble capa) del SnS.	10
I	Figura I.8.- Estructura cristalina para a) α -SnS y b) β -SnS.	11
	Figura I.9.- Tabla cristalográfica para el grupo espacial No. 63.	12
	Figura I.10.- Tabla cristalográfica para el grupo espacial No. 62.	13
	Figura I.11.- Variación de las constantes de red del compuesto SnS con la temperatura.	13
	Figura I.12.- Dispersión de las bandas de energía y primera zona de Brillouin para las estructuras a) α -SnS y b) β -SnS.	14
	Figura I.13.- Presiones de vapor vs T para S, Sn y calcogenuros binarios de la familia Sn-S.	16
	Figura I.14.- a) Diagrama esquemático de la celda solar record de SnS y b) Micrografía de SEM <i>cross-sectional</i> de la celda.	21
	Figura I.15.- Configuraciones principales para celdas solares basadas en SnS: a) Estructura tipo estrato y b) Estructura tipo superestrato.	25
	Figura II.1.- Diagrama esquemático de la unidad de rocío pirolítico (rocío químico).	36
	Figura II.2.- Refinamiento de los mecanismos y los tipos de reacción del rocío pirolítico como función de la temperatura (tamaño de gota constante) de acuerdo con el modelo original de Vigiú y Spitz. Etapas de descomposición de la solución precursora en función de la temperatura.	39
	Figura II.3.- Diagrama esquemático de la unidad de CSVT.	42
	Figura II.4.- Difracción de rayos X. Representación esquemática de la interferencia constructiva (fenómeno de DRX) entre los rayos dispersados por los átomos de la red cristalina.	44
	Figura II.5.- Esquema del espectro Raman. Se esquematizan también los procesos de absorción infrarroja, la dispersión Raleigh y la fluorescencia. El grosor de las líneas es proporcional a la intensidad de la señal detectada debidas a las diferentes transiciones.	47
	Figura II.6.- Funcionamiento del sistema de barrido dentro del SEM.	49
	Figura II.7.- Áreas de escaneo para bajas y altas magnificaciones.	50
	Figura II.8.- Esquematización de un proceso de dispersión inelástica.	51
	Figura II.9.- Esquematización de un proceso de dispersión elástica.	51
	Figura II.10.- Diversos procesos de dispersión inelástica que dan ocurrencia en la interacción del haz de electrones con el espécimen.	52
II	Figura II.11.- Volumen de interacción (simulación de Montecarlo).	53
	Figura II.12.- Esquematización del volumen de interacción. Diversas señales emitidas del espécimen tras la interacción con los electrones del haz primario (incidente).	53
	Figura II.13.- Mecanismos de generación de ES.	55
	Figura II.14.- Efecto borde.	56
	Figura II.15.- Geometría de la trayectoria del haz.	56
	Figura II.16.- Comparación de los coeficientes de producción de electrones para: ER (η) y ES (δ) en función del número atómico (Z).	59
	Figura II.17.- Espectro EDS para el análisis de una película delgada de SnS. V_{ac} : 10 kV.	61
	Figura II.18.- Diagrama esquemático de la emisión de rayos X.	61
	Figura II.19.- Ley de Mosley de rayos X característicos.	61
	Figura II.20.- Esquema de funcionamiento del AFM.	61
	Figura II.21.- Modos de operación del AFM. A) Modo de fuerza constante (contacto) y B) Modo de altura constante (no-contacto: <i>tapping</i>). Se muestran imágenes de topografía y fase de AFM para granos de SnS depositados por CSVT. Área de barrido: $5 \mu\text{m}^2$.	64

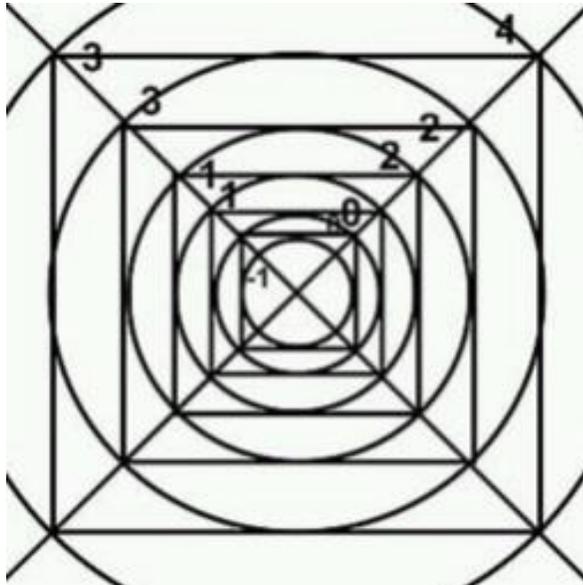
	Figura II.22.- Retraso en la fase de oscilación de la punta medido en el fotodiodo detector, con respecto al valor de fase de oscilación proporcionado por el piezoeléctrico del soporte de la punta. Se esquematiza el desfaseamiento en el escaneo de una muestra con heterogeneidades en su superficie.	64
	Figura II.23.- Diagrama de bandas para distintos tipos de materiales.	67
	Figura II.24.- Tipos de transiciones ópticas. A) Transición directa y B) Transición indirecta.	68
	Figura II.25.- Variación del coeficiente de absorción con la energía para un semiconductor con transiciones directas permitidas.	
II	Figura II.26.- Característica I-V: A) Diagrama esquemático del sistema experimental para la medición. B) Circuito equivalente para la medición de las curvas I-V. C) Característica I-V ideal de un elemento resistivo.	69
	Figura II.27.- Diagrama esquemático de la configuración geométrica de los contactos en la muestra.	71
	Figura II.28.- Arreglo típico para la medición de la resistividad por el método de las cuatro puntas. Diagrama esquemático de las configuraciones geométrica y eléctrica para el método de cuatro puntas colineales.	72
	Figura II.29.- Arreglo típico experimental para determinar el tipo de conductividad por el método de la punta caliente y la medición del efecto Seebeck.	74
	Figura III.1.- Unidad de rocío pirolítico (rocío químico neumático) utilizada para la síntesis de las películas delgadas de SnS presentadas en el presente trabajo.	80
	Figura III.2.- Sistema de CSVT (<i>Closed Space Vapor Transport</i>) utilizado para la síntesis de las películas delgadas de SnS preparadas en este trabajo.	82
	Figura III.3.- Vista lateral de la unidad de CSVT. Se muestra el posicionamiento de la cámara de evaporación (<i>chalupa</i>) dentro de la cámara de vacío.	84
	Figura III.4.- Cámara de evaporación (<i>chalupa</i>) utilizada en la síntesis por CSVT.	84
	Figura III.5.- Intensidad del coeficiente de absorción másico con filtro de níquel (Ni).	85
III	Figura III.6.- Simulaciones de Montecarlo para SnS (2.5 μm) depositado en vidrio Corning® (SiO ₂). Total de electrones simulados: 500. Total de trayectorias de electrones simuladas: 500. Modelo de Potencial de Ionización: Joy & Luo 1989. Cálculo de dE/dS : Joy & Luo 1989. A) 10 kV, B) 20 kV. Simulador: Casino v2. 4.8.1.	87
	Figura III.7.- A) Reflectómetro “ <i>Thin Film Analyzer F10-RT-UV</i> ” de FILMETRICS. B) Ejemplos de espectros de transmitancia y reflectancia adquiridos con este espectrofotómetro.	
	Figura III.8.- Disposición experimental del equipo de 4 puntas y configuración geométrica de los contactos sobre la muestra.	90
	Figura III.9.- Circuito completo de las 4 puntas y la fuente de corriente Keithley.	
	Figura IV.1.- Difractogramas colectados para diferentes valores de temperatura de síntesis: a) 390 °C, b) 370 °C y c) 350 °C para 0.5 kgf/cm ² , y d) 390 °C, e) 370 °C y f) 350 °C para 1.0 kgf/cm ² .	94
	Figura IV.2.- Espectros de dispersión Raman a temperatura ambiente adquiridos para las películas delgadas de SnS preparadas a a) 0.5 kgf/cm ² y b) 1.0 kgf/cm ² . Encarte: Variación del corrimiento Raman (<i>shift</i>) en función de la temperatura para el primer modo Raman-activo (A_g) del SnS.	96
	Figura IV.3.- A la izquierda FE-SEM SEI y la derecha: micrografías FE-SEM LABE para películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 0.5 kgf/cm ² para las muestras: A) 1/2-350, B) 1/2-370 y C) 1/2-390. Encuadre: Micrografías con magnificaciones a X 100, 000 aumentos.	98
	Figura IV.4.- A) Micrografías FE-SEM SEI y B) FE-SEM LABE X 100, 000 aumentos para dos diferentes regiones dentro de la muestra 1/2-350.	99
	Figura IV.5.- A la izquierda micrografías FE-SEM SEI y a la derecha FE-SEM LABE para películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 1.0 kgf/cm ² para las muestras: A) 1-350, B) 1-370 y C) 1-390. Encuadre: Micrografías con magnificaciones a X 100, 000 aumentos.	101
IV	Figura IV.6.- Espectro global de EDS para la muestra 1/2-370. Voltaje de aceleración: 10 kV.	100
CSP	Figura IV.7.- Micrografías de altura 3D-AFM sobre áreas de escaneo de 5 μm^2 para las películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 0.5 kgf/cm ² para las muestras: A) 1/2-350, B) 1/2-370, C) 1/2-390.	103
	Figura IV.8.- Micrografías de altura 2D-AFM (arriba) y micrografías de fase (abajo) sobre áreas de escaneo de 5 μm^2 para las películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 0.5 kgf/cm ² para las muestras: A) 1/2-350, B) 1/2-370, C) 1/2-390.	104
	Figura IV.9.- Micrografías de altura 3D-AFM sobre áreas de escaneo de 5 μm^2 para las películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 1.0 kgf/cm ² para las muestras: A) 1-350, B) 1-370, C) 1-390.	
	Figura IV.10.- Micrografías de altura 2D-AFM (arriba) y micrografías de fase 2D-AFM (abajo) sobre áreas de escaneo de 5 μm^2 para las películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 1.0 kgf/cm ² para las muestras: A) 1-350, B) 1-370, C) 1-390.	105

IV
CSP

Figura IV.11.- Variación del tamaño de grano (partícula) obtenido mediante las técnicas de: 1) AFM y 2) SEM en función de la temperatura de síntesis para a) 0.5 kgf/cm ² y b) 1.0 kgf/cm ² .	105
Figura IV.12.- Curvas de Tauc ($(\alpha hv)^2$ vs hv) para las películas delgadas de SnS sintetizadas a temperaturas de 350, 370, & 390 °C para a) 0.5 kgf/cm ² y b) 1.0 kgf/cm ² .	106
Figura IV.13.- Variación de la energía de <i>band gap</i> óptico y tamaño de grano en función de la temperatura de síntesis para películas delgadas de SnS sintetizadas bajo presiones de trabajo: a) 0.5 kgf/cm ² y b) 1.0 kgf/cm ² .	108
Figura IV.14.- Variación de la energía de <i>band gap</i> óptico y de la ganancia fotoconducciona en función de la temperatura de síntesis para películas delgadas de SnS sintetizadas bajo presiones de trabajo: a) 0.5 kgf/cm ² y b) 1.0 kgf/cm ² .	109
Figura IV.15.- Dependencia de la ganancia fotoconducciona y del poder termoeléctrico en función de la temperatura de síntesis para películas delgadas de SnS sintetizadas bajo presiones: a) 0.5 kgf/cm ² y b) 1.0 kgf/cm ² .	112
Figura IV.16.- Dependencia del tamaño de grano y de la resistividad eléctrica en función de la temperatura de síntesis para películas delgadas de SnS sintetizadas bajo presiones de trabajo: a) 0.5 kgf/cm ² y b) 1.0 kgf/cm ² .	116
Figura IV.17.- a) Difractogramas colectados para diferentes valores de presión de depósito: 2, 2.7, 3.3, 4 y 4.7 Pa. b) Logaritmo natural de los difractogramas colectados para diferentes valores de presión. Se muestra además el difractograma correspondiente al precursor SnS de Sigma Aldrich® pureza 99.99 %.	116
Figura IV.18.- Espectros de dispersión Raman para diferentes valores de presión de depósito: 2, 2.7, 3.3, 4 y 4.7 Pa. Encuadre: Diagrama esquemático de la estructura de doble estrato (laminada) del SnS.	119
Figura IV.19.- Micrografía tipo FESEM-LED a X 500 magnificaciones a una distancia de trabajo de 10 mm y un voltaje de aceleración de 10 kV del polvo precursor de SnS utilizado para el depósito de películas delgadas por CSVT.	121
Figura IV.20.- Micrografías tipo FESEM-LEI a X 1,000, X 5,000 y X 10,000 magnificaciones tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.	123
Figura IV.21.- Micrografías tipo FESEM-SEI a X 1,000, X 5,000 y X 10,000 magnificaciones tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.	125
Figura IV.22.- Micrografías tipo FESEM-SEI a X 25,000, X 50,000 y X 100,000 magnificaciones tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.	127
Figura IV.23.- Micrografías tipo FESEM-LABE a X 1,000, X 5,000 y X 10,000 magnificaciones para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT preparadas a las distintas presiones.	129
Figura IV.24.- Micrografías tipo FESEM LABE a X 50,000 magnificaciones para las películas de SnS depositadas por CSVT preparadas a las presiones de: a) 4 Pa y b) 4.7 Pa). Se muestran en a) y b) dos zonas distintas de apilamiento de las placas cristalinas.	130
Figura IV.25.- Espectro global de EDS para la muestra <i>SnS-IV</i> . Voltaje de aceleración: 10 kV. Encuadre: Micrografía tipo FESEM-LABE.	131
Figura IV.26.- Variación del tamaño de grano y la razón atómica composicional S/Sn tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.	132
Figura IV.27.- Variación de la tasa de depósito y la razón atómica composicional S/Sn tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.	135
Figura IV.28.- Micrografías de fuerza atómica: imágenes de altura 2D, 3D e imágenes de fase para un área de barrido de (5 × 5) μm para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT preparadas.	136
Figura IV.29.- Gráficos de Tauc (curvas $(\alpha hv)^2$ vs hv) para diferentes valores en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.	138
Figura IV.30.- Variación de la tasa de depósito y la energía de <i>band gap</i> tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.	138
Figura IV.31.- Variación de la energía de <i>band gap</i> y del tamaño de grano tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.	141
Figura IV.32.- Variación de la energía de <i>band gap</i> y del poder termoeléctrico (Q) con el incremento de la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.	
Figura IV.33.- Variación de la energía de la tasa (velocidad) de depósito y del poder termoeléctrico (Q) con el incremento de la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.	141

IV
CSVT

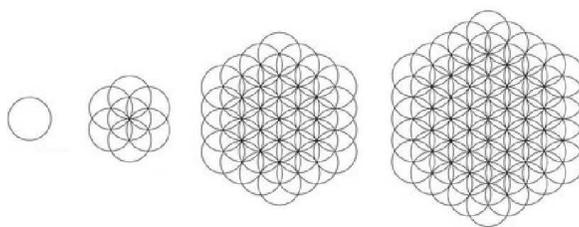
- IV** **Figura IV.34.-** Variación del tamaño de grano y de la resistividad eléctrica con el incremento de la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT. 142
- Figura IV.35.-** Variación de la resistividad y de la rugosidad con el incremento de la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT. 143



Squaring the circle and circling the square.

Índice de tablas

Capítulo	Nombre de la tabla	Página
I	Tabla I.1.- Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los elementos de la familia de sulfuros estañosos.	5
	Tabla I.2.- Propiedades principales del sulfuro de estaño (SnS).	6
	Tabla I.3.- Rutas químicas y físicas utilizadas para la síntesis de películas delgadas de SnS.	15
	Tabla I.4.- Propiedades fotovoltaicas de celdas solares a nivel laboratorio (1 pulgada cuadrada) de SnS a película delgada.	22
II	Tabla II.1.- Mecanismos de pérdidas (absorciones) energéticas.	52
	Tabla III.1.- Parámetros fundamentales de síntesis y nomenclatura de las muestras sintetizadas empleando la técnica de rocío pirolítico.	81
III	Tabla III.2.- Nomenclatura y parámetros distintivos en la síntesis de películas delgadas de SnS por la técnica de CSVT.	84
	Tabla III.3.- Características del espectrofotómetro utilizado.	89
	Tabla IV.1.- Tasa de depósito, relación de estequiometría (S/Sn), tamaño de grano, propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas para las películas delgadas de SnS sintetizadas por la técnica de rocío químico.	102
IV	Tabla IV.2.- Parámetros de síntesis para la obtención de películas delgadas de SnS por CSP con ambos tipos de conductividad	114
	Tabla IV.3.- Tasa de depósito, razón composicional S/Sn, tamaño de grano, rugosidad, coeficiente de absorción, brecha de energía prohibida (<i>band gap</i>), poder termoeléctrico y resistividad de las películas delgadas depositadas por CSVT.	131
	Tabla IV.4.- Parámetros de síntesis y depósito para la obtención de las películas óptimas por las técnicas de CSP y CSVT como material absorbedor en celdas solares de segunda generación.	144
	Tabla IV.5.- Comparación de los resultados de las películas óptimas de las películas delgadas de SnS sintetizadas y depositadas por CSP y CSVT, respectivamente.	

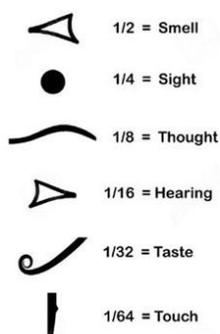


Circle, seed, flower and fruit of life.

Índice general

Cap.	Pág.
Dedicatorias	I
Agradecimientos	II
Publicaciones efectuadas en revistas internacionales durante la realización del presente trabajo	III
Eventos en los que productos derivados de este trabajo han sido presentados	V
Abstract	VI
- Resumen	VII
Índice de figuras	VIII
Índice de tablas	XII
Índice general	XIII
Simbología	XV
Prefacio	XVI
I. Estado del arte e historia del SnS	
I.1 Introducción	1
I.2. Una breve historia	2
I.3 Semiconductores IV-VI: La familia de calcogenuros estañosos	3
I.4 El sulfuro de estaño (SnS) como un candidato apropiado para celdas solares de segunda generación	5
I.5 Estructura cristalina del SnS	10
I.6 Transiciones estructurales	11
I.7 Estructura de bandas	14
I.8 Fabricación de películas delgadas de SnS	15
I.8.1 Transporte de Vapor en Espacios Cercanos (Closed Space Vapor Transport [CSVST] / Closed Space Sublimation [CSS])	16
I.8.2 Rocío Químico/Pirolítico (Chemical Spray Pyrolysis, [CSP])	17
I.9 Estado del arte de las celdas solares a película delgada de SnS	19
I.9.1 Alineamiento de bandas y densidad de defectos (estados) en la interface SnS/buffer	23
I.9.2 Defectos volumétricos (“bulk defects”) en el SnS y formación de fases secundarias	24
I.9.3 Cortos tiempos de vida de portadores minoritarios y longitud de difusión	25
I.9.4 Contacto trasero y configuración de la celda	25
Referencias	27
II. Técnicas de síntesis y caracterización.	
II.1 Técnicas de síntesis:	
II.1.1 Técnica de rocío químico pirolítico neumático (CSP) “Chemical Spray Pyrolysis”	35
II.1.1.2 Influencia de los parámetros de síntesis del CSP en las propiedades de las películas obtenidas	37
II.1.2 Método de transporte de vapor en espacio cercano (CSVST).	41
II.2 Técnicas de caracterización	
II.2.1 Perfilometría	43
II.2.2 Difracción de rayos X (DRX)	46
II.2.3 Espectroscopía Raman	46
II.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	48
II.2.4.2 Eventos Inelásticos	51
II.2.4.3 Eventos Elásticos	51
II.2.4.4 Procesos de dispersión inelástica	52
II.2.4.5 Volumen de interacción	53
II.2.4.6 Electrones secundarios (δ)	54
II.2.4.7 Contraste	56
II.2.4.8 Distintos tipos de contraste	56
II.2.4.9 Electrones retrodispersados (η)	58
II.2.5 Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDS)	59
II.2.5.2 Ley de Moseley	60
II.2.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	62
II.2.6.2 Micro-palancas	62
II.2.6.3 Funcionamiento del AFM	63
II.2.6.4 Modos de operación del AFM	63
II.2.6.5 Micrografías de fase	65
II.2.7 Absorción óptica y cálculo de la energía de la banda prohibida (band gap)	65

	II.2.8 Estudios electro-ópticos	
	II.2.8.1 Resistividad: Característica I-V	69
II	II.2.8.2 Poder fotoconductor (P_G)	71
	II.2.8.3 Resistividad: Método de las cuatro puntas	72
	II.2.9 Termofem: Efecto Seebeck y poder termoeléctrico (Q)	73
	Referencias	76
	III. Materiales y métodos	
III	III.1 Rocío químico pirolítico neumático (CSP)	79
	III.2 Método de transporte de vapor en espacio cercano (CSVT)	81
	III.3 Especificaciones de la caracterización de las películas delgadas de SnS	84
	Referencias	92
	IV. Resultados y discusión	
	<u>IV.I. Rocío químico neumático (CSP)</u>	
	IV.I.1 Resultados estructurales y características cristalográficas	93
	IV.I.2 Resultados de espectroscopía Raman	95
	IV.I.3 SEM: Morfología superficial, distribución espacial de especies homogéneas y análisis elemental microestructural	97
IV	IV.I.3.2 Análisis espectroscópico de energías dispersivas (EDS)	101
CSP	IV.I.4 Microscopía de fuerza atómica: Estudios topográficos y coincidencia de fases	102
	IV.I.5 Absorción óptica y energía de la banda prohibida (<i>band gap</i>)	106
	IV.I.6 Estudios electro-ópticos	109
	IV.I.6.1 Estudios del poder fotoconductor	110
	IV.I.6.2 Tipo de conductividad y estudios del poder termoeléctrico	112
	IV.I.7 Resistividad eléctrica	115
	<u>IV.II. Transporte de vapor en espacio cercano (CSVT)</u>	
	IV.II.1 Resultados estructurales y características cristalográficas	115
	IV.II.2 Resultados de espectroscopía Raman	118
	IV.II.3 SEM: Morfología superficial, distribución espacial de especies homogéneas y análisis elemental microestructural	121
	IV.II.3.1 Morfología superficial	128
	IV.II.3.2 Distribución espacial composicional	130
IV	IV.II.3.3 Análisis espectroscópico de energías dispersivas (EDS)	133
CSVT	IV.II.3.4 Tasa de depósito	134
	IV.II.4 Microscopía de fuerza atómica: Estudios topográficos y coincidencia de fases	136
	IV.II.5 Absorción óptica y estudios de la energía de banda la prohibida (<i>band gap</i>)	140
	IV.II.6 Estudios eléctricos	142
	IV.II.6.1 Tipo de conductividad y poder termoeléctrico (efecto Seebeck)	144
	IV.II.6.2 Resistividad eléctrica	146
	<u>IV.III. Estudio comparativo</u>	149
	Referencias	146
-	Conclusiones	149



$$\varphi = \frac{1 + \sqrt{5}}{2}$$

Simbología

Cap.			
I	E_G	Energía de banda prohibida (<i>band gap</i>)	II
	ϵ	Constante dieléctrica	
	α	Coefficiente de absorción	
	C_p	Capacidad calorífica	
	$\delta_{[hkl]}$	Coefficientes de expansión térmica	
	dE/dP	Coefficiente de expansión del <i>band gap</i>	
	BV	Banda de valencia	
	BC	Banda de conducción	
	ZB	Blenda de Zinc	
	OR	Ortorrómico	
	I_{sc}	Corriente de corto-circuito	
	J_{sc}	Densidad de corriente de corto-circuito	
	J_0	Densidad de corriente en oscuridad	
	V_{oc}	Voltaje a circuito abierto	
	FF	Factor de (forma) llenado	
	η	Coefficiente de eficiencia de conversión energética	
	R_S	Resistencia en serie	
	R_{SH}	Resistencia en paralelo	
	n	Factor de idealidad del diodo	
II	λ	Longitud de onda	III
	$d_{(hkl)}$	Distancia interplanar	
	$\theta_{(hkl)}$	Ángulo de difracción	
	\vec{k}	Vector de propagación del haz difractado	
	\vec{k}_0	Vector de propagación del haz incidente	
	$\vec{r}^*_{(hkl)}$	Vector perpendicular al plano de difracción	
	\mathbf{g}_{hkl}	Vector de la red recíproca del cristal	
	\vec{E}	Campo eléctrico	
	ϕ	Diámetro	
	Γ	Centro de la zona de Brillouin	
A	Constante de proporción		
IV	$T(\lambda)$	Espectro de transmitancia	IV
	$R(\lambda)$	Espectro de reflectancia	
	T_g	Tamaño de grano	
	ES	Electrón secundario	II
	ER	Electrón retrodispersado	
	EA	Electrón Auger	
	V_{ac}	Voltaje de aceleración	
	Z	Número atómico	
	δ	Coefficiente de producción de electrones secundarios	
	C	Contraste	
	\vec{B}	Vector de inducción de campo magnético	
	η	Coefficiente de producción de electrones retrodispersados	
	Ω	Ángulo sólido de colección	
	C_i	Fracción en masa del elemento i	
	h	Constante de Planck	
	p	Probabilidad de transición	
	ν	Frecuencia	
	ρ	Resistividad eléctrica	
	R_L	Resistencia laminar	
	p_0	Concentración de huecos en oscuridad	
	n_0	Concentración de electrones en oscuridad	
	Δp	Concentración de huecos foto-generados	
	Δn	Concentración de electrones foto-generados	
	σ_{illum}	Conductividad bajo iluminación	
	σ_{obs}	Conductividad en oscuridad	
	P_G	Poder (ganancia) fotoconductor	
	R_D	Resistencia en oscuridad	
	R_I	Resistencia bajo iluminación	
	Q	Poder termoelectrónico	
	μ_n	Movilidad de los electrones	
	μ_p	Movilidad de los huecos	

PREFACIO

En la búsqueda de novedosos materiales inocuos y de bajo costo que puedan ser utilizados como capas absorbentes en celdas solares a películas delgadas (de segunda generación), el sulfuro de estaño (SnS) emerge como uno de los materiales de mayor perspectiva por sus propiedades tales como elevados coeficientes de absorción ($\geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$), conductividad tipo p, valores óptimos de fotoconductividad y valores de *band gap* ($\sim 1.35 \text{ eV}$) cercanos al óptimo para la absorción terrestre. La **hipótesis** de este trabajo es que el SnS puede ser obtenido en películas delgadas por métodos de síntesis escalables con propiedades óptimas para su aplicación como capa absorbente en celdas solares. El **objetivo (fundamental)** de este trabajo es comparar las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de películas delgadas de SnS obtenidas por las técnicas de rocío químico neumático (CSP) y evaporación en espacios cercanos (CSVT) (como evaluación de las técnicas y el material en su utilización en celdas solares).

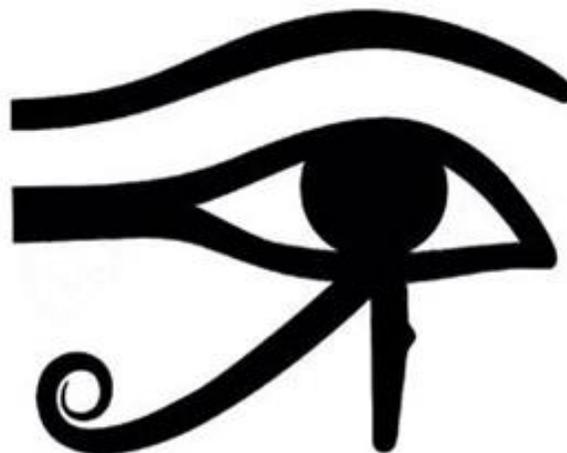
Para lograr este objetivo fundamental se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Optimizar los parámetros de síntesis de la técnica de CSP con el fin de obtener estructuras de SnS con sus dos tipos de conductividad eléctrica (p y n). Para lograr este objetivo se varió la temperatura del sustrato y la presión de arrastre del gas transportador. Los materiales obtenidos se caracterizaron con base a sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas.
- Evaluar el impacto de la variación de la presión en la cámara de depósito de CSVT en la obtención de películas delgadas de SnS, así como su caracterización por las mismas técnicas.
- Realizar un análisis comparativo de las películas delgadas de SnS obtenidas por ambas técnicas de crecimiento.

Para la consecución de estos objetivos, el trabajo de tesis es dividido en cuatro capítulos. El primer capítulo (**I**) corresponde al estado del arte y antecedentes bibliográficos, donde se hace un análisis de la situación actual del tema relacionando aplicaciones, propiedades y técnicas de síntesis y caracterización utilizadas para el material. Finalmente se hace una revisión de las celdas solares a película delgada basadas en SnS, donde se discuten algunos de los aspectos de relevancia a ser considerados para la mejora de estos dispositivos.

En el segundo capítulo (**II**) se describen detalladamente las generalizaciones de las técnicas de síntesis y caracterización empleadas, describiendo brevemente la metodología de procesamiento utilizada para interpretar los resultados.

El tercer capítulo (**III**) de la tesis trata de los materiales y métodos utilizados en el presente trabajo. El cuarto capítulo (**IV**) expone y discute los resultados obtenidos tras la síntesis y caracterización de las películas delgadas sintetizadas por CSP y CSVT. Finalmente se presenta un estudio comparativo respecto a ambas técnicas de crecimiento. Finalmente se presentan las conclusiones generales del trabajo, las recomendaciones para futuras investigaciones en este campo. Al final de cada capítulo, se encuentra la bibliografía relacionada con los tópicos en este abordados.



Capítulo I - Estado del arte e historia del SnS

I.1 Introducción

La producción de celdas solares de bajos costos, altas eficiencias y cuyos procesamientos sean amigables con el medio ambiente, figura actualmente como uno de los principales retos para aplicaciones terrestres. Los fotovoltaicos a película delgada, o bien, fotovoltaicos de segunda generación emergen con el fin de dar solución a dicha problemática. El uso a gran escala (masivo) de celdas solares exige ciertos requisitos, tales como incrementar la eficiencia de conversión energética y reducir los costos de manufactura [1]. Debido a sus peculiaridades, las películas delgadas tienen el potencial de revolucionar los costes actuales para dispositivos fotovoltaicos como una alternativa a la actual tecnología del silicio.

El desarrollo de compuestos binarios y ternarios, tales como: arseniuro de galio (GaAs), telurio de cadmio (CdTe), CIGS, etc., ha dado lugar a la aparición de novedosas rutas de síntesis de bajo costo que permiten la obtención de materiales con propiedades adecuadas. En la actualidad, los materiales utilizados como capa absorbente en una celda solar están basados en CdTe y cobre-indio-galio-selenio (Cu(In,Ga)Se_2) [2]. Sin embargo, existen problemas relacionados con la toxicidad [3-6] y escasez de algunos de los elementos químicos constituyentes de estos compuestos, lo cual dificulta sobrepasar la barrera crítica de producción masiva [7]. La abundancia relativa de los elementos se muestra en la figura I.1.

Para lograr que las celdas solares a película delgada sean rentables para la producción a gran escala, los elementos constituyentes deben de ser inocuos, abundantes en la corteza terrestre y de bajos costos. Además, los materiales deberán presentar propiedades ópticas y eléctricas adecuadas, tales como un apropiado valor de ancho de banda prohibida (*band gap*), un elevado coeficiente de absorción, altos valores de rendimientos cuánticos para los portadores excitados, elevados valores de coeficiente de longitud de difusión para los portadores de carga minoritarios, así como un elevado tiempo de vida para estos mismos (baja velocidad de recombinación y altas longitudes de difusión) [8]. Por tanto, compuestos tales como el sulfuro de estaño (SnS) han sido considerados como materiales que satisfacen los requisitos anteriormente mencionados [9].

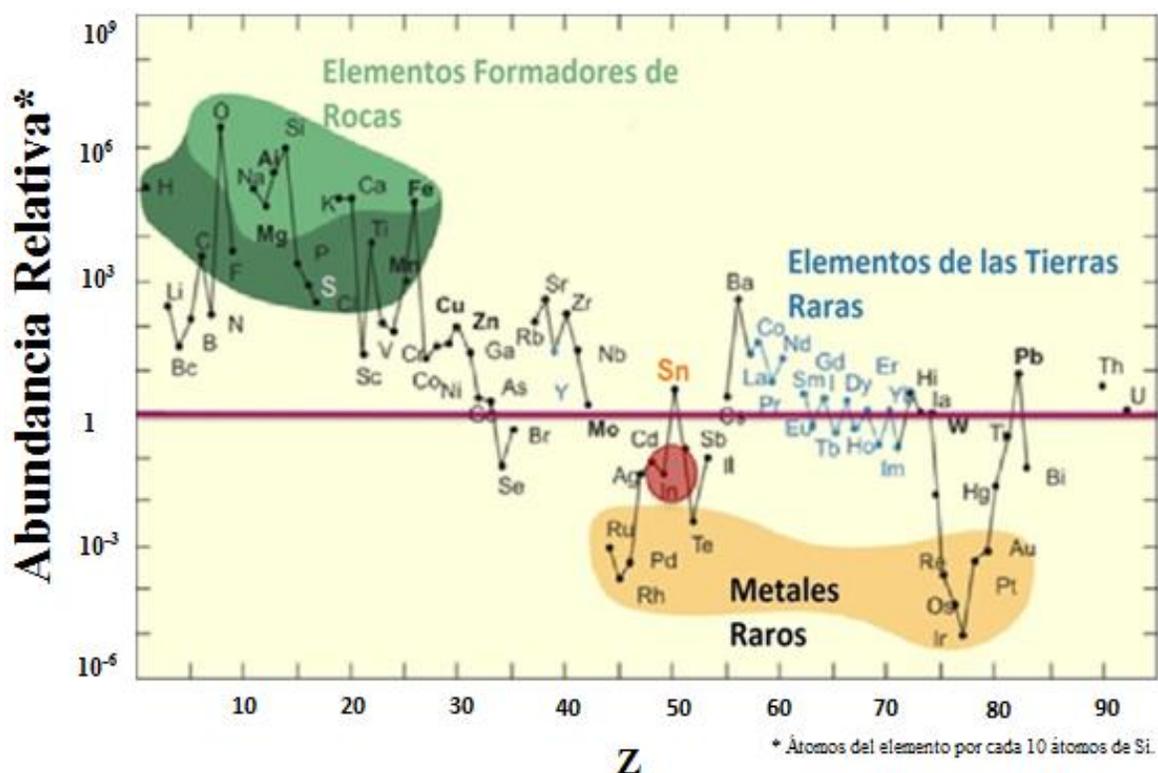


Figura I.1.- Abundancia relativa (respecto a la del silicio) vs número atómico (Z) [7].

I.2. Una breve historia

El compuesto sulfuro de estaño o sulfuro estañoso (SnS) fue reportado por primera vez por el mineralogista alemán, Robert Herzenberg, en el año de 1932 [10], por lo cual informalmente se reconoce al mineral como “Herzenbergita” (*Herzenbergite* o *Kolbeckine*). Desde entonces, resulta ser cuantiosa la cantidad de reportes e investigaciones que se han presentado en cuanto a sus propiedades estructurales y optoelectrónicas. Los reportes se han enfocado en resaltar las peculiaridades pertinentes a parámetros tanto de la síntesis como de las técnicas de fabricación del material. Por otro lado, para lograr una amplia comprensión respecto a la síntesis del compuesto, se estudia el diagrama T-x (Fig. I.2) para el sistema Sn-S y se reporta por primera vez en los años 60's por Albers et al. [11]. Este grupo de investigación demostró que la región de prevalencia (formación) del SnS en su forma sólida, recae para porcentuales atómicos de azufre de entre 48 y el 58 %. El diagrama T-x mostrado en la figura I.2 resulta particularmente útil para comprender la factibilidad de la formación de compuestos binarios de la familia de sulfuros estañosos (Sn-S), tales como sulfuro (SnS) y disulfuro de estaño (SnS_2), a bajas temperaturas; esto siempre y cuando existan las razones composicionales (S/Sn) adecuadas.

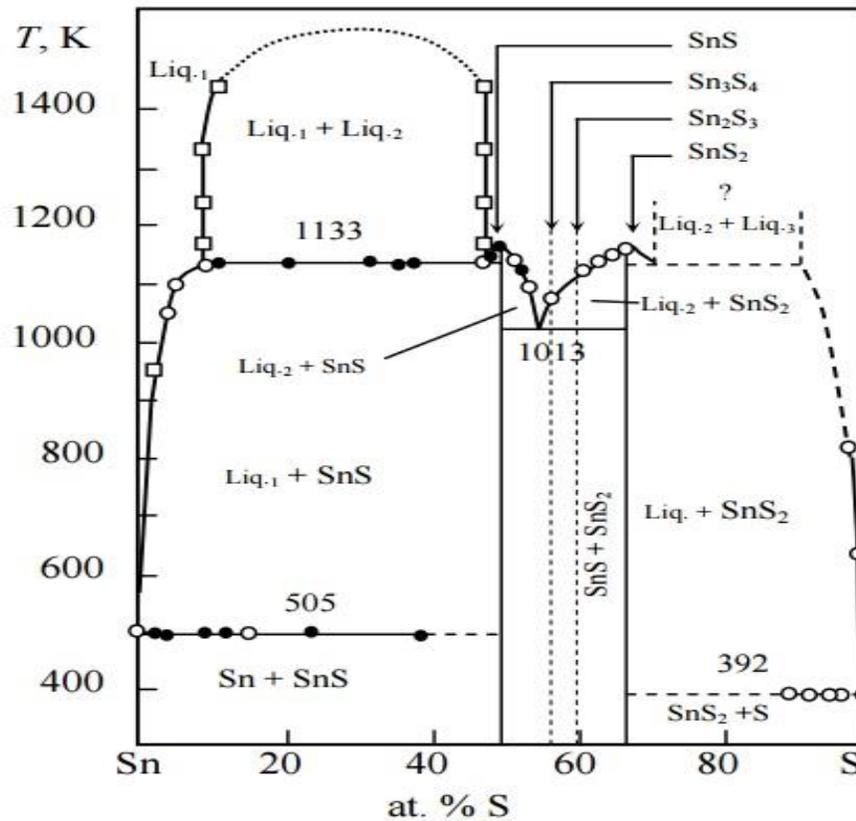


Figura I.2.- Diagrama T-x para la formación de fases de los sulfuros estañosos [12, 13].

En 1979 se publica un informe exhaustivo sobre varios minerales basados en sulfuros estañosos por Kissin et al. [12], y no es hasta 25 años después que Dittrich et al. [13] investigaron varios materiales sugiriendo que las sulfo-sales resultaban opciones rentables para su potencial aplicación en el campo de los dispositivos fotovoltaicos. De entre estas sulfo-sales, el sulfuro de estaño (SnS) es uno de los compuestos más adecuados para varias aplicaciones, en particular en la fabricación de celdas solares a película delgada (como capa absorbente). Además, el SnS también encuentra aplicación como revestimiento para espejos de calentamiento [14], lubricantes de estado sólido, sensores químicos, baterías iónicas de litio, dispositivos holográficos y biomédicos [15].

I.3 Semiconductores IV-VI: La familia de calcogenuros estañosos

En la naturaleza es posible encontrar que los compuestos basados en sulfuros estañosos existen en una amplia variedad de fases y tipos de estructuras cristalinas, tales como: SnS (Ortorrómico/Cúbico) (Fig. I.3 a), SnS₂ (Hexagonal/Trigonal), Sn₂S₃ (Ortorrómico) (Fig. I.3 b), y Sn₃S₄ (Tetragonal) (Fig. I.3 c), así como en una copiosa cantidad de aniones poli-sulfúricos debidos a las características de ligadura de ambos elementos.

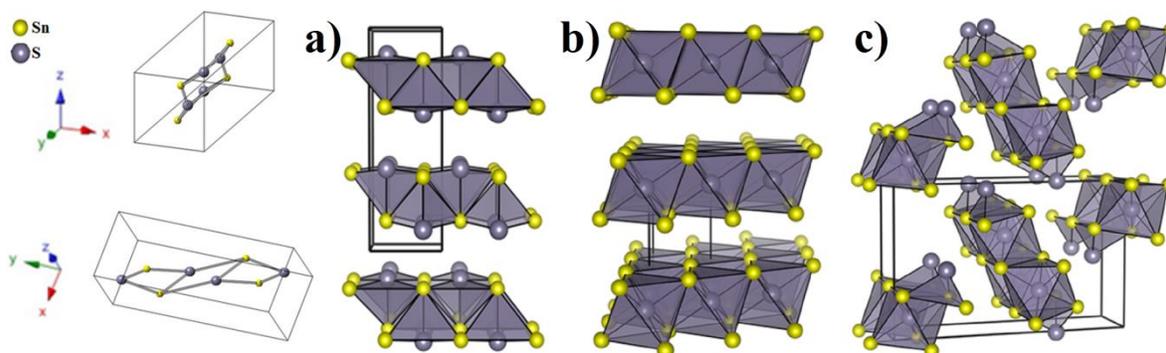


Figura I.3.- Celdas unidad y estructuras: **a)** Ortorrónica para el sulfuro de estaño (SnS), **b)** Hexagonal para el disulfuro de estaño (SnS₂) y **c)** Ortorrónica para el sesquisulfuro de estaño (Sn₂S₃).

De entre las fases dentro de la familia Sn-S, tan sólo: SnS, SnS₂ y Sn₂S₃ corresponden a fases discretas. Los estados de oxidación que puede tomar el estaño corresponden a +2, +4, mientras que el azufre adquiere: -2, -1 y 0. Por tanto, la química de los sulfuros estañosos se ve entonces adicionalmente enriquecida por la capacidad de concatenación del azufre. Todos estos calcogenuros binarios (SnS, SnS₂ y Sn₂S₃ [16]) se comportan como materiales semiconductores presentando un carácter anfótero (tipo de conductividad p y n), dependiendo de las concentraciones de estaño presentes en la solución precursora, así como de las condiciones de depósito, según sea la técnica de síntesis. Por tanto, sólo 3 de estos calcogenuros binarios basados en el sistema Sn-S (a saber las fases discretas) resultan de interés desde un punto de vista tecnológico para aplicación en dispositivos fotovoltaicos. En adición a esto, Jiang et al. [17] han observado que otros elementos, tanto metálicos como no metálicos, pueden incorporarse a estructuras de sulfuro de estaño para producir compuestos ternarios y cuaternarios, o en su defecto, producir dopajes en el compuesto sin producir cambios apreciables en su estructura cristalina.

La tabla I.1 muestra la estructura, constantes de red, valor de *band gap* y tipo de conductividad eléctrica para cada uno de los componentes la familia de los sulfuros de estaño. En particular, el sulfuro de estaño (SnS) emerge como un adecuado candidato para fungir como capa absorbente en una celda solar a película delgada de segunda generación debido a su *band gap* directo (ancho de banda prohibida) óptimo (~ 1.35 eV), su elevado coeficiente de absorción, así como la naturaleza tipo p en su conductividad eléctrica. Por otro lado, el disulfuro de estaño (SnS₂) presenta una estructura cristalina hexagonal caracterizada por un alto valor de *band gap* (~ 2.2 eV) con transiciones directas y una conductividad tipo n haciendo de este un candidato a formar parte de aplicaciones como capa ventana (*buffer*) en una celda solar. De hecho, el SnS₂ ha sido considerado como una inocua alternativa de material *buffer* ante el sulfuro de cadmio (CdS). En contraste, el compuesto sesquisulfuro de estaño (Sn₂S₃) se encuentra clasificado como un compuesto de valencia

mixta tipo I (Valencias II & IV) con un comportamiento semiconductor cuyas propiedades optoelectrónicas se encuentran en total dependencia tanto de la estructura cristalina que éste posea, así como de su razón de composición atómica (estequiometría). Además, este compuesto puede ser propuesto para el desarrollo de futuros dispositivos fotovoltaicos multifuncionales tales como: estructuras tipo P-I-N (*P-Insulator-N*), MIS (*Metal-Insulator-Semiconductor*) [18], o bien, uniones PN cuyas eficiencias (teóricas) de conversión energética circundan el 25 %, según Loferski [19].

Estos dispositivos serían de bajo costo puesto que los materiales involucrados son asequibles, no estratégicos y plenamente abundantes en la naturaleza. Adicional a esto, el Sn₂S₃ es un material semiconductor que parece ser adecuado para la preparación de heterouniones con altos valores de acople reticular en sistemas como por ejemplo de Sn₂S₃/CdTe, Sn₂S₃/GaSb, Sn₂S₃/AlSb, etc., sistemas con aplicaciones en la detección y generación de radiación infrarroja [20].

Tabla I.1.- Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los elementos de la familia de sulfuros estañosos.

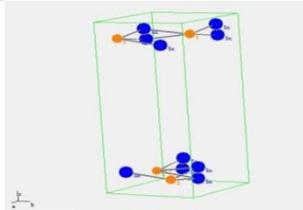
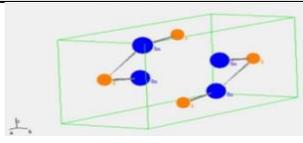
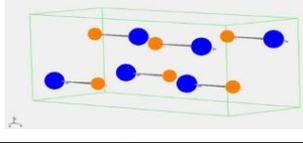
Material	Estructura Cristalina	a (Å)	b (Å)	c (Å)	E _G (eV)	Tipo de Conductividad	Referencia
SnS (Sulfuro de estaño / Sulfuro estañoso)	Ortorrónica (OR)	3.64	11.18	3.98	1.30 – 1.75 (directo)	P/N	[21-23, 51, 73-74, 131, 146]
		4.33	11.42	3.99	1.1 (indirecto)		
SnS₂ (Disulfuro de estaño)	Hexagonal (HEX)	3.64	3.64	5.90	2.22 (directo)	N/P	[24]
2H-SnS₂	Ortorrónica (OR)	3.64	3.64	5.89	-	P	[25]
Sn₂S₃ (Sesquisulfuro de estaño)	Ortorrónica (OR)	8.84	14.02	3.74	1.8 – 2.05 (directo)	N	[26]
					0.53 (indirecto)		

I.4 El sulfuro de estaño (SnS) como un candidato apropiado para celdas solares de segunda generación

Como se ha comentado en secciones anteriores, un material que tiene un gran potencial como capa absorbente en celdas solares a película delgada es el semiconductor monocalcogenoide: sulfuro de estaño (SnS). Adicionalmente, el SnS resulta ser químicamente estable tanto en medios ácidos como en medios alcalinos debido a su carácter anfótero [27]. Aunado a esto, el SnS se encuentra constituido de elementos cuya abundancia relativa en la corteza terrestre es elevada y existen procesos de generación industrial para la producción masiva de películas delgadas de estaño y para convertir metales en su correspondiente sulfuro utilizando procesos físicos y químicos de

sulfurización. Algunas de las propiedades estructurales, cristalográficas, eléctricas, ópticas y térmicas de este compuesto (SnS) se presentan en la tabla I.2:

Tabla I.2.- Propiedades principales del sulfuro de estaño (SnS).

Tipo de Propiedad				Referencia
Estructura cristalina	Ortorrónica (Herzenbergita) (2/m 2/m 2/m) (También: hexagonal (Wurtzita) y cúbica (Esfalerita))			[28, 29]
Grupo espacial	Pbnm (39)			[29]
	Pnma (62)			[30]
	Cmcm (63)			[31]
Átomos/cm ³	4.15 × 10 ²⁶			[28]
Volumen de la celda unitaria (Å ³)	192.67			[31]
Átomos por celda unitaria	4			
Peso molecular (g)	150.78			
Densidad (g/cm ³)	5.08			[32]
Constantes de red (Å)	a	b	c	[29, 33]
	3.64	11.21	3.99	
Masa efectiva de los huecos	m (a)	m (b)	m (c)	[32]
	0.2 m ₀	0.2 m ₀	1.0 m ₀	
Tipo de conductividad	Tipo p :	Estequiométrico		[34, 81, 87, 136, 142]
	Tipo p ⁺ :	Dopando con Cu		
	Tipo n :	Vacancias de S, Dopado con Sb		
Resistividad intrínseca (Ω cm)	13 – 60			[29, 33]
Densidad efectiva de electrones (cm ⁻³)	6.3 × 10 ¹⁴ – 1.2 × 10 ¹⁵			[33, 35]
Densidad efectiva de huecos (cm ⁻³)	10 ¹⁸			[33]
Movilidad de huecos (Movilidad Hall) (cm ² /Vs)	T = 300 K		T = 2 × 10³ K	[29, 33]
	50 – 90		77	

Función trabajo (eV)	4.2				[33, 36]
Energía de enlace (eV)	$S^2P_{3/2}$		$S^3P_{5/2}$		[29, 33, 37]
	161.4		485.3		
Constante dieléctrica	$\epsilon(0)$		$\epsilon(\infty)$		[32, 38]
	$\epsilon \parallel a :$	32	$\epsilon \parallel a :$	14	
	$\epsilon \parallel b :$	48	$\epsilon \parallel b :$	16	
	$\epsilon \parallel c :$	32	$\epsilon \parallel c :$	16	
α (cm^{-1})	10^4				[21]
Índice de refracción	3.52				
Banda prohibida (eV)	$E_{g_directo}$		$E_{g_indirecto}$		[21, 23, 38-47]
	1.35 reportado en el rango: (1.0 – 1.75)		1.1 reportado en el rango: (1.0 – 1.45)		
Temperatura de Debye (K)	270				[48]
Coefficiente lineal de expansión térmica (K^{-1})	2.8×10^{-7}				[32]
Capacidad calorífica (J/mol K)	$C_p @ 300\text{K}$		$C_p @ 80\text{K}$		
	45		29.3		
Punto de ebullición (K)	Pnma (62)		1504		[29]
Punto de fusión (K)	Pnma (62)		1154		
	Cmcm (63)		1555		

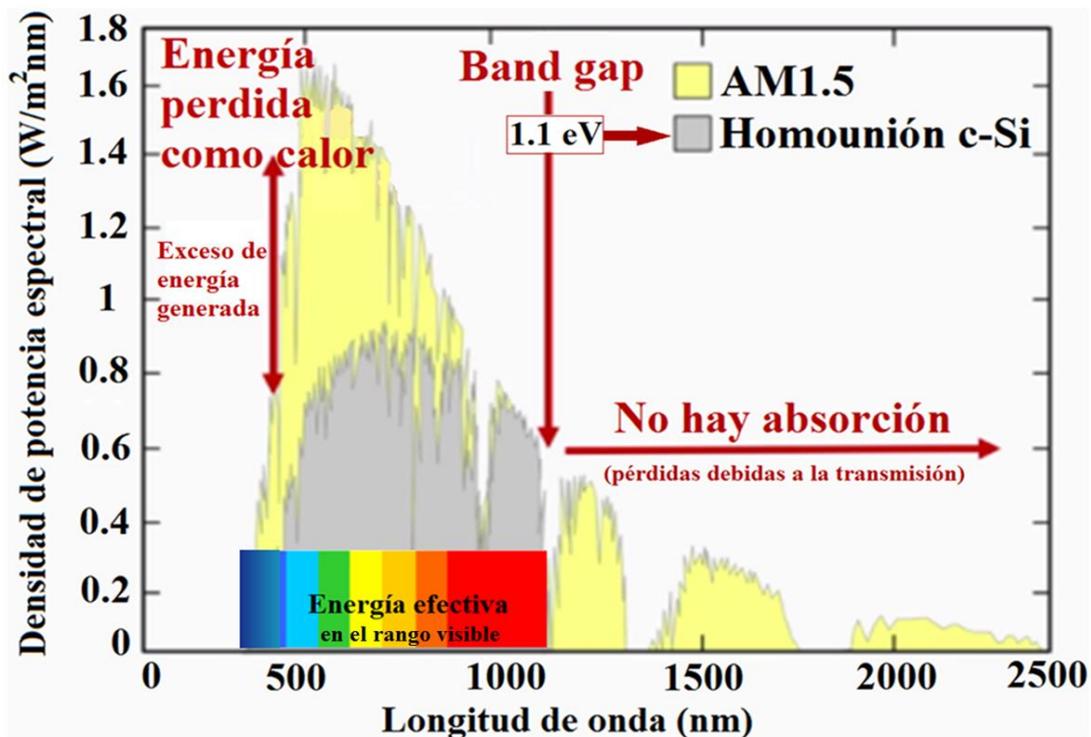


Figura I.4.- Desajuste espectral entre una homounión de silicio cristalino (c-Si) y el espectro AM1.5 [7].

La figura I.4 muestra los espectros de absorción para una homounión de silicio cristalino (c-Si) y su desajuste espectral con el espectro AM1.5. En esta figura se representan también, mediante líneas rojas: 1) La sección espectral que corresponde a las pérdidas de energía como calor, 2) La brecha de energía prohibida (*band gap*) del c-Si, y 3) La región donde deja de existir absorción por parte de la celda. Entonces, si aumentamos el valor de *band gap*, optimizamos la región de mayor energía, pero perdemos parte del infrarrojo. Si disminuimos el *band gap* absorbemos más longitudes de onda correspondientes al infrarrojo, pero tenemos pérdidas en la región de mayor energía (ultravioleta). Mediante la optimización de este valor se ha llegado a la conclusión de que el valor óptimo de absorción para el *band gap* del material absorbente en una celda solar para el espectro AM1.5 es 1.45 eV. Por otro lado, si consideramos tan solo las pérdidas ópticas e ignoramos todos los procesos ajenos a esto, nos encontramos con un óptimo de conversión energética, siendo este límite del 48 %. Este límite es conocido como límite de Shockley-Queisser y resulta ser un tanto ficticio. Este límite teórico incluye mecanismos adicionales de pérdida. Primeramente, la celda solar se encuentra siempre a una determinada temperatura diferente de 0 K, por lo tanto, ésta actúa como un radiador de cuerpo negro emitiendo luz en el infrarrojo lejano. Esta energía es ~ el 7% de la luz incidente en el espectro solar AM1.5. En segundo lugar, hemos considerado que no ocupamos el ancho de banda prohibida en su totalidad para el voltaje a circuito abierto (V_{OC}), pues como fue comentado anteriormente, éste se encuentra limitado por la recombinación de los portadores de carga.

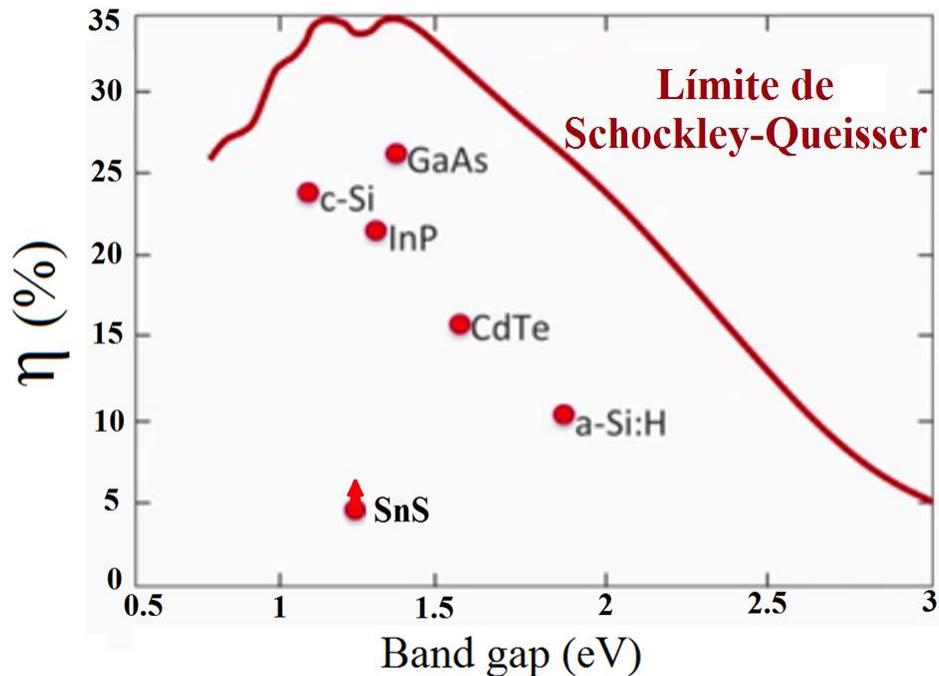


Figura I.5.- Diagramas de Shockley-Queisser para diversos materiales semiconductores en áreas de 1 pulgada cuadrada, 2014. *Band gap* vs. eficiencia máxima de conversión energética (teórica) [49].

El límite de Shockley-Queisser presenta un óptimo en 33 % para semiconductores que presenten valores de *band gap* en el rango de (1.0 – 1.58) eV. En concordancia con este criterio [49], una eficiencia máxima de conversión energética ($\eta_{max} = 33 \%$) puede ser alcanzada por el SnS al ser implementado en dispositivos fotovoltaicos (Fig. I.5). Sin embargo, estos resultados son tan solo una primera aproximación.

Una segunda aproximación para la estimación del límite de eficiencia de conversión energética puede ser calculada para diversos materiales como función de sus valores de banda prohibida mediante la teoría contenida en los diagramas de Prince-Loferski [19], los cuales se muestran en la figura I.6. Bajo esta aproximación pudiese ser obtenido un factor de eficiencia poco mayor al 24 %. Este resultado, junto con las propiedades que se reportan en las tablas I.1 y I.2, enfatizan enérgicamente la aceptación del SnS como un buen candidato a ser un material absorbente en una celda solar de segunda generación a película delgada. En el estudio de las propiedades de este material, es posible encontrar que los cristales de SnS presentan de manera nativa una conductividad tipo p debido a las bajas entalpías de formación para las vacancias de estaño, generadoras éstas a su vez de niveles aceptores en la superficie [50]. Las películas de SnS, tanto amorfas como cristalinas, muestran un *band gap* directo en el rango de (1.0 – 1.75) eV, y a su vez uno indirecto en el rango (1.0 – 1.45) eV [51], con un coeficiente de absorción alrededor de 10^4 cm^{-1} , lo cual implica una longitud de absorción de alrededor de 1 μm .

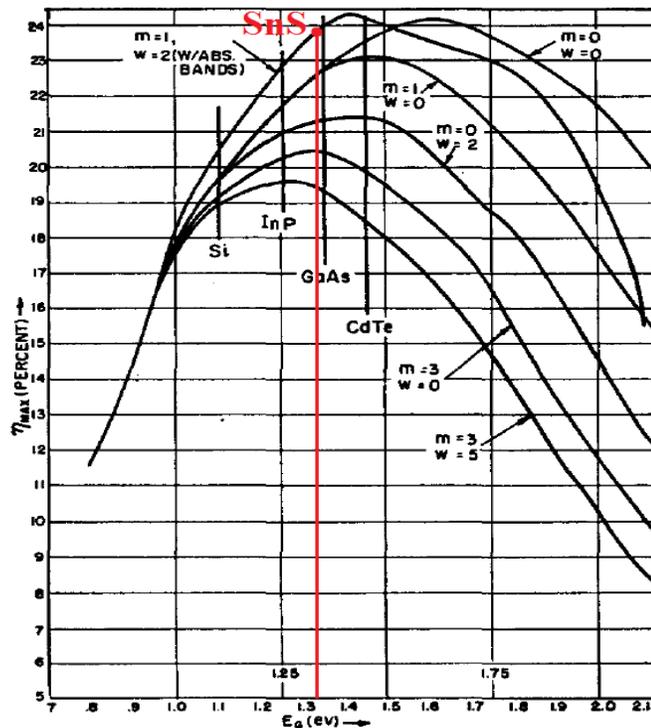


Figura I.6.- Diagramas de Prince-Loferski para diversos materiales semiconductores. *Band gap* vs. eficiencia máxima de conversión energética (teórica) [19].

I.5 Estructura cristalina del SnS

En 1935, Hofmann [52] declaró la estructura cristalina para el SnS como ortorrómbica asignando $a = 3.98 \text{ \AA}$, $b = 11.18 \text{ \AA}$ y $c = 4.33 \text{ \AA}$ como parámetros de red de la celda unitaria. De manera virtual, la estructura del SnS resulta ser una estructura desordenada del tipo NaCl debido a que los altos valores de electronegatividad de los átomos de S resultan en pares de electrones con los átomos de Sn dando como resultado las configuraciones electrónicas: $[\text{Ne}]3s^23p^6$ y $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^0$, respectivamente. Además, los pares solitarios iónicos (*nonbonding ion pairs*) 5s del Sn distorsionan fuertemente la red del tipo “*rock-salt*” a una estructura estratificada (a capas) ortorrómbica. En estas estructuras distorsionadas, cada átomo de Sn se encuentra coordinado con 6 átomos de S dentro de cada capa (*intralayer*) mediante 3 enlaces cortos Sn-S ($\sim 2.66 \text{ \AA}$), y 3 enlaces largos Sn-S ($\sim 3.88 \text{ \AA}$) entre capas consecutivas (*interlayer*) (Fig. I.7). Las líneas que conectan a los átomos de Sn dentro de la capa (*intralayer*) con los átomos de S, se encuentran de una manera aproximada mutuamente perpendiculares. Lo mismo ocurre para los átomos de S entre estratos consecutivos (*intralayer*). Esto implica que estas estructuras estratificadas se encuentren conectadas entre sí por fuerzas débiles de van der Waals, anisótricamente distribuidas mediante una estructura cristalina tipo ortorrómbica. Las capas de cationes se encuentran únicamente separadas por fuerzas de van der Waals, que a su vez proveen de superficies químicamente inertes sin presentar “enlaces colgantes” (*dangling bonds*) o densidad de estados superficiales alguna (Fig. I.7) [15, 36, 50, 51, 53]. Como resultado, los estratos del compuesto SnS pueden ser fácilmente seccionadas perpendicularmente al eje c.

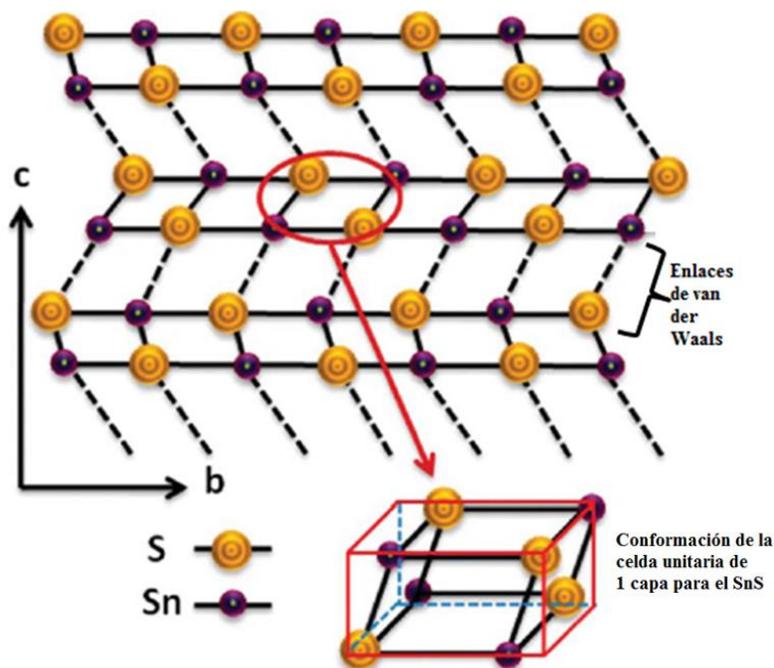


Figura I.7.- Diagrama esquemático de la estructura de doble estrato (a doble capa) del SnS [53].

Por otro lado, cabe resaltar que los materiales estratificados (*layer-structured*), generalmente resultan de gran interés en diversas aplicaciones de dispositivos debido a la disposición de la red estructural con los cationes y aniones como se verá en la siguiente sección.

I.6 Transiciones estructurales

Anteriormente se ha visto que se pueden obtener capas (estratos) en la superficie del SnS, las cuales no se encuentran cargadas sino que se enlazan con las capas superficiales por fuerzas de van der Waals (Fig. I.7) que no implican interacción electrostática, esto permite tener superficies con muy pocos niveles superficiales. Esto a su vez, pudiese reducir la recombinación de portadores debida a defectos en la unión PN así como en fronteras de grano [29]. Como se mencionó anteriormente Hofmann [52] ha considerado en sus estudios a la estructura SnS-OR como una red pseudo-tetragonal, donde cada átomo de estaño se encuentra rodeado por tres átomos de azufre formando ángulos de enlace de $\sim 90^\circ$. Los parámetros y constantes de red del SnS se muestran en la tabla I.2. Por otro lado, un estudio comparativo en compuestos semiconductores tipo calcogenuros binarios (IV-VI) demostró que la ionicidad y las cargas transversales se ven incrementadas en el siguiente orden: GeS \rightarrow GeSe \rightarrow SnS \rightarrow SnSe [54, 55]. Además de esto, Ettema et al. [56], reportan la existencia del SnS en dos diferentes formas: α -SnS y β -SnS (Fig. I.8), cuyas distribuciones de carga resultan ser similares. En su estudio los autores sugieren que la fase α -SnS resulta ser una fase del compuesto estable a bajas temperaturas y con un menor grado de simetría respecto a la fase β -SnS (fase que resulta estable a altas temperaturas).

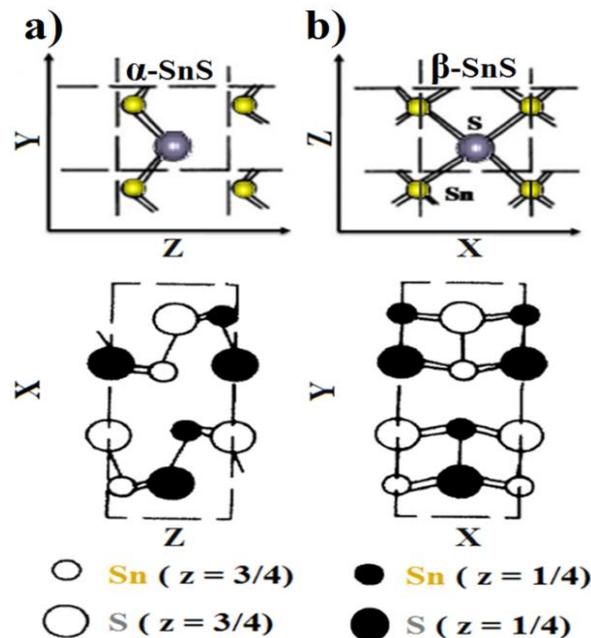


Figura I.8.- Estructura cristalina para a) α -SnS y b) β -SnS. Los enlaces fuertes Sn-S se indican con líneas continuas [56].

La estructura más simple se encuentra constituida por la fase β -SnS con grupo espacial $Cmcm-(D_{2h}^{17})$ (No. 63) (Fig. I.9) donde los ejes de la celda unitaria se encuentran “C-centered” y ambos tipos de átomos (S y Sn) ocupan las posiciones de Wycoff (4c) con coordenadas $\pm(0, y, \frac{1}{4})$, con $y(\text{Sn}) = 0.120$ & $y(\text{S}) = 0.349$. Con un origen en el centro (2/m) para $2/mc2_1$, y con una unidad asimétrica para $0 \leq x \leq \frac{1}{2}, 0 \leq y \leq \frac{1}{2}, 0 \leq z \leq \frac{1}{4}$. (Fig. I.9) [57].

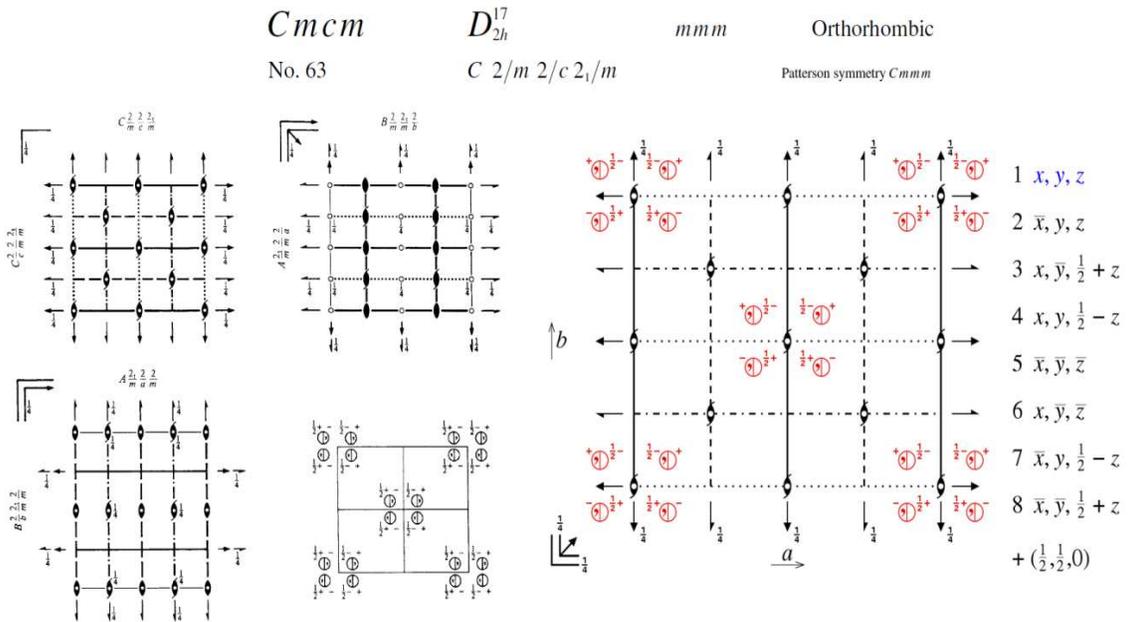


Figura I.9.- Tabla cristalográfica para el grupo espacial No. 63 [57].

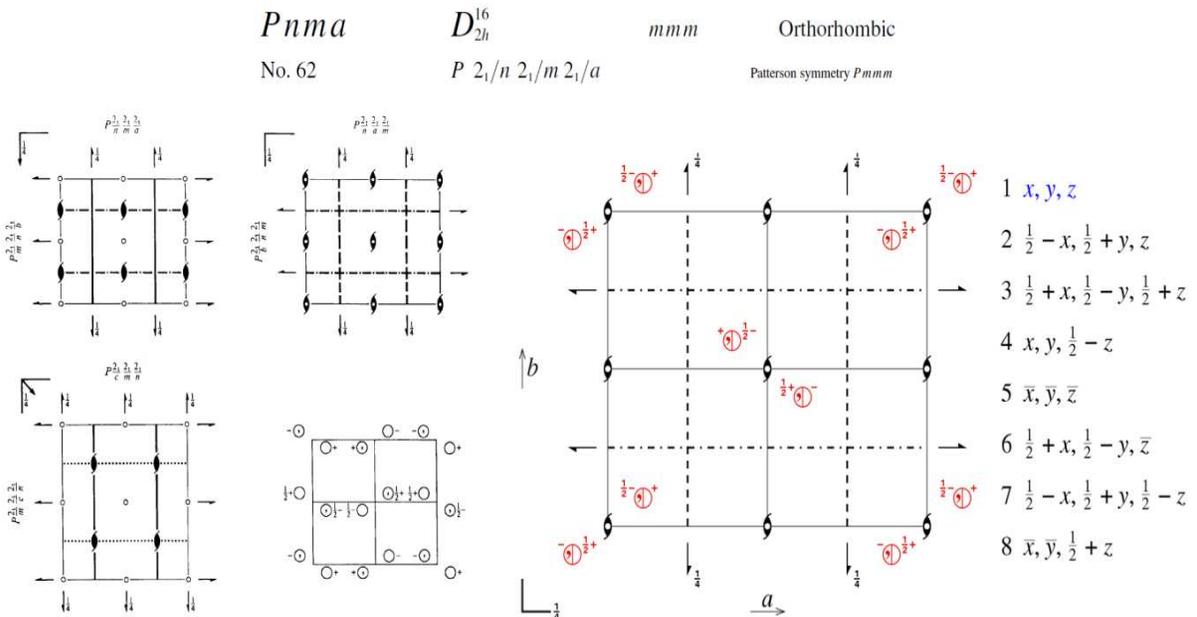


Figura I.10.- Tabla cristalográfica para el grupo espacial No. 62 [58].

Para temperaturas menores, la estructura β -SnS cambia mediante una transición de segundo orden para 878 K a la fase α -SnS, donde esta última puede ser considerada como una distorsión de la estructura β -SnS con un cambio posicional de los átomos de Sn a lo largo del eje X. El grupo espacial de la fase α -SnS es el $Pnma-(D_{2h}^{16})$ (No. 62) (Fig. I.10) en donde ambos tipos de átomos ocupan las posiciones de Wycoff (4c) con coordenadas $\pm (x, \frac{1}{4}, z; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} - x)$, con $x(\text{Sn}) = 0.1194$, $z(\text{Sn}) = 0.1198$, $x(\text{S}) = 0.8505$, y $z(\text{S}) = 0.4793$. Con un origen en $\bar{1}$ para $1\ 2_1\ 1$, y con una unidad asimétrica para $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$, $0 \leq y \leq \frac{1}{4}$, $0 \leq z \leq 1$ [58]. Por último, pero no menos importante, la fase α -SnS presenta un mayor nivel de *band gap* (directo: 1.8 eV, indirecto: 1.6 eV) respecto a la fase β -SnS.

La transición $\alpha \rightarrow \beta$ del SnS es una transición de segundo orden de acuerdo con la clasificación usual de transiciones [59]. Además, en esta transición 2 enlaces en la fase α cambian a 4 enlaces más débiles en la fase β . Para la temperatura de transición de fase (~ 878 K), el radio axial de las constantes (o parámetros) de red “a” y “c” se ve en un continuo decremento de $a/c > 1$ hasta $a/c < 1$ [60]. Tanto en la estructura ortorrómbica (α), como en la pseudo-tetragonal (β) del SnS, las constantes de red dependen ligeramente de la temperatura (Fig. I.11) [15].

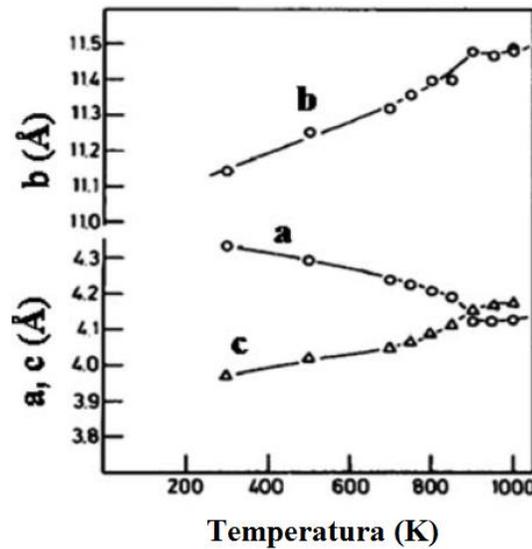


Figura I.11.- Variación de las constantes de red del compuesto SnS con la temperatura [15,60].

Ambas fases exhiben distintos coeficientes de expansión térmica a lo largo de sus ejes cristalográficos. Los coeficientes de expansión térmica para la fase ortorrómbica sobre sus 3 ejes cristalográficos principales son: $\delta_{[100]} = -89.1 \times 10^{-6}$, $\delta_{[010]} = 80.1 \times 10^{-6}$ y $\delta_{[001]} = 35.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Mientras que para la red tetragonal resultan ser: $\delta_{[100]} = -26 \times 10^{-6}$ y $\delta_{[001]} = 51.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [61]. Por tanto, de aquí se sigue que la compresión o expansión de la red es claramente anisotrópica para ambas fases.

Por otro lado, con el incremento en la presión de síntesis del SnS, la fase ortorrómbica (α -SnS) experimenta una transición de fase a una monoclinica (γ -SnS) para una presión de 17.5 ± 1 GPa [62, 63]. Asimismo, la compresibilidad lineal de este compuesto estratificado a lo largo de sus principales ejes cristalográficos es de 0.008, 0.0122 y 0.0036 GPa^{-1} , respectivamente. Estos coeficientes son atribuidos al decremento de la brecha de enlace S-S, dando esto como resultado fuerzas repulsivas entre estos elementos [61]. Finalmente, al aumentar la temperatura o presión de síntesis, el SnS sufre una transición estructural de una estructura desordenada a una ordenada. El coeficiente de presión para la energía de *band gap* (dE/dP) es: $-1.3 \pm 0.1 \times 10^{-4}$ eV/MPa. Este valor resulta ser casi el doble que para otros compuestos estratificados [64].

I.7 Estructura de bandas

La figura I.12 muestra la distribución de las bandas de energía a lo largo de las direcciones seleccionadas dentro de la zona de Brillouin (ZB) para las estructuras **a)** α -SnS y **b)** β -SnS [56]. En esta figura se muestra la primera ZB para ambas fases.

La figura I.12 muestra la presencia de un valor de *band gap* directo y un valor indirecto menor para cada una de las estructuras (α y β), aunque sobre todo en la estructura α -SnS estos valores no difieren demasiado. Se puede observar también que hay cambios muy grandes en los diagramas en algunas direcciones, lo que puede estar relacionado con una anisotropía en el material [15, 56]. Esto debe ser tomado en cuenta al interpretar los resultados de las mediciones ópticas y eléctricas en este material y puede ser causa de las divergencias en las propiedades reportadas para estos materiales con distintas condiciones de síntesis.

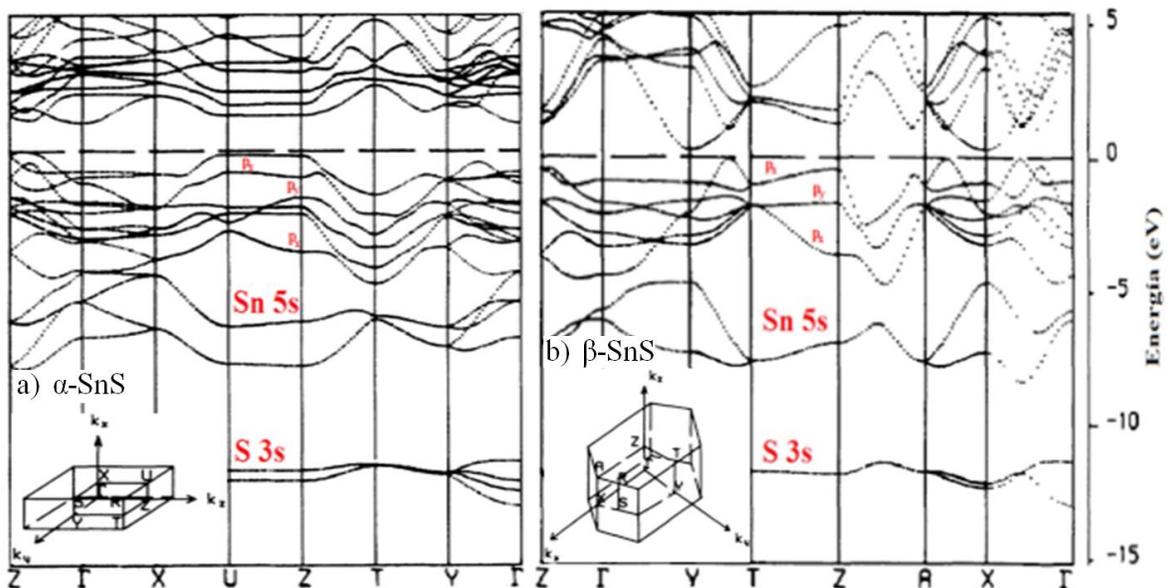


Figura I.12.- Dispersión de las bandas de energía y primera zona de Brillouin para las estructuras **a)** α -SnS y **b)** β -SnS [56].

I.8 Fabricación de películas delgadas de SnS

En las últimas tres décadas, las películas delgadas de SnS han sido sintetizadas mediante una amplia gama de rutas tanto químicas como físicas. Los métodos físicos de síntesis son, por lo general los que logran mejor calidad cristalina en los compuestos sintetizados y evitan la aparición (en su mayoría) de fases secundarias indeseables. Otra ventaja de estas rutas de síntesis es la alta velocidad de depósito. No obstante, estos métodos presentan mayores complejidades tecnológicas y elevadas temperaturas de síntesis, provocando un incremento considerable en el costo de síntesis. Por otra parte los métodos químicos son en general más económicos y fáciles de escalar a la industria, pero es más complicado el control de la estequiometría y de las fases secundarias.

En la tabla I.3 se resumen los reportes encontrados en la literatura separados por cada una de las técnicas [9]. En esta tabla se puede observar que hay una gran variedad de reportes en este material.

Tabla I.3.- Rutas químicas y físicas utilizadas para la síntesis de películas delgadas de SnS.

Rutas Físicas		Rutas Químicas	
Vía de síntesis o depósito	Referencia	Vía de síntesis o depósito	Referencia
Proceso a dos pasos	[66-70]	Revestimiento con Brocha	[86]
Depósito por Capas Atómicas	[71]	Depósito por Baño Químico	[40-45, 83, 87-98]
Co-Evaporación	[55, 72, 144]	Depósito por Vapores Químicos (CVD)	[99-102, 148]
<i>Transporte de Vapor en Espacios Cercanos (CSVT)</i>	[73-75]	CVD Pulsado	[103]
Depósito al Vacío en Paredes Calientes	[76-77]	CVD Asistido por Plasma	[104]
Epitaxia de Haces Moleculares	[78]	Depósito por Inmersión	[105, 149]
Evaporación Térmica	[37-39, 79-83]	Evaporación por haz de electrones	[106]
Evaporación al Vacío	[21-22, 34, 73]	Electrodepósito	[23, 49-47, 107-123]
Pulverización Catódica por Radio Frecuencias	[84, 145-147]	Reacción de Estado Sólido a Multicapas	[124]
Depósito Física por Vapores	[85]	SILAR (<i>Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction</i>)	[125-127]
		<i>Rocío Químico Piroclítico (CSP)</i>	[33-34, 68, 128-143]

A continuación se describirán solamente los resultados obtenidos por CSP y CSVT por ser las técnicas utilizadas en este trabajo.

I.8.1 Transporte de Vapor en Espacios Cercanos (*Closed Space Vapor Transport [CSVT] / Closed Space Sublimation [CSS]*)

Este método se basa en la sublimación del material en espacios cercanos. En la figura I.13 se muestran las presiones de vapor del azufre, el estaño y algunos de los compuestos que forman estos materiales, donde se observan las grandes diferencias entre las temperaturas de sublimación de estos materiales a una presión dada, lo que hace compleja la síntesis por este método.

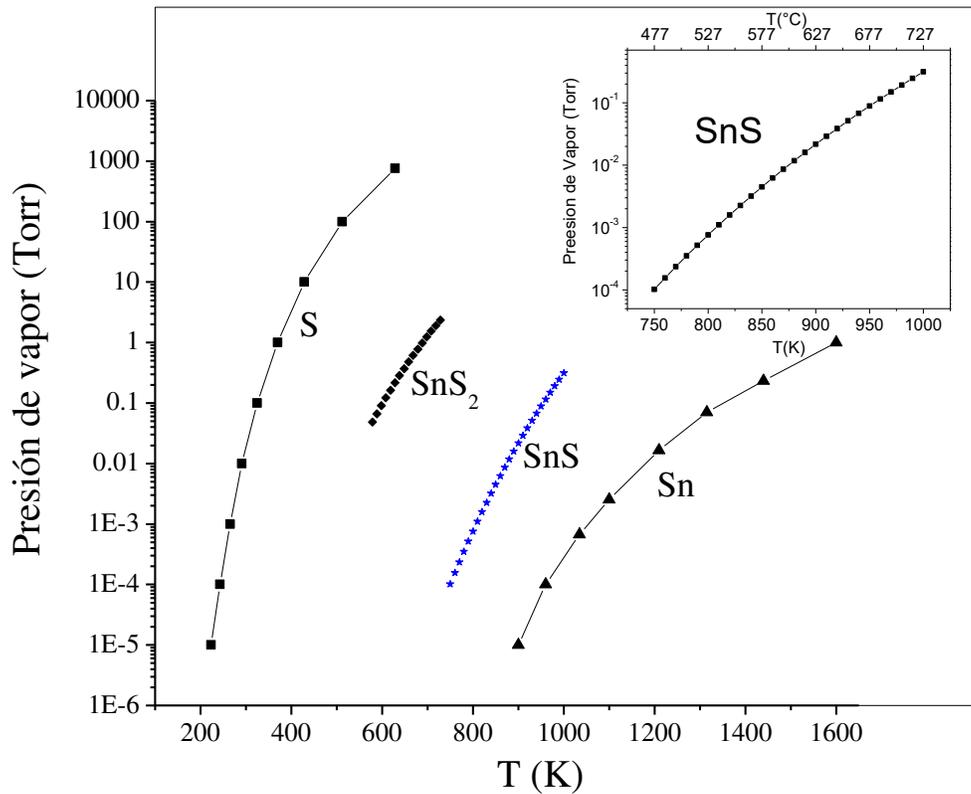


Figura I.13.- Presiones de vapor vs T para S, Sn y calcogenuros binarios de la familia Sn-S. Encarte: Presión de vapor del sulfuro de estaño.

Yanuar et al. [73], reportaron por primera vez la síntesis del SnS por el método de *CSVT*. Las películas presentaron nativamente una conductividad tipo p y una concentración de huecos de $10^7/\text{cm}^3$, un *band gap* de 1.32 eV, un coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} y una movilidad *Hall* de $3.73 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Las películas mostraron una sola fase y un alto grado de cristalinidad cuyos cristalitas presentan morfologías prismáticas de tamaños de aproximadamente $1 \mu\text{m}$. Una década más tarde, Xiao et al. [75] sintetizaron películas de SnS mediante la técnica *CSS* a temperaturas mayores (650 y 720 °C), mostrando que tras incrementos en la temperatura de la fuente se registran incrementos en el tamaño de grano de alrededor del 650 %. Se reportan valores de energías de *band gap* directo de 1.21 y 1.15 eV para cada uno de los valores de temperatura, respectivamente [9].

I.8.2 Rocío Químico/Pirolítico (*Chemical Spray Pyrolysis, [CSP]*)

La técnica de rocío químico resulta ser versátil y económica. Esta ha sido utilizada para sintetizar una diversa cantidad de materiales semiconductores, prestando una especial atención en los calcogenuros binarios, y de entre estos el sulfuro de estaño (SnS). Esta ruta de síntesis presenta una alta manejabilidad en cuanto al dopaje del compuesto, ya sea mediante deficiencias estequiométricas o mediante la disolución de agentes externos a la solución precursora que contiene de las sales iónicas.

López et al. [34] reportaron el depósito predominante de la fase esquiométrica SnS en el rango de temperaturas (370 – 390) °C. Aunado a esto, el grupo determina el nivel de *band gap* directo, así como la energía de activación para dichas películas, siendo estos 1.27 eV y 0.54 eV, respectivamente. N. K. Reddy et al. [126], realizaron la síntesis de esta misma fase del compuesto en un rango de menores temperaturas (300 – 350) °C y calcularon un nivel de *band gap* indirecto de 1.0 eV. Un año más tarde [127] depositaron películas delgadas de sulfuro de estaño partiendo de soluciones equimolares de cloruro estañoso y N-dimetil tiourea sobre sustratos de vidrio Corning 7059®. Estos investigadores reportan que su sistema de rocío presenta 2 grados de libertad (plano XY) totalmente automatizados. Mediante esta implementación, se reportó la obtención de películas delgadas policristalinas y de una sola fase con una dirección preferencial de orientación fuertemente marcada a lo largo de la familia de planos {111} con tamaños de cristalito aproximados a 0.35 µm. Thangaraju et al. [128] lograron la síntesis de películas delgadas de SnS a una temperatura de 350 °C, presentando una conductividad eléctrica tipo n. Los altos valores de resistividad, así como estudios de los patrones de difracción de rayos X y análisis de las micrografías de las películas, revelan que resultaron ser amorfas en esencia. Aunado a esto, se realiza el cálculo para el *band gap* indirecto de 1 eV, además las películas mostraron un carácter fotoconductor (de aproximadamente 10 veces la conductividad en oscuridad). K. Reddy et al. [129] realizaron la síntesis de películas de SnS mostrando un carácter policristalino. Todas las películas sintetizadas mostraron una buena adherencia al sustrato y se encontraron libres de “*pin-holes*”. Las estructuras cristalinas mostraron una dirección preferencial de orientación a lo largo de la familia de planos {111} con tamaños de grano de 0.35 µm. Las películas mostraron una resistividad de 30 Ω cm, una concentración neta de portadores de carga de $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y una movilidad $> 180 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ con un *band gap* óptico de 1.32 eV.

Luego N. Reddy et al. [130], reportaron la síntesis de Sn_xS_y sobre sustratos recubiertos de SnO₂:Sb. En este trabajo se realiza la síntesis de las películas a diferentes valores de temperatura.

Los autores encontraron que con temperaturas de síntesis en el rango de 300 – 375 °C obtienen películas delgadas cuya composición química elemental se encuentra cercana a la estequiométrica y fases puras de SnS con tamaño promedio de cristalito (grano) de 0.36 μm. Las películas mostraron una resistividad de 30 Ω cm, mientras que el *band gap* y la concentración neta de portadores de carga resultaron ser 1.32 eV y $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente [130-133].

Ramakrishna et al. [68], realizaron la síntesis y caracterización de películas delgadas de SnS y fabrican una celda solar a heterounión utilizando SnS sintetizado por rocío químico como capa absorbente y CdS:In como ventana. Por otro lado, Devika et al. [134] exploraron el comportamiento estructural del sulfuro estañoso (SnS) nano-cristalino y su dependencia con variaciones en la temperatura de síntesis. Asimismo, sus estudios enfatizan la dependencia de las propiedades estructurales de los nano-cristalitos de SnS con la temperatura de síntesis. Sajeesh et al. [135], reportaron que la temperatura de síntesis determina la formación de la fase que resultará: la fase pura de SnS se forma para una temperatura de crecimiento (350 – 400) °C, mientras que la fase SnS₂ para temperaturas de depósito (> 400 °C) y la fase Sn₂S₃ para temperaturas (< 300 °C). Jeyaprakash et al. [137], sintetizaron películas delgadas de SnS con una unidad casera micro-controlada de rocío químico. Los análisis de resultados de difractogramas de rayos X confirmaron la presencia de fases nanocristalinas de SnS con una dirección preferencial de orientación a lo largo de la familia de planos {111}. Mediante estos análisis los autores llegan a la conclusión de que se obtienen mayores grados de cristalinidad para altas temperaturas de síntesis.

Por otro lado, un estudio respecto a la fotoconductividad y las propiedades termoeléctricas de películas de Sn_xS_y fue reportado por Fadavieslam et al. [138]. Este grupo de investigación realizó la síntesis de películas delgadas de Sn_xS_y con razones de composición atómica $\frac{y}{x} = (0.25 - 1.50)$ sobre sustratos de vidrio a una temperatura de 420 °C. Como precursores se parte de una solución orgánica (alcohólica) con cloruro de estaño pentahidratado (SnCl₄·5H₂O) y tiourea (CS(NH₃)₂). Las películas de Sn_xS_y mostraron una estructura policristalina y crecimientos tipo clúster con superficies cuasi-regulares. Mediante aumentos en la razón de composición atómica $\left(\frac{y}{x}\right)$, en las películas se observan los siguientes cambios en las propiedades de las películas: el *band gap* óptico aumentó de 2.37 a 2.72 eV, la fotosensibilidad de 5 al 78 %, energía de activación térmica disminuyó de 0.07 a 0.48 eV y el coeficiente de Seebeck incrementó de +0.17 a -0.22 mVK⁻¹. Adicional a esto, las películas delgadas de SnS muestran una tendencia a cambiar la dirección preferencial de orientación a un estado tal que predomina la contribución del máximo (001) con el incremento de la razón estequiométrica $\left(\frac{y}{x}\right)$. Estas condiciones estructurales repercutieron de manera considerable en la fotosensibilidad y propiedades termoeléctricas de las películas.

I.9 Estado del arte de las celdas solares a película delgada de SnS

La primera celda solar a película delgada de SnS fue fabricada en 1988 por Sharon y Basavaswaran [27]. Los autores reportaron una eficiencia de conversión fotovoltaica del 0.6 % para una celda fotoelectroquímica (PEC) con la estructura: n-SnS/Cs⁴⁺/Ce³⁺/Pt, donde las películas delgadas de SnS fueron sintetizadas haciendo pasar H₂S por SnCl₂. Para el año de 1994, Noguchi et al. [22], sintetizaron satisfactoriamente películas delgadas de SnS mediante la técnica de evaporación térmica para fabricar estructuras tipo: ITO/n-CdS/p-SnS/Ag. Dicha estructura presentó los siguientes parámetros: densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) = 7 mA/cm², voltaje de circuito abierto (V_{oc}) = 0.12 V, un factor de llenado (o de forma) (FF) = 0.35 y una eficiencia de conversión energética (η) = 0.29 %. Un estudio fotovoltaico sobre la heteroestructura SnS/CdS fue realizado por Ramakrishna et al. [68], en el año 2006 donde se sintetizan películas delgadas de SnS mediante la técnica de rocío pirolítico, exhibiendo éstas una eficiencia de conversión (η), y una eficiencia cuántica (EQE) de 1.3 % y 70 %, respectivamente. Ghosh et al. [84], fabricaron la heterojuntura SnS/CdS mediante la evaporación secuencial de ambos compuestos, donde un post-tratamiento de cloruro de cadmio (CdCl₂) para el material ventana mostró incrementos en el tamaño de grano. La eficiencia <con y sin> tratamiento del material ventana circunda apenas el 0.08 % y 0.05 %, respectivamente bajo 1 Sol de iluminación (AM1.5). Además, el dispositivo fotovoltaico mostró características rectificantes.

Avellaneda et al. [150], sintetizaron químicamente películas delgadas de SnS sobre dos distintas estructuras: SnS(OR): Ortorrómbica y SnS(ZB): Blenda de Zinc. Ambas películas mostraron una conductividad eléctrica tipo p y valores de brecha de energía prohibida (*band gap*) de 1.2 y 1.7 eV, respectivamente. En este artículo se reportó una estructura fotovoltaica tipo: SnO₂:F/CdS/SnS(ZB)/SnS(OR) con electrodos de plata evaporados como contactos, mostrando los siguientes parámetros: V_{oc} = 370 mV, J_{sc} = 1.23 mA/cm², FF = 0.44 y η = 0.2 % bajo 1 Sol de iluminación. Bashkirov et al. [76], reportaron la metodología de preparación, así como las caracterizaciones estructurales y físicas de las heteroestructuras tipo: Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO. Las películas de SnS fueron depositadas por la técnica *HWVD* (*Hot Wall Vacuum Deposition*) sobre substratos de vidrio recubiertos de molibdeno (Mo) a temperaturas cercanas al rango (270 – 350) °C. Luego, las capas *buffer* de CdS fueron depositadas sobre las películas de SnS mediante el método *CBD*. Después, se depositó la capa ventana de ZnO mediante el método de “*rf-magnetron sputtering*”, dando esto como resultado una estructura a bicapas de ZnO donde la primera es una capa sin dopar (i-ZnO) y la segunda es dopada con aluminio (n-ZnO). Las mejores estructuras mostraron los siguientes parámetros: V_{oc} = 132 mV, J_{sc} = 3.6 mA/cm², FF = 0.29 y una eficiencia de conversión energética de η = 0.5 %.

Por otro lado, Ikuno et al. [151], realizaron una optimización del alineamiento de las bandas de conducción (CBO) para el SnS, utilizando $Zn_{1-x}Mg_xO$ (variando el contenido de magnesio (Mg)) como capa *buffer* con el fin de encontrar mejoras en la eficiencia de conversión energética de la celda. Los valores del CBO óptimos se determinaron entre -0.1 y 0 eV. Una celda solar con el CBO optimizado presentó valores de eficiencia de conversión energética de aproximadamente 2.1 %. Hegde et al. [79], sintetizaron películas delgadas policristalinas de SnS mediante una técnica de evaporación térmica con una resistividad eléctrica de aproximadamente $32.5 \Omega \text{ cm}$ y un *band gap* directo de 1.33 eV. La concentración y la movilidad de los portadores de carga fueron calculadas mediante mediciones de efecto *Hall* y se encontraron en $6.24 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y $30.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, respectivamente. Este grupo reporta la fabricación de celdas solares a heterojunturas utilizando la configuración de superestrato utilizando películas de SnS térmicamente evaporadas como capa absorbente y CdS:In como capa ventana. El mejor dispositivo mostró una eficiencia de conversión energética de apenas el 0.4 % con un FF de 33.5 %. Una eficiencia de 2.04 %, certificada por el NREL (*National Renewable Energy Laboratory*), se alcanzó para celdas solares a películas delgadas basadas en SnS mediante la variación de la razón de composición oxígeno-azufre en el compuesto Zn(O,S) por Prasert Sinsermsuksakuet al. [99]. Sus estudios muestran que mediante incrementos en el contenido de azufre en el compuesto se ve mejorado el CBO entre el compuesto (Zn(O,S)) y el SnS hacia un valor óptimo (ligeramente positivo). La celda solar record: SnS/Zn(O,S) con una razón composicional $\left(\frac{S}{Zn}\right) = 0.37$, muestra una corriente a corto circuito (J_{sc}), un voltaje a circuito abierto (V_{oc}) y un factor de llenado (FF) de 19.4 mA/cm^2 , 0.244 V y 42.97% , respectivamente. Wangperawong et al. fabricaron una celda solar bifacial con estructura: vidrio/FTO/SnS/CdS/ZnO/ITO obteniendo una eficiencia de conversión frontal de 1.2 % y una trasera de 0.2 % [152]. Por tanto, dos opciones se proponen en el presente trabajo para incrementar la colección de portadores de carga: 1) Mejorar la longitud de difusión de los portadores de carga minoritarios en el “*bulk*” o volumen del SnS mediante el incremento en la movilidad de los portadores de carga minoritarios, y/o el tiempo de vida de los portadores y 2) Utilizar capas más delgadas de SnS con el fin de reducir la distancia de colección necesaria de portadores. Para este segundo punto, pueden llegar a ser de utilidad técnicas de atrapamiento de luz para así asegurar la absorción de luz adecuada. Además, la nano-estructuración de la unión PN puede reducir también la distancia de colección de carga requerida [137]. Para el año 2014 Sinsermsuksakul et al. [70], examinaron sistemáticamente las causas detrás del rendimiento insuficiente respecto al teórico mostrado por estructuras fotovoltaicas basadas en SnS. En este trabajo, los autores demuestran una secuencia lógica de 5 modificaciones en el proceso de síntesis que les permitió duplicar la eficiencia de conversión energética record del 2.04 % [99] al 4.36 % [70], certificada por el NREL.

Primero, realizan el tratamiento en H_2S con el objetivo de incrementar la movilidad de los portadores de carga y agrandar el tamaño de los granos, reduciendo así el número de fronteras de grano y por ende, las pérdidas por recombinación en éstas.

En segunda instancia, el contenido de azufre de la capa buffer ($Zn(O,S)$) se redujo para lograr un mínimo en la banda de conducción y tener un valor óptimo en la alineación de las bandas (CBO) con las películas de SnS tratadas térmicamente. Tercero, las películas de $Zn(O,S)$ al sufrir una reducción en el contenido de azufre, presentan altos valores de conductividad como para la conformación de uniones p-n rectificantes. Entonces, mediante un dopaje con nitrógeno a la capa buffer enriquecida en oxígeno ($Zn(O,S)$) se logra reducir la concentración de portadores de carga creando trampas los electrones libres y así se logra restaurar la calidad rectificante de la unión (diodo). Cuarto, mediante la oxidación de la superficie de SnS a SnO_2 se logra la pasivación de la interface SnS/ $Zn(O,S):N$, suprimiendo de esta manera los centros de recombinación cercanos a la heterounión. Por último y quinto paso, el dispositivo se logró optimizar depositando mono-capas controladas de SnO_2 en la interface SnS/ $Zn(O,S):N$ mediante la técnica de ALD. La reducción en la recombinación provocó como resultado en un incremento voltaje de la celda, mejorando así la eficiencia de conversión energética de ésta. La figura I.14 muestra un diagrama esquemático de esta configuración.

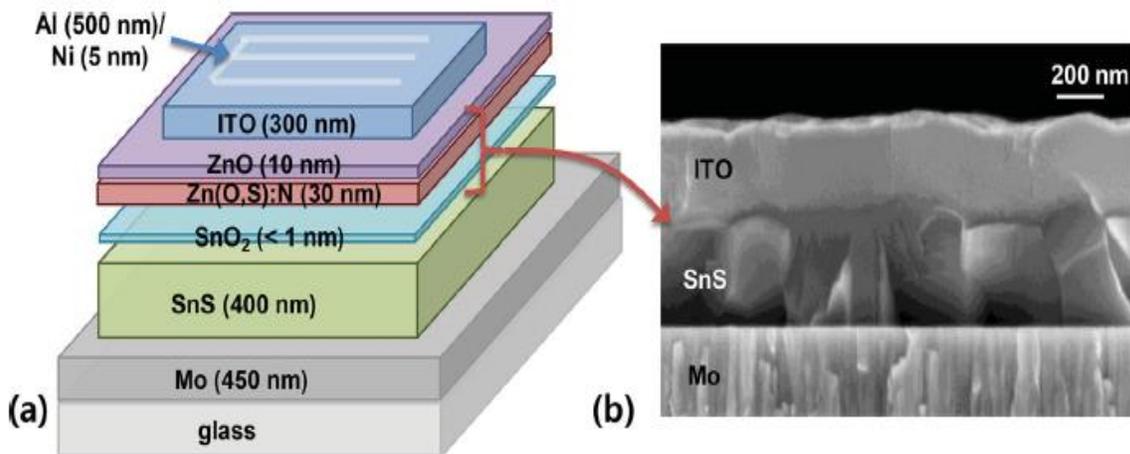


Figura I.14.- a) Diagrama esquemático de la celda solar record de SnS y b) Imagen transversal de SEM de la celda [70].

De esta manera se tiene que las celdas solares se encuentran apenas en una quinta parte de su potencial de conversión energética teórico. Algunos de los parámetros de las celdas solares a película delgada basadas en el SnS como capa absorbente, al igual que algunas de los dispositivos a heteroestructura se muestran en la tabla I.4.

Tabla I.4.- Propiedades fotovoltaicas de celdas solares a nivel laboratorio (1 pulgada cuadrada) de SnS a película delgada.

Heteroestructura / Celda Solar	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/ cm ²)	FF (%)	η (%)	R _S (kΩ· cm ²)	R _{SH} (kΩ· cm ²)	n	J ₀ (× 10 ⁻⁷) (mA/ cm ²)	Año	Referencia
p-SnS/Fe ³⁺	320	0.65	65	0.54	...	2.5	2001	[153]
SnS/CdS	260	9.6	53	1.3	0.023	2006	[68]
SnS/CdS	274	0.31	40	0.08	0.505	2.14	1.83	...	2008	[84]
ZnO/SnS	120	0.04	33	0.003	5.57	1.64	1.28	1.0	2009	[154]
SnS(OR)/SnS(ZB)/CdS/	370	1.23	44	0.2	0.5	18	...	5	2009	[155]
SnS/TiO ₂	471	0.3	71	0.1	0.27	0.034	2010	[156]
SnS/CdS	183	2.7	34	0.17	2011	[157]
p-SnS/n-SnS/	280	9.1	29.9	0.74	2012	[158]
Mo/SnS(CVD)/CdS/ ZnO	132	3.63	29	0.5	0.04	0.35	4	0.2	2012	[76]
Zn _{0.83} Mg _{0.17} O/SnS/	270	12.1	64	2.1	2013	[151]
CdS/SnS	208	17.9	38	1.6	0.005	0.031	2013	[159]
SnS/In:CdS	302	3.98	33.5	0.4	0.169	0.503	2013	[79]
SnS/Zn(O,S)	220	16.8	47.7	1.8	2013	[99]
	244	19.42	43	2.04		
TCO/CdS(0.31μm)/ SnS(1.81μm)/C/Ag/	270	6	44	0.7	2014	[150]
Mo/SnS/Zn(O,S)/ZnO/ ITO	261	24.9	44.4	2.9	2014	[151]
Vidrio/FTO/ SnS/CdS/ ZnO/ITO	200	15	40	2014	[152]
	140	1.3	34		
Mo/SnS/SnO₂/ Zn(O,S):N/ ZnO/ITO	372	20	58	4.36	2014	[70]

A pesar de que el SnS promete ser un potencial material absorbente (absorbedor) en celdas solares de segunda generación a películas delgadas, las eficiencias aún son considerablemente menores [160] que las de sus análogos (CZTS, CZTSSe, CIGS, CdTe, etc) [1, 161-163].

Para incrementar la eficiencia es necesario concentrarse en los aspectos críticos que limitan a ésta. De manera general, los siguientes factores se consideran importantes para el mejoramiento del rendimiento de esta celda:

- Alineamiento de bandas y densidad de defectos (estados) en la interface SnS/*buffer*.
- Defectos de volumen del SnS y formación de fases secundarias (SnS₂, Sn₂S₃, Sn₃S₄).

- Cortos tiempos de vida de portadores minoritarios y longitudes de difusión.
- Contacto trasero y configuración de la celda.

A continuación se analizan y puntualizan estos aspectos por separado.

I.9.1 Alineamiento de bandas y densidad de defectos (estados) en la interface SnS/*buffer*

Uno de los problemas más importantes en las celdas solares de SnS resultan ser los bajos valores a circuito abierto (V_{oc}) que se encuentran presentes en las heteroestructuras. De hecho, para las celdas con mayor eficiencia de conversión energética reportada hasta hoy (4.36 %), se registró un valor de V_{oc} de apenas 372 mV, mediante el uso de una capa *buffer* de Zn(O,S) (celda discutida anteriormente) [70]. El alineamiento o ajuste de bandas de la interface SnS/*buffer* suele ser comúnmente asumido como el mayor obstáculo a superar para poder producir altos valores de voltaje a circuito abierto. Encontrar la capa *buffer* adecuada para celdas de SnS puede llegar a ser uno de los mayores retos para la mejora de éstas. En aras de sobrepasar dicho problema, algunos trabajos se han enfocado en encontrar un mejor candidato a formar parte de la celda como capa *buffer*. Experimentalmente se han propuesto, caracterizado y analizado, algunos materiales *buffer* para la juntura con SnS, entre estos figuran: CdS [164, 165], SnO₂ [164], ZnMgO [166], y Zn(O,S) [167]. De ellos, el Zn(O,S) es el material que ha mostrado un mejor alineamiento de bandas con el SnS. En particular para razones composicionales de $\frac{S}{Zn} < 0.5$, esta capa *buffer* ha presentado un alineamiento ligeramente positivo en el desacople de las bandas de conducción (*CBO*: *Conduction Band Offset*). Desde el punto de vista teórico, pequeños valores de *CBO* (en el rango de 0 – 0.4 eV) resultan ser los alineamientos de banda óptimos [168, 169]. Fuera de este rango, los valores negativos de *CBO* incrementan la recombinación interfacial, mientras que grandes valores positivos de *CBO* forman una barrera que reduce la colección de la fotocorriente. A pesar de que el alineamiento de bandas con el Zn(O,S) ha sido el mejor, no se ven mejoras significativas en la eficiencia de la celda. Por lo tanto, los bajos valores de V_{oc} se pudiesen relacionar a otros aspectos, tales como defectos en la interface SnS/*buffer*, defectos volumétricos (*bulk*), etc. Si existiera un desacople reticular significativo entre los dos elementos constituyentes del compuesto binario, una gran cantidad de defectos interfaciales pudiesen caracterizar la reducción en el V_{oc} .

Resulta que hasta ahora no existen reportes sobre los defectos interfaciales en junturas tipo SnS/*buffer* y sus efectos en el rendimiento de la celda solar. Dicho estudio, pudiese clarificar las pérdidas en el valor de V_{oc} .

I.9.2 Defectos volumétricos (“*bulk defects*”) en el SnS y formación de fases secundarias

Los bajos rendimientos en las celdas de SnS pueden ser asimismo adjudicados a la pobre calidad de la película sintetizada, i.e., películas policristalinas en presencia de fases secundarias. Por otro lado, para este material se han reportado factores de idealidad del diodo (n) en el rango (1.83 – 1.92) [68], lo cual indica una sustancial recombinación en la región de carga espacial.

La colección de corriente de corto circuito (I_{sc}) en dispositivos de SnS se puede equiparar a la obtenida para dispositivos de kesterita (CZTS) [1]. Donde además, los dispositivos fotovoltaicos de kesterita presentan elevados valores para ($n \sim 2$), donde los altos valores de n resultan ser consistentes con las pérdidas debidas a la recombinación en fronteras de grano. Estas pérdidas se encuentran principalmente relacionadas con defectos interfaciales y/o la existencia de estados (defectos) volumétricos, donde estos últimos dependen mayoritariamente de la técnica o ruta de síntesis del material. Por lo tanto, mejorías en la calidad cristalina del material se verán reflejadas, como es de esperarse, en mejores rendimientos de las celdas solares.

Por otro lado, al menos dos de las posibles fases secundarias de los calcogenuros estañosos (SnS_2 y Sn_2S_3) son detectadas como trazas en depósitos de este material. En compuestos tales como la kesterita [1, 161-163, 170], se han observado mejoras en la calidad cristalina, así como la desaparición de fases secundarias, mediante técnicas como *Atomic Layer Deposition (ALD)*, *Chemical Vapour Deposition (CVD)*. Pero aún y con la mejora de la perfección y calidad cristalina y obteniendo la fase pura del compuesto [71,170], en el dispositivo no se observó una mejora sustancial en la eficiencia. Como resultado, el progreso en el desarrollo de celdas solares de SnS debería recaer en el entendimiento de los defectos que propician bajos valores de V_{oc} , así como la naturaleza de los defectos cerca de la heterounión $SnS/buffer$. Para dilucidar la influencia tanto de los defectos en la interface como en el volumen (*bulk*) y sus respectivos impactos en el valor del V_{oc} , es necesario realizar más estudios.

I.9.3 Cortos tiempos de vida de portadores minoritarios y longitud de difusión

El compuesto SnS se caracteriza por poseer longitudes de difusión cortas para los portadores minoritarios (0.18 - 0.23) μm [171]. Esto implica bajos tiempos de vida y bajos valores de movilidad para dichos portadores. A su vez, bajos valores de longitud de difusión determinan bajos valores para el V_{oc} . Mediante el perfeccionamiento de las propiedades y características morfológicas y de la calidad cristalina de las películas, se garantizará un mejoramiento en los parámetros correspondientes al transporte de carga.

I.9.4 Contacto trasero y configuración de la celda

La mayoría de las celdas solares de SnS han sido producidas hasta hoy adoptando la arquitectura configuracional desarrollada para celdas de CIGS (tipo estrato), en donde el material absorbente es depositado sobre sustrato de vidrio recubierto por Mo (Figuras I.14 y I.15). No obstante, este material puede propiciar la formación de fases secundarias del compuesto SnS en conjunción con el contacto trasero, tales como MoS_2 , fases que pueden comportarse a su vez como un contacto trasero de bloqueo (*blocking back contact*). Esto pudiese explicar entonces la compleja dependencia de la temperatura observada para contactos óhmicos en el SnS [172]. Por tanto, la búsqueda de contactos traseros para el SnS resulta ser también uno de los problemas abiertos para la optimización de este semiconductor como material absorbente en celdas solares de segunda generación a películas delgadas. La opción de fabricar los dispositivos en la estructura de superestrato (Fig. I.15), i.e., el depósito de la capa *buffer* sobre el TCO, seguido del depósito de la capa absorbente, pudiese llegar a favorecer las propiedades de la celda solar, especialmente cuando los métodos de depósito del material absorbente (SnS) implican altos valores de rugosidad en la superficie del material, como por ejemplo suele ocurrir con rocío pirolítico. De esta manera, mediante la realización de la celda en esta configuración, la rugosidad del material debiese tener un menor impacto en las propiedades de las celdas solares.

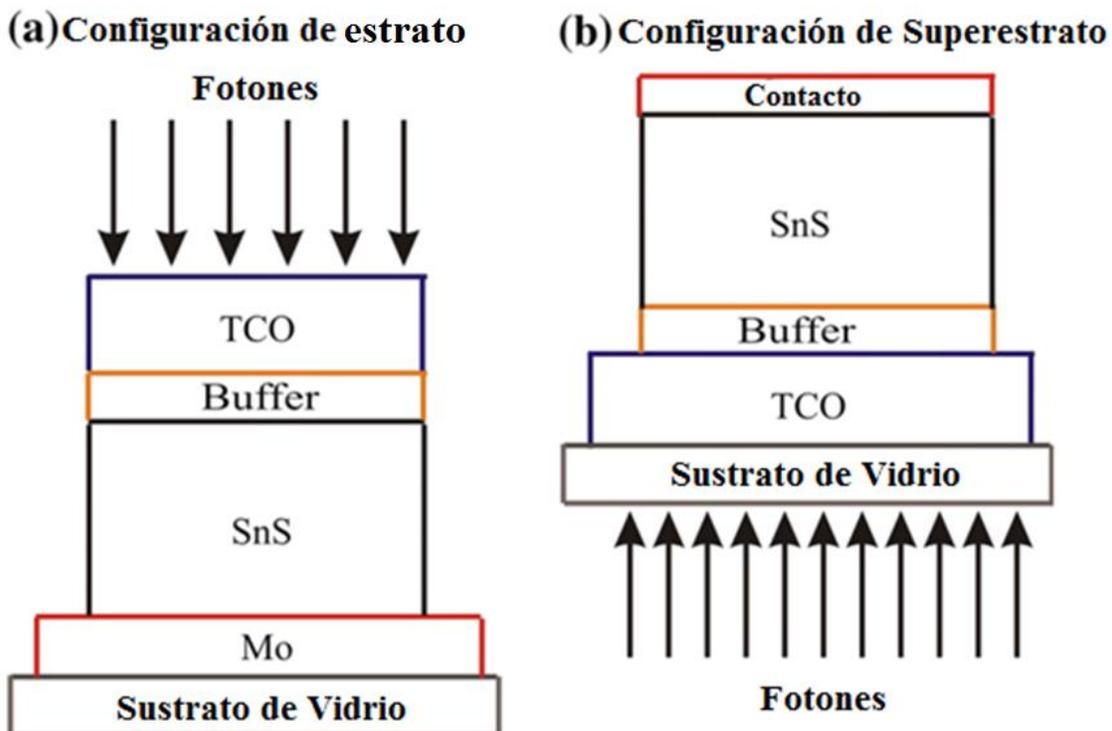


Figura I.15.- Configuraciones principales para celdas solares basadas en SnS: a) Estructura tipo estrato y b) Estructura tipo superestrato.

Por último, pero no menos importante, es relevante mencionar que en dispositivos fotovoltaicos conformados por compuestos tales como el telurio de cadmio (CdTe) y kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$), se han encontrado que el comportamiento de la celda se ajusta más a estructuras tipo MIS: Metal-Aislante-Semiconductor (*Metal-Insulator-Semiconductor*) que a la estructura PN convencional [173-175]. Este comportamiento es debido básicamente a la capa *buffer*, la cual puede ser considerada como un aislante posicionado entre en TCO (el cual se comporta como el metal) y el semiconductor tipo p. Como resultado a este comportamiento presentado, se observa un mejoramiento en los valores de V_{oc} cuando el CdS es dopado con cobre (CdS:Cu), lo cual implica un incremento en el valor de la resistividad de la capa *buffer*; o bien dicho de otra manera, mejores eficiencias de conversión energética se obtuvieron para capas *buffer* más delgadas y resistivas. En el supuesto de que las celdas solares de SnS funcionasen como una estructura MIS, se observaría un mejoramiento del V_{oc} mediante el incremento de la resistividad en el *buffer*. Evaluar la posibilidad de considerar estructuras tipo MIS puede ser de gran utilidad para mejorar el comportamiento de estos dispositivos.

En resumen, además de la obtención de materiales de altas calidades cristalinas y absorber la mayor cantidad de luz en una celda (SnS, según el caso que aquí compete), se debe también optimizar en estas celdas las interfaces de contacto, tanto en el contacto trasero como en el delantero con el fin de minimizar la recombinación, pérdidas resistivas y absorciones parásitas en la celda. Mientras que la capa *buffer* en esta celda record, Zn(O,S), pareciese ser la adecuada para dar cumplimiento a algunas de las necesidades antes mencionadas para el material absorbente, no cabe duda de que el desarrollo de estos materiales necesita mayores valores de *band gap* y las mejoras en la transmisión de luz requerirán de materiales *buffer* similares a los desarrollados para dispositivos de CIGS. Adicionalmente, para minimizar la recombinación es necesaria tanto la determinación y optimización del desacople de bandas en la interface tanto, como la evaluación del papel que juegan la concentración de efectos de interface, la inter-difusión y la estabilidad.

Referencias

- [1] O. Vigil-Galán, M. Courel, J. A. Andrade-Arvizu, Y. Sánchez, M. Espíndola-Rodríguez, E. Saucedo, D. Seuret-Jiménez, M. Titsworth, [J. Mater. Sci. Mater. Electron. 26\(8\), 5562-5573 \(2015\)](#).
- [2] D. Ginley, M. A. Green, R. Collins. "Solar Energy Conversion Towards 1 Terawatt". MRS Bulletin. International Energy Agency: "Energy Technology Perspectives 2008 - Scenarios & Strategies to 2050". 33, 355-372 (2008).
- [3] A. Tanaka, M. Hirata, M. Shiratani, K. Koga, Y. Kiyohara, [J. Occup. Health 54\(3\), 187-95 \(2012\)](#).
- [4] T. Sorahan, N. A. Esmen, [Occupat. Environ. Med. 61, 108-116 \(2004\)](#).
- [5] T. Sorahan, [Occupat. Med. \(Lond\) 59\(4\), 264-266 \(2009\)](#).
- [6] T. Nawrot, M. Plusquin, J. Hogervorst, H. A. Roels, H. Celis, L. Thijs, J. Vangronsveld, E. Van Hecke, J. A. Staessen, [The Lancet Oncology 7\(2\), 119-126 \(2006\)](#).
- [7] T. Markvart, L. Castañer, Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamental and Applications. Elsevier, Oxford, 565-585 (2003).
- [8] R. H. Bube, Photovoltaic Materials, Series on Properties of Semiconductor Materials Vol. 1 Imperial College Press, London (1998).
- [9] Jacob Antonio Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil-Galan, [J Mater Sci: Mater Electron 26\(7\), 4541-4556 \(2015\)](#).
- [10] R. Herzenberg, Kolbeckin, Sn_2S_3 , ein neues Zinnmineral. Centralblatt für Mineralogie A, 345-355 (1932).
- [11] W. Albers, C. Haas, H. J. Vink, J. D. Wasscher, [J. Appl. Phys. 32\(10\), 2220-2225 \(1961\)](#).
- [12] S. Kissin, D. Owens, [Can. Mineral. 17\(1\), 125-135 \(1979\)](#).
- [13] H. Dittrich, A. Bieniok, U. Brendel, M. Grodzicki, D. Topa, [Thin Solid Films 515\(15\), 5745-5750 \(2007\)](#).
- [14] M. Rodot, M. Barbé, J. Dixmier, [Rev. Phys. Appl. \(Paris\) 12, 1223-1235 \(1977\)](#).
- [15] N. Koteeswara Reddy, M. Devika, E. S. R. Gopal, [Crit. Rev. Solid State 40\(6\), 0:1-40 \(2015\)](#).
- [16] M. M. Bletskan, D. I. Bletskan, [J. Optoelectron. Adv. M. 16\(5-6\), 659-664 \(2014\)](#).
- [17] T. Jiang, G. Ozin, [J. Mater. Chem., J. Mater. Chem. 8, 1099-1108 \(1998\)](#).
- [18] Y. Sánchez, M. Neuschitzer, M. Dimitrievska, M. Espíndola-Rodríguez, J. López-García, V. Izquierdo-Roca, O. Vigil-Galán, E. Saucedo. "High V_{OC} $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{CdS}:\text{Cu}$ based solar cell: Evidences of a metal-insulator-semiconductor (MIS) type hetero-junction". Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), IEEE 40th, 0417-0420 (2014).
- [19] J. J. Loferski, [J. Appl. Phys 27\(7\), 777-784 \(1956\)](#).

- [20] M. Khadraoui, N. Benramdane, C. Mathieu, A. Bouzidi, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, R. Desfeux, [Solid State Commun., 150\(5-6\), 297-300 \(2010\)](#).
- [21] M. Devika, K. Reddy, N. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, E. Gopal, K. Gunasekhar, [J. Appl. Phys 100\(2\), 023518 \(2006\)](#).
- [22] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, O. Omoto, [Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 35\(11\), 325-331 \(1994\)](#).
- [23] N. Sato, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki. "Characterization of Electrical Properties of SnS Thin Films Prepared by the Electrochemical Deposition Method", in: Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, Volume A, 38 (2003).
- [24] K. Kourtakis, J. DiCarlo, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, [J. Solid State Chem. 76\(1\), 186-191 \(1988\)](#).
- [25] T. Shibata, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi, [J. Mater. Sci. 26\(18\) 5107-5112 \(1991\)](#).
- [26] H. Ben Haj Salah, H. Bouzouita, B. Rezig, [Thin Solid Films 480-481, 439-442 \(2005\)](#).
- [27] M. Sharon, K. Basavaswaran, [Sol. Cells 25\(2\), 97-107 \(1988\)](#).
- [28] R. W. G. Wyckoff, Second edition. Interscience Publishers, New York, New York database code amcsd. Crystal Structures 1, 85-237 (1963).
- [29] T. H. Sajeesh. "Spray Pyrolysed Tin Chalcogenide Thin Films: Optimization of optoelectronic properties of SnS for possible photovoltaic application as an absorber layer". Tesis doctoral, Cochin University of Science and Technology, Kerala, India (2013).
- [30] W. Tremel, R. Hoffmann, [Inorg. Chem. 26\(1\), 118-127 \(1987\)](#).
- [31] H. Wiedemeier, H. Georg von Schnering, [Z. Kristallogr 148\(3-4\), 295-303 \(1978\)](#).
- [32] O. Madelung, Springer Semiconductors: Data handbook, 3rd ed. (1981-1989).
- [33] M. Calixto-Rodríguez, H. Martínez, A. Sánchez-Juárez, J. Campos-Álvarez, A. Tiburcio-Silver, M. E. Calixto, [Thin Solid Films 517\(7\), 2497-2499 \(2009\)](#).
- [34] S. Lopez, A. Ortiz, [Semicond. Sci. Technol. 9, 2130-2133 \(1994\)](#).
- [35] D. Avellaneda, M. Nair, P. Nair, [J. Electrochem. Soc. 155\(7\), D517-D525 \(2008\)](#).
- [36] S. Chowdhury. "Synthesis and characterization of SnS thin films using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method and fabrication of CdS/SnS heterostructured devices". Tesis de maestría, School of Energy Studies, Jadavpur University (2010).
- [37] M. Devika, N. Reddy, K. Ramesh, K. Gunasekhar, E. Gopal, K. Reddy, [Semicond. Sci. Technol. 21\(8\), 1125-1131 \(2006\)](#).
- [38] A. Shama, H. Zeyada, [Opt. Mater. 24\(3\), 555-561 \(2003\)](#).
- [39] M. M. El-Nahass, H. M. Zeyada, M. S. Aziz, N. A. El-Ghamaz, [Opt. Mater. 20\(3\), 159-170 \(2002\)](#).

- [40] P. Hankare, A. Jadhav, P. Chate, K. Rathod, P. Chavan, S. Ingole, [J. Alloys Compd. 463\(1\), 581-584 \(2008\).](#)
- [41] E. Turan, M. Kul, A. Aybek, M. Zor, [J. Phys. D: Appl. Phys. 42\(24\), 245408 \(2009\).](#)
- [42] A. Akkari, C. Guasch, N. Kamoun-Turki, [J. Alloys Compd. 490\(1-2\), 180-183 \(2010\).](#)
- [43] E. Guneri, F. Gode, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, C. Gumus, [Chalcogenide Lett. 7\(12\), 685-694 \(2010\).](#)
- [44] E. Guneri, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, F. Gode, C. Gumus, [Appl. Surf. Sci. 257\(4\), 1189-1195 \(2010\).](#)
- [45] A. Kassim, H. Min, A. Shariff, M. Haron, Res. J. Chem. Environ. 15(3), 45-48 (2011).
- [46] M. Jayalakshmi, M. Rao, B. Choudary, [Electrochem. Commun. 6\(11\), 1119-1122 \(2004\).](#)
- [47] N. Sato, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 85\(2\), 153-165 \(2005\).](#)
- [48] Tin sulfide (SnS) Debye temperature, heat capacity, density, melting point. Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds. Landolt-Börnstein- Group III Condensed Matter 41C, 1-2 (1998).
- [49] W. Shockley, H. J. Queisser, [J. Appl. Phys. 32\(3\), 510-519 \(1961\).](#)
- [50] J. Vidal, S. Lany, M. d'Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, J. Tate, [Appl. Phys. Lett. 100\(3\), 032104 \(2012\).](#)
- [51] G. Tritsarlis, B. Malone, E. Kaxiras, [J. Appl. Phys. 113\(23\), 233507 \(2013\).](#)
- [52] W. Hofmann, Z. Kristallogr. 92, 161-185 (1935).
- [53] N. K. Reddy, M. Devika, M. Prashantha, K. Ramesh, K. R. Gunasekhar, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 60(1):10102, 1-6 (2012).
- [54] M. Gashimzade, E. Guseinov, [Inorg. Mater. 35\(4\), 328-330 \(1999\).](#)
- [55] M. Gashimzade, E. Guseinov, Inorg. Mater. 32, 955 (1996).
- [56] A. R. H. F. Ettema, R. A. de Groot, C. Haas, T. S. Turner, [Phys. Rev. B 46\(12\), 7363 \(1992\).](#)
- [57] International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, Space group 63, 300-301.
- [58] International Tables for Crystallography (2006). Vol. A, Space group 62, 298-299.
- [59] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Statistical Physics, Pergamon Press, Oxford 444, (1959).
- [60] T. Chattopadhyay, J. Pannetier, H. Vonscherner, [J. Phys. Chem. Solids 47, 879-885 \(1986\).](#)
- [61] L. Ehm, K. Knorr, P. Dera, A. Krimmel, P. Bouvier, M. Mezouar, [J. Phys. Condens. Matt. 16, 3545-3554 \(2004\).](#)
- [62] G. Kalpana, B. Palanivel, M. Rajagopalan, [Phys. Rev. B 50, 12318 \(1994\).](#)
- [63] C. Mei-Liu, C. Xu, M. Yi-Duan, [Z. Naturforsch. A 70\(11\), 949-960 \(2015\).](#)
- [64] G. Valiukonis, D. Guseinova, G. Krivaite, A. Sileika, [Phys. Stat. Sol. B 135, 299-307 \(1986\).](#)

- [65] M. Rajagopalan, G. Kalpana, V. Priyamvatha, [Bull. Mater. Sci. 29\(1\), 28-29 \(2008\)](#).
- [66] K. Reddy, P. Reddy, [Mater. Lett. 56\(1-2\), 108-111 \(2002\)](#).
- [67] M. Leach, K. Reddy, M. Reddy, J. Tan, D. Jang, R. Miles, [Energy Procedia 15, 371-378 \(2012\)](#).
- [68] K. Reddy, N. Reddy, R. Miles, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 90\(18-19\), 3041-3046 \(2006\)](#).
- [69] G. Gordillo, M. Botero, J. Oyola, [Microelectron. J. 39\(11\), 1351-353 \(2008\)](#).
- [70] P. Sinsersuksakul, L. Sun, S. Lee, H. Park, S. Kim, C. Yang, R. Gordon, [Adv. Energy Mater. 4\(15\), 96 \(2014\)](#).
- [71] P. Sinsersuksakul, J. Heo, W. Noh, A. Hock, R. Gordon, [Adv. Energy Mater. 1\(6\), 1116-1125 \(2011\)](#).
- [72] N. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, K. Reddy, K. Gunasekhar, E. Gopal, [Appl. Phys. A 83\(1\), 133-138 \(2006\)](#).
- [73] H. Yanuar, F. Guastavino, C. Llinares, K. Djessas, G. Masse, [J. Mater. Sci. Lett. 19\(23\), 2135-2137 \(2000\)](#).
- [74] H. Yanuar, G. Moussa, F. Guastavino, C. Llinares, IEEE, 0-7803-7117-8, (2001).
- [75] X. Ping-Zhan, C. Wu-Shi, X. Jie-Shen, M. Yao, Y. Ru-Zhang, [Adv. Mater. Res. 590, 148-152 \(2012\)](#).
- [76] S. Bashkirov, V. Gremenok, V. Ivanov, V. Lazenka, K. Bentec, [Thin Solid Films 520\(17\), 5807-5810 \(2012\)](#).
- [77] V. Gremenok, V. Ivanov, H. Izadneshan, V. Lazenka, A. Bakouie, [Nanosystems: Phys. Chem. Math. 5\(6\), 789-795 \(2014\)](#).
- [78] W. Wang, K. Leung, W. Fong, S. Wang, Y. Hui, S. Lau, Z. Chen, L. Shi, C. Cao, C. Surya, [J. Appl. Phys. 111\(9\), 093520 \(2012\)](#).
- [79] S. Hegde, A. Kunjomana, M. Prashantha, C. Kumar, K. Ramesh, [Thin Solid Films 545, 543-547 \(2013\)](#).
- [80] O. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, R. Miles, [Thin Solid Films 517\(7\), 2485-2488 \(2009\)](#).
- [81] R. Miles, O. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, [Thin Solid Films 517\(17\), 4702-4705 \(2009\)](#).
- [82] B. Ghosh, R. Bhattacharje, P. Banerjee, S. Das, [Appl. Surf. Sci. 257\(8\), 3670-3676 \(2011\)](#).
- [83] P. Nair, M. Nair, [J. Phys. D: Appl. Phys. 24\(1\), 83-87 \(1991\)](#).
- [84] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, [Sol. Energ. Mat. Sol. Cells 92\(9\), 1099-1104 \(2008\)](#).
- [85] N. Revathi, S. Bereznev, J. Iljina, M. Safonova, E. Mellikov, O. Volobujeva, [J. Mater. Sci: Mater. Electron. 24\(12\), 4739-4744 \(2013\)](#).
- [86] B. Subramanian, C. Sanjeeveiraja, M. Jayachandran, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 79\(1\), 57-65 \(2003\)](#).

- [87] P. Pramanik, P. Basu, S. Biswas, [Thin Solid Films 150\(2-3\), 269-276 \(1987\)](#).
- [88] M. Ristov, G. Sinadinovski, I. Grozdanov, M. Mitreski, [Thin Solid Films 173\(1\), 53-58 \(1989\)](#).
- [89] R. Engelken, S. Ali, L. Chang, C. Brinkley, K. Turner, C. Hester, [Mat. Lett. 10\(6\), 264-274 \(1990\)](#).
- [90] C. Lokhande, [Mat. Chem. Phys. 27\(1\), 1-43 \(1991\)](#).
- [91] M. Nair, P. Nair, [Semicond. Sci. Technol. 6\(2\), 132-134 \(1991\)](#).
- [92] P. Nair, M. Nair, V. García, O. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M. Rincón, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 52\(3-4\), 313-344 \(1998\)](#).
- [93] A. Tanuševski, [Semicond. Sci. Technol. 18\(6\), 501 \(2003\)](#).
- [94] L. Tian-Min, H. Yong-Hong, L. Hong-Sheng, L. Liu-Chen, X. Feng, L. Shou-Zhi, [Journal of Synthetic Crystals 34, 484-486 \(2005\)](#).
- [95] D. Avellaneda, G. Delgado, M. Nair, P. Nair, [Thin Solid Films 515\(15\), 5771-5776 \(2007\)](#).
- [96] A. Akkari, N. Ben, N. Kamoun, Fundamental and Applied Spectroscopy, in: AIP Conference Proceedings 935, 37-42 (2007).
- [97] M. Safonova, P. Nair, E. Mellikov, A. Garcia, K. Kerm, N. Revathi, T. Romann, V. Mikli, O. Volobujeva, [J. Mater. Sci: Mater. Electron. 25\(7\), 3160-3165 \(2014\)](#).
- [98] C. Gao, H. Shen, L. Sun, [Appl. Surf. Sci. 257\(15\), 6750-6755 \(2011\)](#).
- [99] P. Sinsersuksakul, K. Hartman, S. Kim, J. Heo, L. Sun, H. Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi, R. Gordon, [Appl. Phys. Lett. 102\(5\), 053901 \(2013\)](#).
- [100] L. Price, I. Parkin, T. Hillbert, K. Molloy, [Chem. Vapor. Depos. 4\(6\), 222-225 \(1998\)](#).
- [101] G. Barone, T. Hibbert, M. Mahon, K. Molly, L. Price, I. Parkin, A. Hardy, M. Field, [J. Mater. Chem. 11\(1\), 464-468 \(2001\)](#).
- [102] A. Juarez, A. Ortiz, [Semicond. Sci. Technol. 17\(9\), 931-937 \(2002\)](#).
- [103] L. Price, I. Parkin, A. Hardy, R. Clark, [Chem. Mater. 11\(7\), 1792-1799 \(1999\)](#).
- [104] A. Tanuševski, D. Poelman, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 80\(3\), 297-303 \(2003\)](#).
- [105] K. Mishra, K. Rajeshwar, A. Weiss, M. Murley, R. Engelken, M. Slayton, H. McCloud, [Electrochem. Soc. 136\(7\), 1915-1923 \(1989\)](#).
- [106] S. Jodgudri, U. Mohite, K. Gadave, C. Lokhande, Indian J. Pure Appl. Phys. 32, 772 (1994).
- [107] Z. Zainal, M. Hussein, A. Ghazali, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 40\(4\), 347-357 \(1996\)](#).
- [108] A. Ghazali, Z. Zainal, M. Hussein, A. Kassim, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 55\(3\), 237-249 \(1998\)](#).
- [109] M. Ichimura, K. Takeuchi, Y. Ono, E. Arai, in Proceeding of the European Materials Research Society Spring Meeting, Strasbourg, Symposium O-PS/22 (1999).

- [110] M. Ichimura, K. Takeuchi, Y. Ono, E. Arai, [Thin Solid Films 361-362, 98-101 \(2000\)](#).
- [111] M. Ristov, G. Sinadovski, M. Mitreski, M. Ristova, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 69\(1\), 17-24 \(2001\)](#).
- [112] K. Takeuchi, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 75\(3-4\), 427-432 \(2003\)](#).
- [113] L. Khel, S. Khan, M. Zaman, J. Chem. Soc. Pakistan 27, 24-28 (2005).
- [114] Z. Zainal, S. Nagalingam, T. Hua, [J. Mater. Sci. Mater. Electron. 16\(5\), 281-285 \(2005\)](#).
- [115] K. Jain, H. Sharma, K. Sood, Rashmi, S. Lakshmikummar, Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference Florida 468 (2005).
- [116] S. Cheng, Y. Chen, C. Huang, G. Chen, [Thin Solid Films 500\(1-2\), 96-100 \(2006\)](#).
- [117] B. Subramanian, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, M. Chockalingam, Bull. of Electrochem. 14(11), 398-401 (1998).
- [118] Y. Li, J. Tu, H. Wu, Y. Yuan, D. Shi, [Mater. Sci. Eng. B 128\(1-3\), 75-79 \(2006\)](#).
- [119] S. Cheng, Y. Chen, Y. He, G. Chen, [Mater. Lett. 61\(6\), 1408-1412 \(2007\)](#).
- [120] M. Gunasekaran, M. Ichimura, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 91\(9\), 774-778 \(2007\)](#).
- [121] J. Brownson, C. Georges, C. Lévy-Clement, [Chem. Mater. 18\(26\), 6397-6402 \(2006\)](#).
- [122] N. Mathews, [Semicond. Sci. Technol. 25\(10\), 105010 \(2010\)](#).
- [123] R. Mariappan, T. Mahalingam, V. Ponnuswamy, [Opt. Int. J. Light Electron. Opt. 122\(24\), 2216-2219 \(2011\)](#).
- [124] Z. Xu, Y. Chen, [Semicond. Sci. Technol. 27\(3\), 035007 \(2012\)](#).
- [125] B. Ghosh, S. Chowdhury, P. Banerjee, S. Das, [Thin Solid Films 519\(10\), 3368-3372 \(2011\)](#).
- [126] N. Reddy, K. Reddy, [Thin Solid Films 325\(1-2\), 4-6 \(1998\)](#).
- [127] N. Reddy, K. Reddy, G. Fisher, R. Best, P. Dutta, [J. Phys. D: Appl. Phys. 32\(9\), 988-990 \(1999\)](#).
- [128] B. Thangaraju, P. Kaliannan, [J. Phys. D: Appl. Phys. 33\(9\), 1054-1059 \(2000\)](#).
- [129] K. Reddy, P. Reddy, R. Miles, P. Datta, [Opt. Mater. 17\(1-2\), 295-298 \(2001\)](#).
- [130] N. Reddy, K. Reddy, [Physica B 368\(1-4\), 25-31 \(2005\)](#).
- [131] N. Reddy, K. Reddy. [Solid-State Electron. 49\(6\), 902-906 \(2005\)](#).
- [132] N. Reddy, K. Reddy, [Mater. Res. Bull. 41\(2\), 414-422 \(2006\)](#).
- [133] N. Reddy, K. Reddy, [Mater. Chem. Phys. 102\(1\), 13-18 \(2007\)](#).
- [134] M. Devika, N. Reddy, F. Patolsky, K. Ramesh, K. Gunasekhar, [Appl. Phys. Lett. 95\(26\), 261907-261907 \(2009\)](#).
- [135] T. Sajeesh, C. Kartha, C. Sanjeeviraja, Y. Kashiwaba, K. Vijayakumar, [J. Phys. D: Appl. Phys. 43\(44\), 445102-44108 \(2010\)](#).

- [136] T. Sajeesh, A. Warriar, C. Kartha, K. Vijayakumar, [Thin Solid Films 518\(15\), 4370-4374 \(2010\)](#).
- [137] B. Jeyaprakash, R. Kumar, K. Kesavan, A. Amalarani, [J. Am. Sci. 6\(3\), 22-26 \(2010\)](#).
- [138] M. Fadavieslam, N. Shahtahmasebi, M. Bagheri-Mohagheghi, [Phys. Scr. 84\(3\), 035705 \(2011\)](#).
- [139] T. Sajeesh, A. Cheiran, C. Kartha, K. Vijayakumar, [Energy Procedia 15, 325-332 \(2012\)](#).
- [140] T. Sajeesh, K. Jinesh, C. Kartha, K. Vijayakumar, [Phys. Status Solidi A 209\(7\), 1274-1278 \(2012\)](#).
- [141] M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray, [Opt. Mater. 35\(9\), 1693-1699 \(2013\)](#).
- [142] K. Santhosh-Kumar, C. Manoharan, S. Dhanapandian, A. Gowri, [Spectrochim. Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 115, 840-844 \(2013\)](#).
- [143] K. Reddy, P. Reddy, P. Datta, R. Miles, [Thin Solid Films 403-404, 116-119 \(2002\)](#).
- [144] C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero, C. Calderon, G. Gordillo, [Brazilian J. Physics. 36, 3B \(2006\)](#).
- [145] W. Guang-Pu, Z. Zhi-Lin, Z. Wei-Ming, G. Xiang-Hong, C. Wei-Qun, H. Tanamura, M. Yamaguchi, H. Noguchi, T. Nagatomo, O. Omoto, Proceedings of the 1st IEEE World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Honolulu, U.S.A., 365 (1994).
- [146] K. Hartman, J. Johnson, M. Bertoni, D. Recht, M. Aziz, M. Scarpulla, [Thin Solid Films 519\(21\), 7421-7424 \(2011\)](#).
- [147] J. Xu, Y. Yang, Z. Xie, [J. Mater. Sci: Mater. Electron. 25\(7\), 3028-3033 \(2014\)](#).
- [148] A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, [Thin Solid Films 480-481, 452-456 \(2005\)](#).
- [149] C. Sekhar, K. Malay, D. Gupta, [Thin Solid Films 350\(1-2\), 72-78 \(1999\)](#).
- [150] D. Avellaneda, B. Krishnan, T. Das Roy, G. Castillo, S. Shaji, [Appl. Phys. A. 110\(3\), 667-672 \(2013\)](#).
- [151] T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi, N. Takahashi, N. Kato, K. Higuchi, [Appl. Phys. Lett. 102, 193901 \(2013\)](#).
- [152] A. Wangperawong, H. Po-Chun, Y. Yee, S. M. Herron, B. Clemens, Y. Cui, S. Bent, [Appl. Phys. Lett. 105\(17\), 173904 \(2014\)](#).
- [154] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, [Mater. Chem. Phys. 71\(1\), 40-46 \(2001\)](#).
- [155] D. Avellaneda, M. Nair, P. Nair, [Thin Solid Films 517\(7\), 2500-2502 \(2009\)](#).
- [156] Y. Wang, H. Gong, B. Fan, G. Hu, [J. Phys. Chem. C 114\(7\), 3256-3259 \(2010\)](#).
- [157] J. Malaquias, P. Fernandes, P. Salome, A. da Cunha, [Thin Solid Films 519\(21\), 7416-7420 \(2011\)](#).
- [158] G. Yue, Y. Lin, X. Wen, L. Wang, D. Peng, [J. Mater. Chem. 22, 16437-16441 \(2012\)](#).

- [159] A. Schneikart, H. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann, [J. Phys. D: Appl. Phys. 46\(30\), 305109 \(2013\)](#).
- [160] H. Park, R. Heasley, L. Sun, V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, P. Sinsersuksakul, D. Chua, T. Buonassisi, R. Gordon, [Prog. Photovolt: Res. Appl. 23\(7\), 901-908 \(2015\)](#).
- [161] T. K. Todorov, K. B. Reuter, D. B. Mitzi, [Adv. Mater. 22\(20\), E156-E159 \(2010\)](#).
- [162] M. Courel, Jacob A. Andrade-Arvizu, O. Vigil-Galán, [Appl. Phys. Lett. 105, 233501 \(2014\)](#).
- [163] M. Courel, Jacob Antonio Andrade-Arvizu, O. Vigil-Galán, [Solid-State Electron. 111, 243-250 \(2015\)](#).
- [164] M. Sugiyama, K. Reddy, N. Revathi, Y. Shimamoto, Y. Murata, [Thin Solid Films 519\(21\), 7429-7431 \(2011\)](#).
- [165] M. Ichimura, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 93\(3\), 375-378 \(2009\)](#).
- [166] K. Reddy, K. Ramya, G. Sreedevi, T. Shimizu, Y. Murata, M. Sugiyama, [Energy Procedia 10, 172-176 \(2011\)](#).
- [167] L. Sun, R. Haight, P. Sinsersuksakul, S. Kim, H. Park, R. Gordon, [Appl. Phys. Lett. 103, 181904 \(2013\)](#).
- [168] A. Niemegeers, M. Burgelman, A. Devos, [Appl. Phys. Lett. 67\(6\), 843 \(1995\)](#).
- [169] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, M. Kitagawa, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 67\(1-4\), 83-88 \(2001\)](#).
- [170] M. Courel, F. A. Pulgarín-Agudelo, Jacob Antonio Andrade-Arvizu, O. Vigil-Galán, [Sol. Energ. Mater. Sol. Cells 149, 204-212 \(2016\)](#).
- [171] K. Reddy, P. Nwofe, R. Miles, [Electron. Mater. Lett. 9\(3\) 363-366 \(2013\)](#).
- [172] M. Devika, N. Reddy, F. Patolsky, K. Gunasekhar, [J. Appl. Phys. 104, 124503 \(2008\)](#).
- [173] K. Barri, M. Jayabal, H. Zhao, D. Morel, S. Asher, J. Pankow, M. Young, C. Ferekides, Proceedings of 31th IEEE, PVSC, Orlando, Florida, January 3-7 (2005).
- [174] X. Wu, Y. Yan, R. Dhere, Y. Zhang, J. Zhou, C. Perkins, B. To, [Phys. Stat. Solidi C 1\(4\), 1062-1066 \(2004\)](#).
- [175] Y. Sánchez, M. Neuschitzer, M. Dimitrievska, M. Espíndola-Rodríguez, J. López-García, V. Izquierdo-Roca, O. Vigil-Galán, E. Saucedo. "High VOC $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{CdS}:\text{Cu}$ based solar cell: Evidences of a metal-insulator-semiconductor (MIS) type hetero-junction". Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), IEEE 40th, 0417-0420 (2014).

Capítulo II - Técnicas de síntesis y caracterización.

Para la realización del presente trabajo, las películas delgadas de sulfuro estañoso (SnS) fueron sintetizadas por dos rutas (vías): una química y otra física. El método (químico) utilizado fue rocío químico pirolítico neumático (CSP), mientras que la técnica física fue transporte de vapor en espacio cercano (CSVT). Los componentes básicos, así como una esquematización y los principios básicos de funcionamiento de estas dos técnicas son descritos a continuación.

II.2: Técnicas de síntesis:

II.1.1 Técnica de rocío químico pirolítico neumático (CSP) “*Chemical Spray Pyrolysis*”

El método de rocío químico pirolítico (CSP), por sus singlas en inglés de “*Chemical Spray Pyrolysis*”, se basa en el transporte de reaccionantes en fase líquida hasta la superficie de un substrato en forma de niebla o spray, donde ocurre la pirólisis. Ésta es una técnica relativamente simple, rápida y económica para lograr la obtención de películas homogéneas y con una buena adherencia al substrato. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para el depósito de películas delgadas utilizadas en dispositivos optoelectrónicos, tales como: celdas solares, sensores, celdas de combustible, etc. [1]. Esta técnica ofrece un gran número de ventajas en el proceso de depósito, dentro de las más relevantes figuran: la escalabilidad de los procesos, la rentabilidad de la síntesis, facilidad del dopaje con virtualmente cualquier elemento a cualquier proporción, la operación a temperaturas moderadas (100 – 500) °C, la posibilidad del uso de una gran variedad de substratos para la síntesis; así como el control en el espesor, la variación de la composición de la película mediante el control de las especies precursoras y la posibilidad de depósitos estratificados (a multi-capas). Asimismo, el CSP no requiere de “blancos” (*targets*) ni substratos de alta calidad, tampoco de ninguna etapa de vacío, lo cual es una gran ventaja si la técnica se decide escalar a aplicaciones industriales.

Si la forma de producir el rocío es a partir de un nebulizador neumático, el método de producir películas se conoce como rocío pirolítico neumático. Si el rocío se obtiene a partir de un generador ultrasónico, se le llama rocío ultrasónico. El sistema de CSP es esquematizado en la figura II.1.

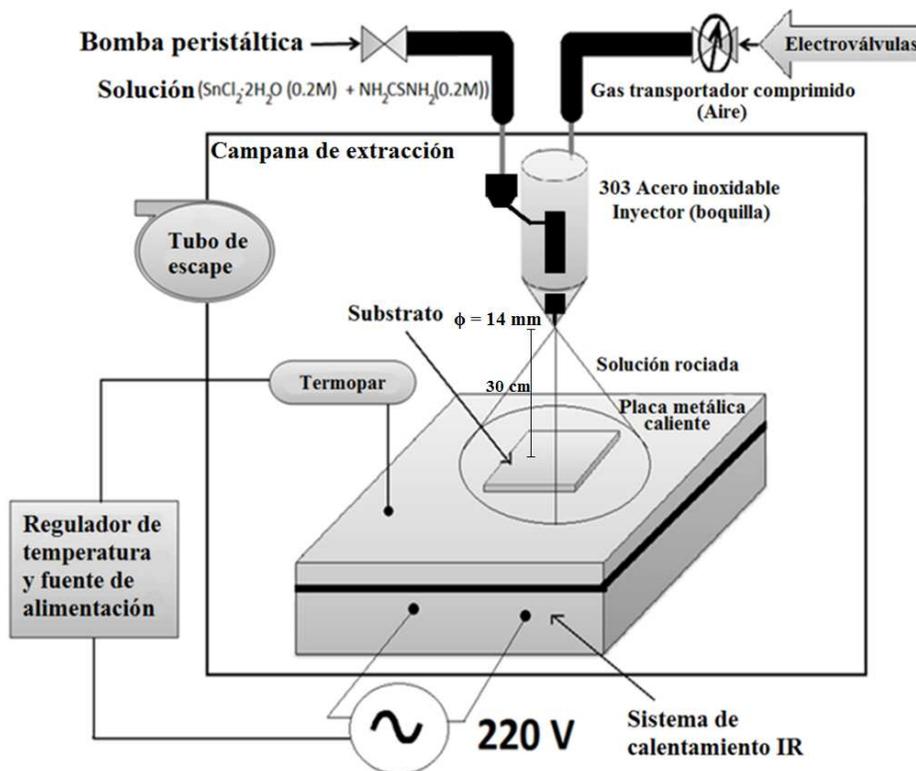


Figura II.1.- Diagrama esquemático de la unidad de rocío pirolítico (rocío químico), se indican el diámetro de la boquilla (ϕ) y las distancias de trabajo.

El proceso consiste en formar un aerosol con una solución que contiene a los átomos constituyentes del compuesto a sintetizar y hacerlo incidir sobre un sustrato caliente (Fig. II.1). Cada gota del aerosol que alcanza el sustrato caliente se descompone formando partículas del producto, mientras los subproductos volátiles y el exceso de solvente se escapan en su fase gaseosa. Por tanto, en el sustrato caliente se produce una reacción pirolítica, la cual produce una película producto de la reacción química. El sustrato suministra la energía para que ocurra la descomposición, síntesis y cristalización de la película. Las propiedades de las películas obtenidas dependen de la concentración de los reaccionantes, el flujo de la solución, la temperatura del sustrato, la atmósfera en que se realiza el proceso, la presión y el tipo del gas transportador, la distancia entre la boquilla y el sustrato y la velocidad de enfriamiento del sustrato después del depósito, así como del proceso de atomización.

El rocío se logra por el arrastre de la disolución precursora mediante un gas transportador que nebuliza las gotas del fluido a través de una boquilla de geometría y dimensiones adecuadas. La técnica de CSP es bastante versátil para la producción de películas delgadas de óxidos simples, óxidos mezclados, calcogenuros binarios de los grupos: I-VI, II-VI, III-VI, IV-VI, VIII-VI, así como otros compuestos tales como el CuInSe_2 , CZTS, CZTSSe, etc. [1].

Entre las desventajas del método se encuentran las siguientes: 1) El choque térmico que sufre la solución al entrar en contacto con el sustrato. Un sustrato sujeto a alta temperatura puede romperse por el impacto frío de la solución e incluso la solución puede evaporarse antes de tocar la superficie. 2) La solución rociada sale de la boquilla y se dispersa formando un cono, lo cual provoca que el espesor de las películas no sea uniforme. Para lograr una película uniforme se requiere de un desplazamiento controlado de la boquilla respecto al sustrato. 3) Las películas presentan una mayor rugosidad respecto a otras técnicas de depósito. 4) Por lo general la temperatura reportada para los depósitos no se corresponde con la temperatura real de síntesis, el flujo de la solución fría que llega al sustrato caliente baja la temperatura de este último de manera considerable, lo cual provoca que la temperatura del sustrato vaya cambiando continuamente.

II.1.1.2 Influencia de los parámetros de síntesis del CSP en las propiedades de las películas obtenidas

Los parámetros que primordialmente influyen en las propiedades de las películas son:

- Solvente y tipo de sales precursoras.
- Temperatura del sustrato.
- Flujo de la solución y presión (velocidad de flujo) del gas transportador.
- Distancia boquilla-(y tipo de) sustrato.
- Tiempo de depósito.
- Velocidad de depósito.

Solvente y tipo de sales precursoras: La estructura y propiedades de las películas sintetizadas pueden ser adaptadas cambiando la composición de la solución precursora. El solvente, el tipo de sal (y su concentración), así como los aditivos utilizados influirán en las propiedades físicas y químicas de ésta. La solubilidad del precursor en el solvente es un parámetro muy importante, puesto que determina la concentración máxima de la sal metálica precursora en el solvente. Para alcanzar una tasa de depósito razonable, la concentración del precursor debe ser tan alta como sea posible, pero por otra parte no debe estar cerca del límite de la solubilidad, puesto que la sal pudiese precipitarse en la gota debido a la evaporación del solvente durante el transporte del aerosol. Cambiando el solvente, las características físicas de la solución tales como punto de ebullición y solubilidad de las sales cambiarán. Por lo tanto, el tipo de solvente influye no sólo en la concentración máxima de la sal, sino también en la temperatura de depósito y en el flujo óptimo de la solución, y por consiguiente la velocidad de depósito. El solvente no es nada más que el medio transportador de la solución y entre más rápido deje de intervenir en las reacciones químicas

durante el proceso de síntesis, mejor. El etanol (C_2H_6O) se utiliza generalmente para disolver los precursores ya que tiene un punto de ebullición bajo ($78\text{ }^\circ\text{C}$) y se evapora rápidamente. Puesto que muy pocos compuestos son solubles en etanol, este suele mezclarse con solventes de mayor solubilidad como el agua. También se podría utilizar agua como solvente, pero ésta tiene un mayor punto de ebullición, lo que implica mayores temperaturas de depósito. Por otro lado, el abanico de opciones extremadamente grande de sales precursoras posibles a utilizar en los depósitos por CSP figura como una de las principales ventajas de esta técnica de depósito. Los requisitos principales para las sales precursoras son: ser soluble en un solvente como alcohol o agua, y poder descomponerse a la temperatura del depósito. Por lo general los cloruros y nitratos cumplen estos requisitos. Los cloruros son de bajo costo y poseen una alta solubilidad en etanol (más de 0.5 mol/l), pero resultan ser químicamente agresivos. Además, estos tienden a dejar impurezas en el material y obstaculizan la cristalización de la película. Por otra parte, los nitratos son menos corrosivos y disminuyen la formación de fases secundarias, pero poseen una menor solubilidad.

Temperatura del sustrato: Cuando el aerosol atomizado llega a regiones cercanas al sustrato caliente, el disolvente contenido en la solución rociada es evaporado y los productos resultantes de la reacción pirolítica se depositan sobre la superficie del sustrato. La figura II.2 muestra esquemáticamente los 4 mecanismos de depósito que ocurren producto de la reacción pirolítica en función de la temperatura, manteniendo los demás parámetros constantes, mismos que son descritos a continuación [2]:

- En el esquema **A**, la temperatura del sustrato es menor, con lo que las gotas lo alcanzan en estado líquido. El solvente se evapora violentamente, lo que da lugar a reacciones muy agresivas de escape por parte de los solventes, causando agrietamientos (*cracks*) y rajaduras de en la películas.
- Para el proceso **B**, la temperatura del sustrato es mayor, con lo que el solvente tiene tiempo de evaporarse antes de alcanzar la superficie del sustrato y los precursores sin descomponerse llegan al sustrato en estado sólido. La reacción pirolítica ocurre en la superficie del sustrato y la descomposición de los precursores puede producir *cracks* y/o la formación de conglomerados de partículas (*clusters*) en la superficie de la película.
- En el esquema **C**, la temperatura es lo suficientemente alta como para lograr la evaporación del solvente y que la reacción pirolítica ocurra exactamente sobre la superficie del sustrato. Así, el producto de la reacción en forma aún de vapor se deposita directamente en el sustrato. Esto es lo que se conoce en la literatura como un proceso tipo CVD. De esta forma se debería tener entonces una morfología y distribución de partícula (densas), de tal manera que ésta se aproxime lo más posible a las ideales.

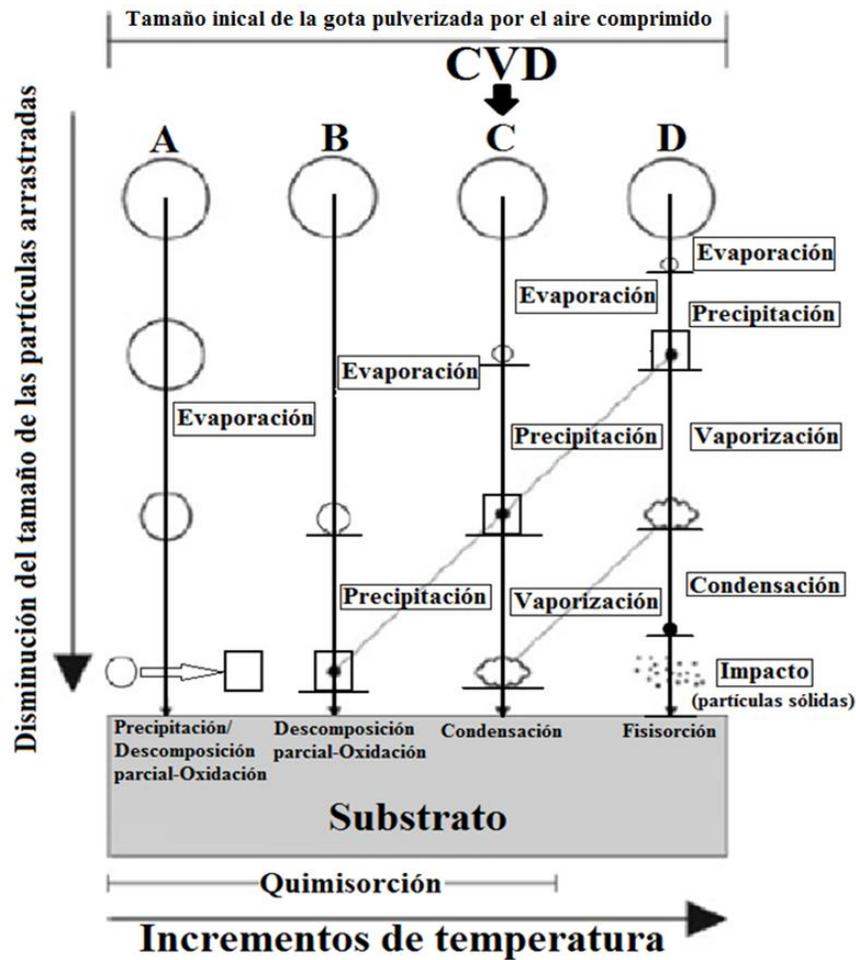


Figura II.2.- Refinamiento de los mecanismos y los tipos de reacción del rocío pirolítico como función de la temperatura (tamaño de gota constante) [2] de acuerdo con el modelo original de Vigiú y Spitz [3]. Etapas de descomposición de la solución precursora en función de la temperatura.

- Finalmente en el proceso **D** (altas temperaturas), la reacción pirolítica ocurre a mayor distancia de la superficie del sustrato y el producto de la reacción se solidifica antes de llegar al sustrato produciendo un polvo o una película porosa en la superficie del sustrato [4].

Del análisis de estos 4 procesos básicos se deduce la necesidad de optimizar los valores de temperatura. En el esquema **C** (tipo CVD) es donde las películas depositadas tienen una mejor adherencia al sustrato y se esperan mejores propiedades ópticas y eléctricas. Existen otros puntos relacionados a la temperatura del sustrato que no son tomados en consideración aquí, como el enfriamiento del sustrato por la solución líquida, los fenómenos ocurridos tras el impacto de las partículas sólidas en el sustrato, la variación en el tamaño de las gotas arrastradas por el gas transportador, la interacción entre la película delgada y el sustrato, y la cristalinidad y morfología de la película delgada, entre otros.

Flujo de la solución y presión (velocidad de flujo) del gas transportador: El flujo de la solución también tiene un efecto sobre la morfología y la uniformidad de la película. El valor óptimo depende del tipo atomizador, de la temperatura del sustrato, la distancia boquilla-sustrato, etc. Por lo general al aumentar el flujo hay menor uniformidad del espesor, el tamaño de las gotas se reduce y simultáneamente la distribución de tamaño se hace más angosta. La calidad del aerosol por lo tanto aumenta con el aumento de la presión del gas transportador. Sin embargo, con el aumento de la presión de aire requerimos una mayor temperatura para poder tener el mismo proceso CVD mencionado en el esquema anterior.

Distancia boquilla-(y tipo de) sustrato: Cada boquilla tiene un ángulo predeterminado de rocío, por tanto, la distancia boquilla-sustrato determina el área cubierta y la tasa de depósito. Entre menor sea la distancia, más elevada será la tasa de depósito, pero al mismo tiempo será menor el área cubierta. Por lo tanto, la distancia boquilla-sustrato dependerá de la presión del gas transportador y de la velocidad de flujo. En cuanto a las propiedades del tipo de sustrato, éste debe ser elegido en función de sus propiedades térmicas ya que a las temperaturas de depósito debe permanecer estable. La naturaleza del sustrato tiene gran influencia en la morfología superficial, la adherencia y la cristalinidad de la película depositada.

Tiempo de depósito: El tiempo de depósito no tiene un efecto notable en la morfología de la película, lo que determina básicamente es el espesor de la película. En general, la velocidad de crecimiento es lineal en este método y por tanto el espesor de las películas varía linealmente con el tiempo de depósito.

Velocidad de depósito: La velocidad de depósito es una combinación de todos los parámetros anteriormente mencionados. Esta depende mayoritariamente de la selección de la temperatura, la velocidad de flujo y la molaridad (concentración) de la solución. La relativamente baja velocidad de depósito en la técnica de CSP (comparada con otras técnicas de depósito), se atribuye a que solamente una mínima fracción del material a depositar alcanza el sustrato puesto que solo una pequeña parte de la solución contiene los precursores (hay una solubilidad máxima que limita la concentración de precursores) y adicionalmente una importante fracción de las gotas rociadas son lanzadas lejos de la superficie del sustrato (cono formado durante el rocío).

II.1.2 Método de transporte de vapor en espacio cercano (CSVT) “*Closed Space Vapor Transport*”

Bajo determinadas condiciones, la organización precisa de los cationes y aniones dentro de la red estructural hace que exista buen acople reticular entre capas consecutivas de los materiales estratificados, lo cual resulta de especial interés para el control de las propiedades en dispositivos optoelectrónicos [4, 5].

El uso de la técnica de transporte de vapor en espacio cercano, mejor conocida como CSVT por sus siglas en inglés de: “*Closed Space Vapor Transport*”, para realizar la síntesis de películas delgadas de compuestos semiconductores (GaAs, GaP, CdS, CdTe, etc.) ha sido analizada desde 1963 y aplicada por Sirtl [6], Robinson [7] y Nicoll [8]. La técnica de CSVT, que se diferencia de la llamada CSS (por sus siglas en inglés: “*Closed Space Sublimation*”), solo en la distancia entre sustrato y fuente, y ambas no son más que una variación dimensional del método de evaporación térmica.

Dentro de las características más relevantes de esta técnica figuran: el uso de un espacio cercano (del orden de milímetros), el gradiente natural de temperatura “uniforme” que se mantiene en el espacio que separa al material fuente del sustrato donde es depositado; y el hecho de que un gas transportador (aire o gas inerte) sea utilizado para hacer reaccionar el material fuente y formar un compuesto volátil que se descompone posteriormente sobre la superficie del sustrato. Además, el tiempo de depósito tiene un fuerte impacto sobre el espesor de la película. El hecho de realizar la síntesis en espacios muy cercanos impone altas tasas (velocidades) de evaporación (volatilización) del material fuente. Por tanto, debido a estas altas eficiencias de transporte resulta un método escalable industrialmente por los cortos tiempos de depósito relacionados. No obstante, la tasa de depósito es fuertemente sensible a la preparación (limpieza) de la superficie y a la orientación cristalográfica de los elementos del sustrato [10, 11].

En esta técnica de síntesis, el término “temperatura del sustrato” es empleado para hacer referencia a la temperatura del bloque de grafito situado en la parte superior del sustrato, mientras que el término “temperatura de la fuente” hace referencia a la temperatura de la cámara de evaporación (constituida de grafito) que contiene al material a sublimar. En ambos casos la temperatura se varía producto de la radiación emitida por lámparas IR localizadas dentro de los bloques de grafito, cuyo calentamiento es controlado por termopares acoplados a un sistema electrónico. La diferencia de temperatura entre los dos bloques de grafito, genera un gradiente de temperatura uniforme, que origina a su vez un flujo de material evaporado de la fuente, hacia el sustrato dentro de la cámara de evaporación. La figura II.3 esquematiza una unidad básica de CSVT.

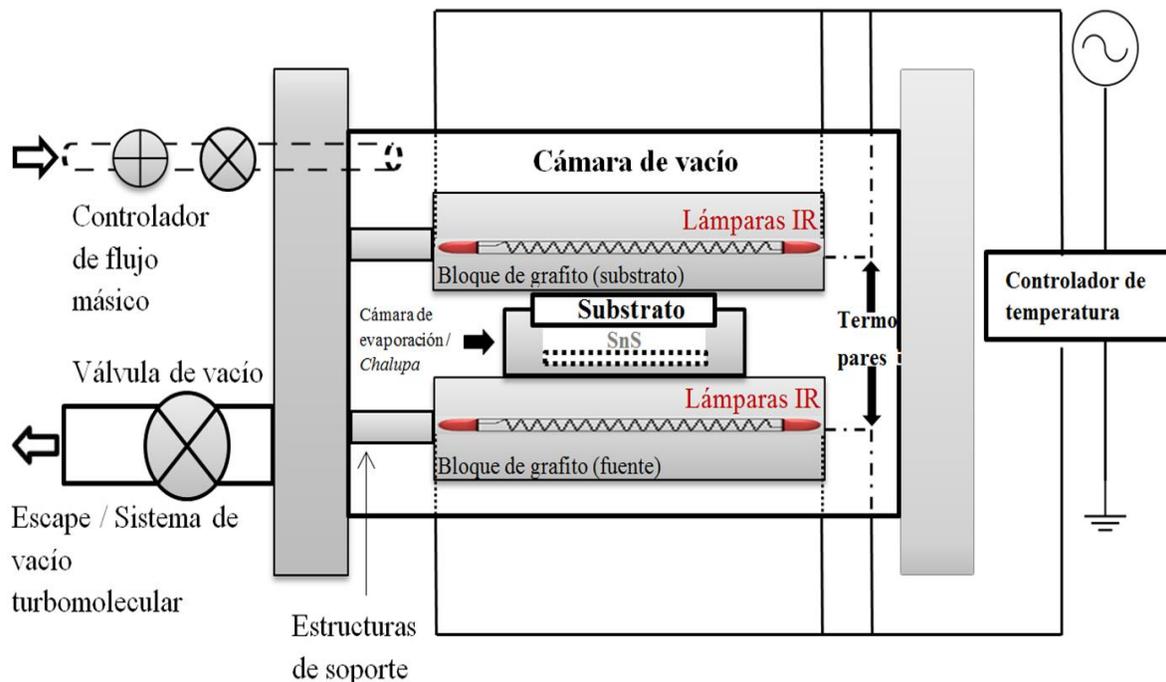


Figura II.3.- Diagrama esquemático de la unidad de CSVT.

El proceso de depósito de películas delgadas por la técnica de CSVT consta de 3 pasos: 1) La creación de las especies moleculares, 2) El transporte de las especies a través del medio (gas transportador y 3) La condensación de las especies en el sustrato. El proceso de síntesis, se realiza a través de la evaporación de las especies en un recipiente de grafito (*chalupa*) situado entre los grafitos fuente y sustrato. Generalmente, resulta difícil de establecer las reacciones de transporte durante el proceso de síntesis por CSVT.

La técnica de CSVT presenta peculiares ventajas por encima de las otras técnicas de síntesis utilizadas para los depósitos de capas estratificadas. De entre estas ventajas resaltan: la capacidad del sistema para operar a presiones cercanas a la atmosférica y temperaturas moderadas (y por tanto economizar en gastos de producción).

Por otra parte, la síntesis de cristales (partículas) con estructuras cristalinas y morfologías específicas ha recibido gran atención, puesto que se ha visto que materiales con las mismas composiciones químicas, pero con diferentes características estructurales y morfológicas pueden exhibir propiedades únicas y especiales [14, 15]. Actualmente, se estudian otras alternativas de optimización para la técnica de CSVT como la posibilidad de hacer el depósito de los materiales a presión atmosférica sin el uso de sistemas de vacío, la cual refuerza su posible implementación industrial.

II.2: Técnicas de caracterización

II.2.1 Perfilometría

El espesor es un parámetro fundamental a ser caracterizado en una película delgada en el momento de producir dispositivos. Un método sencillo de medir el espesor, es mediante perfilometría. La perfilometría consiste en la medición del espesor (d) y la rugosidad superficial de un material, mediante el movimiento electromecánico de una punta de prueba a través de la superficie del material en los modos: de fuerza y de longitud de barrido constante. Las variaciones verticales detectadas por la punta de prueba se traducen a una señal eléctrica que corresponde al perfil apropiado de cada muestra. Para lograr esto es necesario dejar un “espacio” en que la punta pueda pasar del substrato a la película.

II.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

El fenómeno de difracción ocurre cuando un haz de radiación incide sobre una superficie constituida por un arreglo periódico de elementos simétricos es dispersada para grandes ángulos. Para que ocurra la difracción, la longitud de onda (λ) debe ser del orden del distanciamiento paralelo interplanar atómico del cristal (o policristal). Puesto que los rayos X poseen longitudes de onda del mismo orden que las distancias interatómicas (interplanares) de la materia, es posible utilizar el fenómeno de difracción para obtener información sobre parámetros estructurales (tipo de estructura cristalina, orientación de los dominios coherentes de difracción, tamaño de partícula, defectos composicionales, microtensiones y estrés) de una red cristalina de una manera no destructiva. Las interferencias constructivas producidas por la dispersión coherente de los rayos X en las distintas capas de un material cristalino dan como resultado un patrón que refleja la estructura de dicho material [16].

Las regiones volumétricas periódicas dentro de las estructuras policristalinas (fronteras de anti-fase, o grano) donde se puede aplicar la operación simétrica de translación constituyen los dominios coherentes de difracción [17, 18]. La conjunción de varias celdas unidad (unitarias) constituyen un cristalito perfecto (dominio coherente). La unión de dominios, forman a su vez un cristal (grano) y varios granos pueden conformar una partícula.

De entre las diversas configuraciones experimentales para medir la difracción de los rayos X (DRX), la configuración óptica geométrica (Bragg-Brentano de haces paralelos) del equipo utilizado para este trabajo.

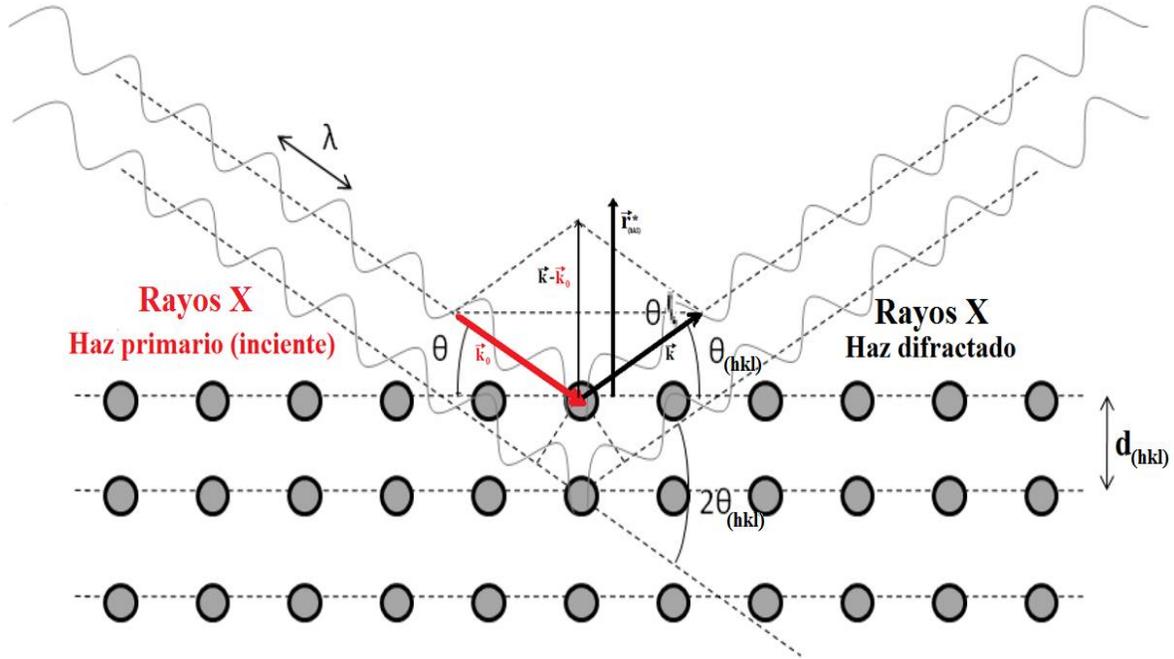


Figura II.4.- Difracción de rayos X. Representación esquemática de la interferencia constructiva (fenómeno de DRX) entre los rayos dispersados por los átomos de la red cristalina.

El funcionamiento de este tipo de difractómetros, es el siguiente: la radiación se produce en el tubo de rayos X y sale de él, entonces la radiación saliente es posteriormente colimada por las aperturas del brazo del detector incidiendo sobre la muestra. En la muestra se produce la difracción para diferentes cristalitas que se encuentren en condiciones de difracción (se producen conos de difracción). El detector se desplaza sobre el círculo del goniómetro buscando los diferentes máximos y contando los fotones correspondientes para diferentes valores ángulos (2θ) sobre el círculo del goniómetro. Antes de contabilizar los “fotones X”, el sistema de aperturas del brazo del detector y en especial la apertura del detector controlan ópticamente que tipo de fotones serán contados. Durante el proceso puede haber diferentes tipos de movimiento del portamuestras y el brazo del detector. De entre ellos se utilizó la configuración:

($2\theta - \theta$): El brazo del detector (secundario) y el portamuestras se mueven de forma acoplada (sincrónica). Cuando el brazo del goniómetro (primario) se desplaza (2θ), de manera sincrónica el secundario lo hace un ángulo (θ).

La figura II.4 esquematiza el fenómeno clásico de DRX, en ésta se presenta también la condición general de difracción. La interferencia constructiva implica que la diferencia de caminos ópticos recorridos por los haces sea un múltiplo entero de la longitud de onda incidente.

Entonces, la ley de Bragg se encuentra dada por:

$$2d_{(hkl)} \sin \theta_{(hkl)} = n\lambda \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda de la onda incidente, $d_{(hkl)}$ es la distancia interplanar, θ corresponde al ángulo de incidencia, $\theta_{(hkl)}$ al ángulo de difracción, \vec{k} es el vector de propagación del haz difractado y \vec{k}_0 resulta ser el vector de propagación del haz incidente y $\vec{r}_{(hkl)}^*$ un vector perpendicular al plano. Y en donde $(2d \text{ sen } \theta_{(hkl)})$ es la diferencia de camino óptico recorrido para el haz. Donde (n) es un entero positivo y corresponde al orden de difracción.

Y se tiene:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}} = \frac{2 \text{ sen } \theta_{(hkl)}}{n\lambda} \quad (2)$$

Por tanto, en el fenómeno de DRX se miden los ángulos entre el haz incidente y el haz difractado coincidentes con múltiplos enteros de la longitud de onda de la radiación incidente. En consecuencia, la fórmula de Bragg (Ec. 1) permite obtener el espaciado de la familia de planos paralelos que origina el pico (máximo) de difracción, y mediante la formulación de Laue, el módulo y dirección de un vector de la red recíproca.

De la secuencia de espaciados que aquí se obtienen, resulta posible deducir la estructura cristalina del sólido. La distancia entre planos paralelos consecutivos de una familia está dada por:

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{g}_{hkl}|} \quad (3)$$

Donde $\mathbf{g}_{hkl} = \frac{2\pi}{a}(h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^*)$ representa un vector de la red recíproca del cristal. Por ejemplo, utilizando los valores de las distancias interplanares ($d_{(hkl)}$), los planos (h k l) pueden ser identificados y los parámetros de red para la estructura ortorrómbica pueden ser calculados por la relación:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}} = \sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (4)$$

Mientras que para la estructura tetragonal se tiene la relación:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}} = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (5)$$

Donde (a), (b) y (c) son los parámetros de red. Además, (h), (k) y (l) corresponden a los índices de Miller.

Es entonces como de los resultados experimentales (posición del máximo y distancias interplanares calculadas) de la DRX y mediante el software adecuado pueden ser comparados con las cartas estándar de difracción: JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) para realizar la correcta identificación de la(s) fase(s) obtenida(s). Resulta factible notificar que la ley de Bragg solo atiende a la periodicidad de la

red, más no es así con la base o el tipo de átomos asociados a ésta. No obstante la composición de ésta puede ser determinada por la magnitud de la intensidad relativa de los máximos de difracción, i. e., el factor de estructura.

Por otro lado, la geometría que interpreta la difracción considerando todas las secuencias de familias de planos correspondientes a una estructura se satisface por los índices de Miller: (h k l). Estos hacen referencia a las diferentes orientaciones cuando se alcanzan las condiciones de Laue, o bien, que pueden satisfacer la ley de Bragg en dependencia de las distintas distancias interplanares para una estructura cristalina determinada.

En general, los materiales monocristalinos producen patrones de difracción compuestos por picos abruptos asemejando la función δ_{dirac} , correspondientes a los distintos ángulos en los que la ley de Bragg se satisface. Por el contrario, los materiales amorfos suelen generar patrones en los que los picos abruptos son reemplazados por continuos (bandas). Mientras que los materiales policristalinos presentan patrones de múltiples reflexiones con picos de ancho variable debido a microtensiones, deformaciones y efectos de tamaño de partícula. Las repercusiones debidas a los errores instrumentales también quedan plasmadas en estos anchos variables.

Generalmente, los materiales policristalinos se encuentran constituidos por múltiples dominios coherentes de difracción (cristalitos) preferencialmente alineados en diversas direcciones de orientación. Bajo ciertas condiciones, de entre estas diversas direcciones se tiene una dirección de orientación preferencial (DPO) del inglés "*Direction of Preferred Orientation*". Habitualmente, a este parámetro se le conoce como la textura del material, y su manipulación resulta fundamental para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos. En este sentido, la textura es la medida de la distribución de la fracción en volumen de los cristalitos con diferentes orientaciones.

II.2.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica vibracional no destructiva capaz de detectar especies tanto orgánicas como inorgánicas y al mismo tiempo proporcionar información respecto a los enlaces, fases estructurales presentes (en materiales policristalinos), o bien, proporcionar un método cuantitativo para medir la cristalinidad tanto de redes cristalinas, como de moléculas. En esta técnica de caracterización se hace incidir un haz de luz (rayo láser) monocromático ($h\nu_0$) sobre la muestra (Fig. II.5). La mayoría de los fotones incidentes son dispersados elásticamente, por lo que la longitud de onda de los fotones reflejados es igual que la de los fotones incidentes (dispersión Rayleigh), en la cual la onda dispersada posee la misma frecuencia ($-h\nu_0$) que la onda incidente y por lo tanto no aporta ninguna información sobre la

composición de la muestra. No obstante, una porción de los fotones incidentes son dispersados inelásticamente y como resultado la longitud de onda resultante es diferente [20]. Si los fotones incidentes ceden su energía a la red del sólido cristalino en forma de un fonones (emisión fonónica), los electrones en ésta pasan temporalmente a un estado virtual vibracional excitado (inestable). Luego, tras la relajación del sistema a uno de los estados permitidos (estables), emerge de la red cristalina (o molécula) un fotón de menor energía ($-h(\nu_0 - \nu_v)$) produciendo así la dispersión Raman-Stokes (Fig. II.5). En esta dispersión, se produce una reducción en la frecuencia de vibración de la red. En contraparte, si el estado se encontraba previamente en el estado excitado, entonces el fotón incidente absorbe un fonón y es así como este es dispersado con una mayor energía ($-h(\nu_0 + \nu_v)$). A esta dispersión se lo conoce como Raman anti-Stokes. Usualmente se monitorea la dispersión Stokes, puesto que naturalmente existen más electrones en el estado fundamental que en el estado excitado y por tanto los modos vibracionales anti-Stokes resultan ser sustancialmente más débiles que los Stokes. Debido a que las frecuencias de dispersión Raman son características de cada material (tanto cristalino como amorfo), esta dispersión permite caracterizar propiedades estructurales de los materiales.

Los diferentes procesos de dispersión de los fotones incidentes se esquematizan en la figura II.5.

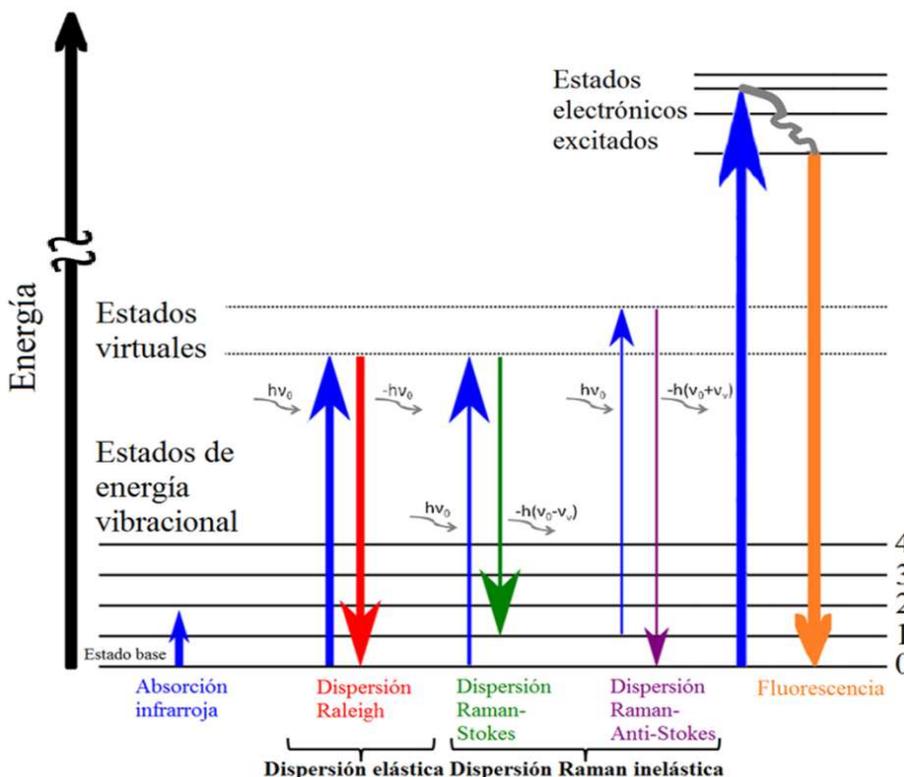


Figura II.5.- Esquema del espectro Raman. Se esquematizan también los procesos de absorción infrarroja, la dispersión Raleigh y la fluorescencia. El grosor de las líneas es proporcional a la intensidad de la señal detectada debidas a las diferentes transiciones.

La cantidad de fotones dispersados inelásticamente suele ser muy pequeña (~ 0.1 ppm) y la luz (o señal) resulta ser débilmente dispersada. Entonces, con el fin de obtener una señal Raman detectable, la señal se hace pasar a través de un monocromador doble que es capaz de filtrar la luz dispersada por el efecto Raleigh. Los desplazamientos Raman de la longitud de onda son detectados mediante un fotodetector. Usualmente, la potencia del láser (fuente) se mantiene baja (< 200 mW) para reducir efectos de calentamiento y descomposición del espécimen, sobre todo cuando se trata de semiconductores inorgánicos.

II.2.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, mejor conocido como SEM, por sus siglas en inglés (*Scanning Electron Microscope*), resulta de trascendental utilidad para la determinación de características micro- y nano- morfológicas de las superficies de objetos sólidos, así como para el mapeo de contrastes topográficos y composicionales. Dentro de las cualidades fundamentales de la microscopía electrónica de barrido resaltan los altos valores de magnificación para el análisis de las muestras. Además, las imágenes de SEM ofrecen una gran profundidad de campo, característica (en parte) responsable del sentido de tridimensionalidad implícito en éstas.

Un SEM consta de dos partes fundamentales: Una consola electrónica que provee de los instrumentos necesarios para ajustar la intensidad de la imagen en la pantalla, el enfoque y la micrografía. Y una columna de electrones donde se crea un haz (sonda) de electrones mediante diversos tipos de filamentos emisores en donde posteriormente será enfocado en un área pequeña y escaneado (barrido) a lo largo del espécimen en estudio para generar señales que controlan a su vez la intensidad local de la imagen en donde se esté observando la imagen. Dentro de los elementos componentes más relevantes de un SEM figuran:

Cámara de vacío: El vacío resulta ser indispensable pues los electrones solo pueden viajar distancias muy cortas en el aire. Por esto, el vacío es un requisito fundamental en un SEM para evitar que los elementos sufran dispersión por choques con las moléculas que pudiesen existir en el interior de la columna y preservar, dentro de los límites razonables, la contaminación a que se ven sometidas las superficies por fenómenos de adsorción. En muchos microscopios, la precisión de la cámara de análisis es del orden de 10^{-7} Pa.

Cañón de electrones: El cañón de electrones se encuentra situado en la parte posterior de la columna y su principio radica en extraer electrones de un material conductor. Existen tres partes fundamentales separadas del cañón: 1) El filamento que emite electrones, 2) El cilindro de Wehnelt que se encarga de controlar el número de electrones provenientes del cañón (*bias*) y 3) El ánodo que se encarga de acelerarlos en un rango de (1 – 30) kV.

El principio de un cañón a emisión de campo consiste en utilizar un cátodo metálico en forma de punta fina y aplicar una diferencia de potencial de (2 – 7) kV entre la punta y el ánodo. Producimos así, por “efecto de punta”, un campo eléctrico muy intenso ($\vec{E} \sim 10^7$ V/cm) en un extremo del cátodo, por tanto los electrones son extraídos de la punta por efectos de tunelaje.

Existen dos tipos de emisión de campo (FEG) del inglés “*Field Emission Gun*” [22]:

- La emisión de campo en frío (CFE) del inglés “*Cold Field Emission*”: La punta se queda a temperatura ambiente.
- La emisión de campo asistido térmicamente (TFE) del inglés “*Thermal Field Emission*”: La punta se calienta a una temperatura de aproximadamente 1800 K [23].

Lentes electrónicas: De dos a tres lentes electrónicas son utilizadas para lograr la focalización del haz de electrones hasta reducir el diámetro del haz a (5 – 50) μm , con un punto de cruce a los (2 – 20) nm de diámetro. Las lentes más cercanas al cañón de electrones se conocen como lentes condensadoras, mientras que las lentes que se encuentran situadas más cerca al espécimen se conocen como lentes objetivo (o finales). Básicamente, la función de las lentes objetivo consiste en desplazar la sección transversal del haz de arriba hacia abajo hasta encontrar el foco de la imagen.

Sistema de Barrido: La imagen es formada por el haz de electrones que “barre” a la muestra en el plano xy debido a la sincronía con un tubo que a su vez hace el barrido dentro de un tubo de rayos catódicos (CRT) que posteriormente muestra al operador la imagen formada. Esto se esquematiza en la figura II.6.

Abertura Objetiva: Ésta consta de un disco de platino con un pequeño orificio ($\sim 100 \mu\text{m}_\phi$) y su función es limitar la “anchura angular” del haz de electrones con el fin de reducir efectos de aberración de la lente y así mejorar la profundidad de campo en la imagen.

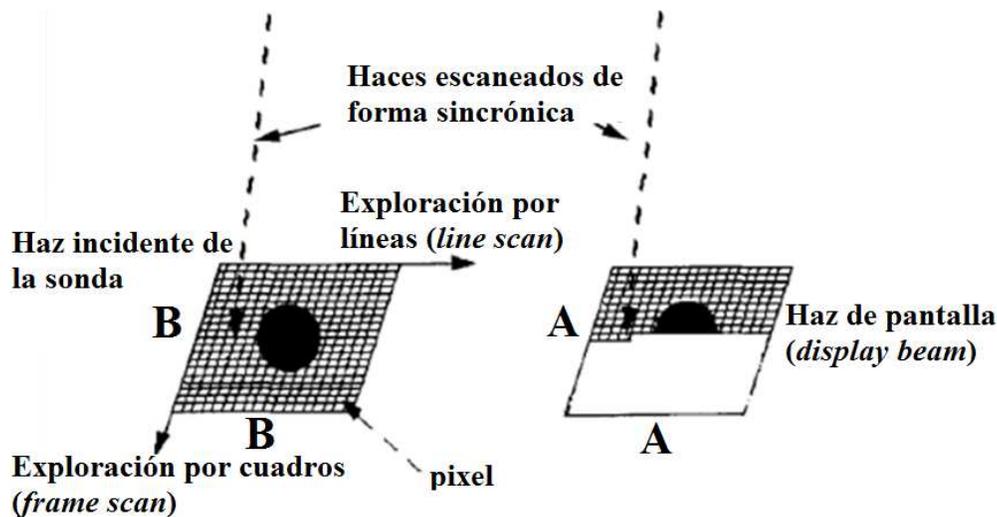


Figura II.6.- Funcionamiento del sistema de barrido dentro del SEM [24].

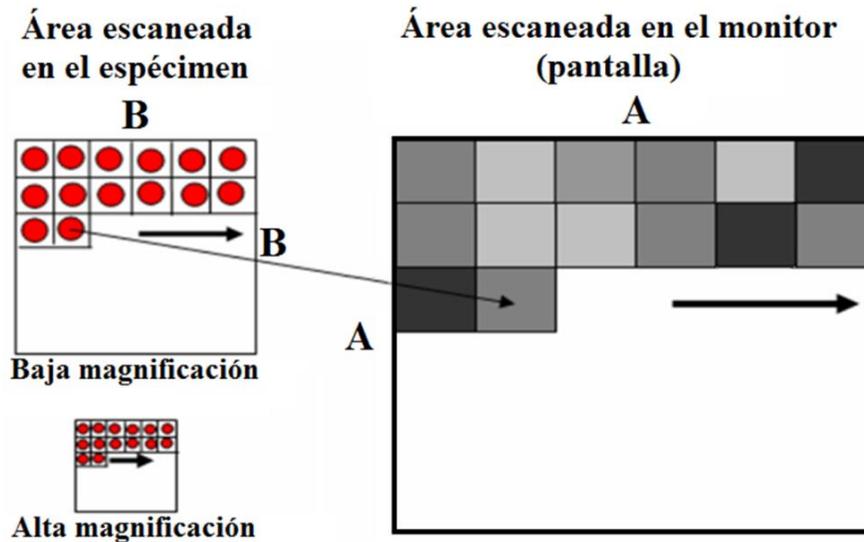


Figura II.7.- Áreas de escaneo para bajas y altas magnificaciones [24, 25].

Cámara de la muestra o espécimen: Contiene la platina con todos sus grados de libertad, los detectores de señales electrónicas, el detector de rayos X y un sistema de bombeo del vacío principal. Para comprender la formación de imágenes considérese que cada punto contenido dentro de cada pixel en el espécimen (Fig. II.7) representa la sección transversal del volumen de interacción del haz de donde proviene la señal detectada. Esta señal se colecta en el detector y es procesada para generar una imagen. Ese procesamiento involucra la colección de la señal proveniente de cada pixel y hacer una pos-traducción de la intensidad a un valor determinado correspondiente en una escala de grises, posteriormente presentadas en un monitor. La imagen en el monitor forma un patrón bidimensional del barrido del haz traducido a la ésta escala.

Dado que el área de barrido en el monitor (tubo de rayos catódicos) es constante, entonces se aumentará la magnificación si se reduce el tamaño del área a escanear en el espécimen:

$$M = \frac{\text{área escaneada en el } \mathbf{monitor}}{\text{área escaneada en el } \mathbf{espécimen}} = \frac{(A \times A)}{(B \times B)} \quad (6)$$

Por tanto, el diámetro de la sonda es uno de los factores contribuyentes en la determinación de las dimensiones del área en el espécimen del cual la señal es generada. Conforme la magnificación es aumentada, el tamaño de pixel también lo hace y el traslape de pixeles adyacentes dará ocurrencia eventualmente. Un dato interesante es que este traslape comienza a ocurrir a muy bajas magnificaciones en el rango habitual de operación del SEM (5 – 30) kV.

Por otro lado, los electrones de haz interactúan con el campo coulombico de los electrones (eventos inelásticos), o bien, de los núcleos (eventos elásticos) de los átomos que constituyen el espécimen. Estas interacciones son responsables de una múltiple cantidad de señales: electrones retrodispersados, secundarios, Auger, rayos X, catódoluminiscencia, entre otros (Fig. II.10).

II.2.4.2 Eventos Inelásticos

Los eventos inelásticos dan ocurrencia cuando el haz de electrones interactúa con el campo eléctrico (electrones) de los átomos del espécimen. Esto tiene como resultado una transferencia de energía al átomo del espécimen y ocurre una expulsión de un electrón enlazado en un electrón conocido como electrón secundario (ES). Los ES, por definición poseen energías menores a los 50 eV. Si la vacancia debida a la creación de un ES se llega a llenar con un electrón ocupando un nivel energético mayor, un rayo X característico de la energía de dicha transición es producido (Fig. II.8).

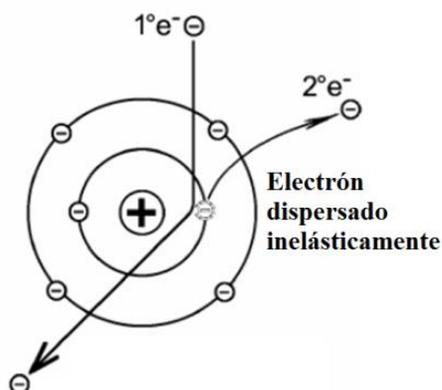


Figura II.8.- Esquematación de un proceso de dispersión inelástica.

II.2.4.3 Eventos Elásticos

La ocurrencia de los eventos elásticos se da cuando el haz electrónico interactúa directamente con los campos eléctricos modificados de los núcleos atómicos en el espécimen, resultando en cambios en la dirección del haz electrónico sin presentar algún cambio significativo en energía de dicho haz ($< 1 \text{ eV}$). Si el electrón del haz es dispersado eléctricamente entonces éste se deflexa (deflexión) hacia atrás del espécimen y este electrón pasa a ser un electrón retrodispersado (ER) (Fig. II.9) y cuya energía varía entre ($50 \text{ eV} < E_{ER} < E_{\text{haz incidente}}$). La energía de la mayoría de los ER retiene al menos un 50% de la energía del haz incidente.

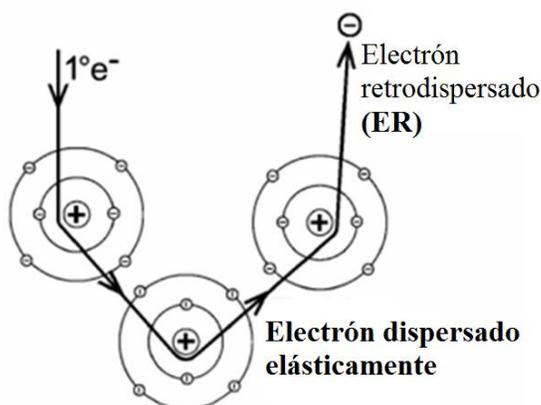


Figura II.9.- Esquematación de un proceso de dispersión elástica.

Dando origen a una serie de procesos físicos:

II.2.4.4 Procesos de dispersión inelástica

Como se comentó anteriormente, durante la microscopía electrónica de barrido se pueden detectar muchas de las señales producto de las interacciones inelásticas, algunas de ellas se esquematizan en la figura II.10:

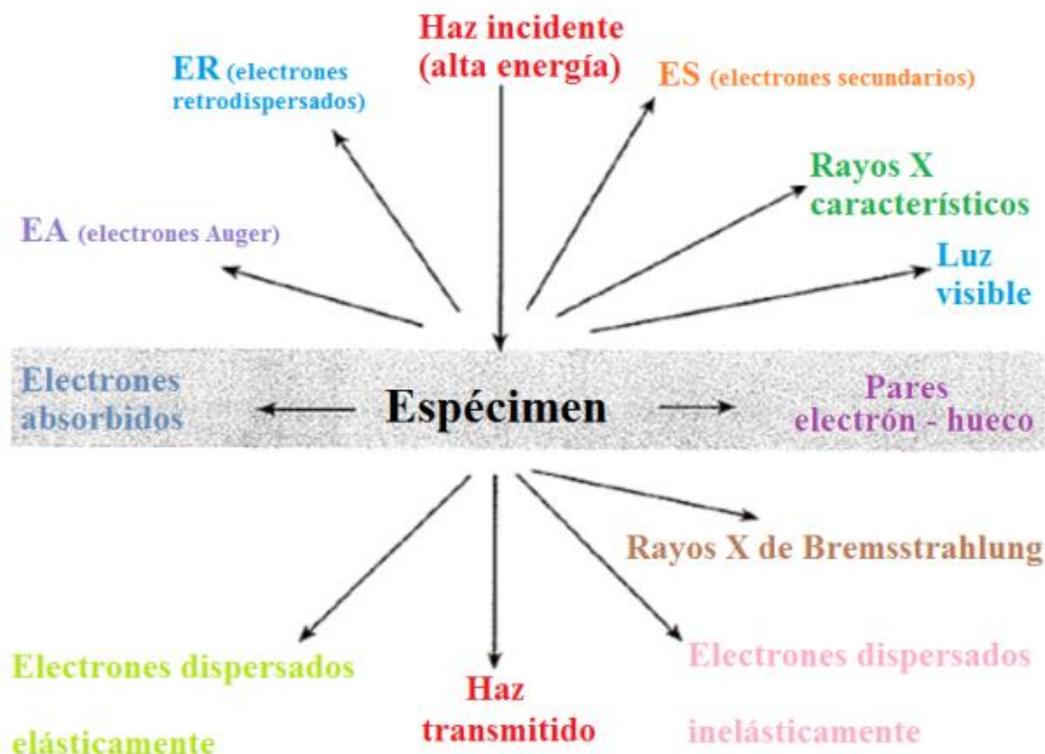


Figura II.10.- Diversos procesos de dispersión inelástica que dan ocurrencia en la interacción del haz de electrones con el espécimen.

De entre los mecanismos de pérdida de energía, cabe resaltar algunos de los más relevantes enlistados en la tabla II.1:

Tabla II.1.- Mecanismos de pérdidas (absorciones) energéticas.

Mecanismo	Consecuencia
Excitación de electrones de bandas de conducción (BC)	Electrones secundarios (ES)
Ionización de orbitales atómicos internos	Rayos X característicos y electrones Auger (EA)
Desaceleración de electrones del haz (<i>Bremsstrahlung</i>)	Radiación “blanca” de rayos X
Excitación fonónica	Calentamiento del material
Excitación de electrones de bandas “completas”	Emisión de fotones (Catodoluminiscencia)

II.2.4.5 Volumen de interacción

El volumen de interacción no es un espacio definido, sino que se trata de un concepto estadístico. En la figura II.11 es posible apreciar las trayectorias simuladas (método de Montecarlo) para un haz (incidente) de electrones interactuando con un espécimen. La amplitud, dimensiones y forma de este volumen dependen de varios factores.

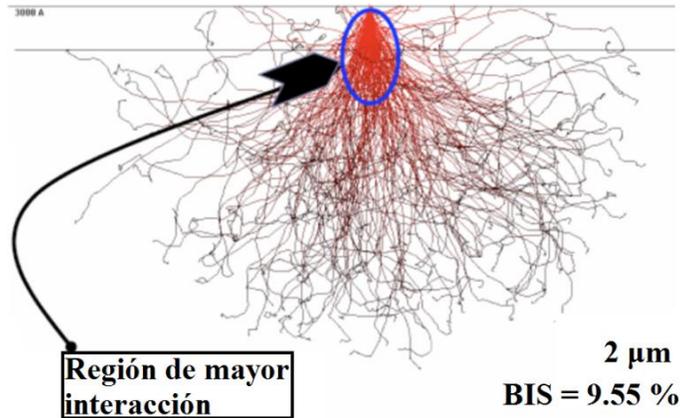


Figura II.11.- Volumen de interacción (simulación de Montecarlo) [24, 25].

De entre las señales generadas como resultado de la interacción del haz de electrones primario (incidente) con la muestra analizada (Fig. II.12), la detección de las señales correspondientes a ES y ER resulta de vital importancia para la formación de imágenes de contrastes topográficos (y composicionales) obtenidas por el SEM. La manera de discernir entre la detección de estas dos señales es mediante la discriminación por su energía. Como se comentó anteriormente, cuando la energía del electrón emitido (detectado) es menor a 50 eV, éste es referido como ES. Electrones detectados con energías mayores a 50 eV se denominan ER.

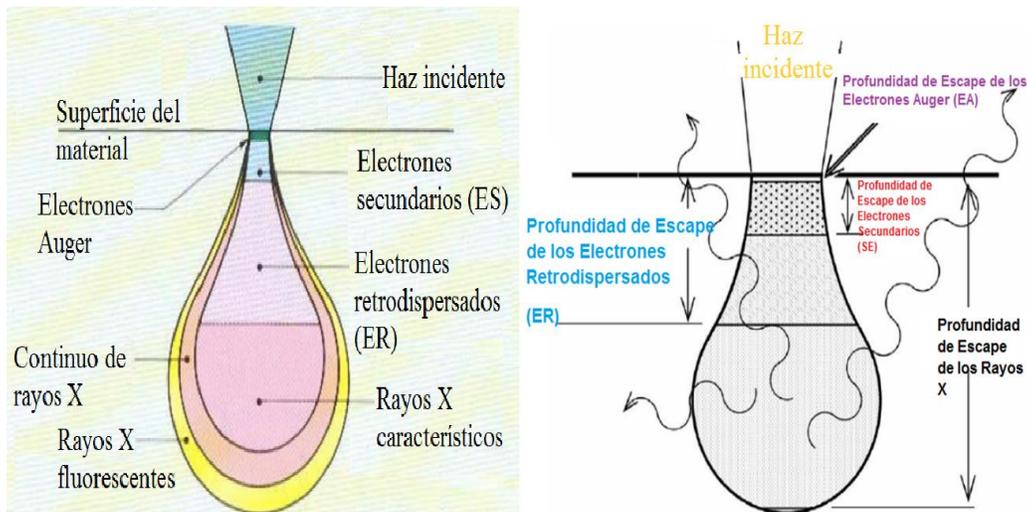


Figura II.12.- Esquematización del volumen de interacción. Diversas señales emitidas del espécimen tras la interacción con los electrones del haz primario (incidente) [30, 31].

El efecto combinado de las interacciones tanto elásticas como inelásticas reside en la distribución de los electrones del haz a lo largo de un hipotético volumen tridimensional (volumen de interacción) de naturaleza estadística. Este volumen (Fig. II.12) puede ser poseedor de dimensiones lineales superiores por órdenes de magnitud a la huella dejada por el haz en el espécimen. Tanto los ES como los ER tienen diferentes niveles de profundidad de escape dadas sus diferencias energéticas. La profundidad de escape de los ES circunda entre (5 – 50) nm; mientras que los ER pueden escapar de profundidades 100 veces más grandes que los ES, y de la misma manera los rayos X característicos pueden emerger de profundidades aun más pronunciadas. Las dimensiones y forma del volumen de interacción se encuentran en dependencia del: volaje de aceleración (V_{ac}), número atómico (Z) y del ángulo de incidencia (θ).

II.2.4.6 Electrones secundarios (δ)

Los ES se producen como resultado de la interacción entre los electrones energéticos del haz y electrones de la banda de conducción ligados débilmente en metales, o electrones en capas exteriores de valencia en semiconductores y aislantes. Debido a las grandes diferencias de energía entre los electrones del haz incidente y los ES, se transfiere solo una porción muy pequeña de energía cinética. Por tanto, estos poseen energías cinéticas mucho menores (50 eV, por convención) a las de la energía del haz incidente (1 – 30) keV.

El coeficiente de producción de ES (δ) se define como:

$$\delta = \frac{(I_{ES} - I_{ER})}{(I_0 - I_{ER})}, \text{ o bien: } \delta = \frac{I_{ES}}{I_0} \quad (7)$$

Donde (I_{ES}) corresponde a la corriente generada por los electrones secundarios, (I_{ER}) a la corriente por ER e (I_0) a la corriente del haz incidente.

Por otro lado, (δ) se encuentra en dependencia de: el tipo de material (naturaleza del enlace atómico), la topografía de la superficie (ángulo de incidencia), la energía del haz incidente (E_0) y algunos efectos “menores”, tales como: orientación cristalográfica, campos eléctricos y magnéticos locales. Por tanto, (δ) se define como la razón entre el número de ES y el número de electrones incidentes en el espécimen.

Se describen a continuación las dependencias de (δ) con diversos parámetros:

δ y Z : El valor de (δ) es relativamente *insensible* al número atómico. Para la mayoría de los elementos ($\delta \sim 0.1$). Como algunas de las excepciones notables figuran el C (0.05) y el Au (2.0) (Fig. II.16).

δ y V_{ac} : Existe un aumento general en (δ) para decrementos en las energías del haz debido primordialmente a la reducción de las dimensiones del volumen de interacción.

Rango de energías de los ES: Por definición, la energía de los ES no sobrepasa los 50 eV. El 90 % de los ES poseen energías menores a los 10 eV, donde la mayoría de éstas oscilan entre los 2 y 5 eV.

Dimensiones laterales y de profundidad: Los ES tienen una profundidad de escape muy superficial debido a sus bajos niveles energéticos. Para materiales conductores, la máxima profundidad de escape es de aproximadamente 5 nm, mientras que para aislantes este valor circunda los 50 nm. La mayoría de los ES escapan de profundidades (2 – 5) nm.

Tipos de electrones secundarios

Los ES son generados por 3 diferentes mecanismos esquematizados en la figura II.13:

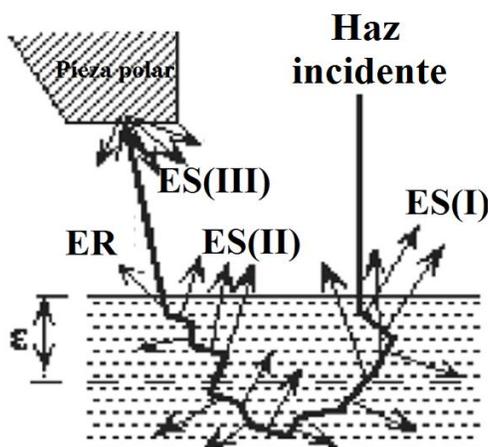


Figura II.13.- Mecanismos de generación de ES [24, 25, 28].

- I) Los ES(I) (tipo 1) son producidos por interacciones de los electrones del haz incidente con los átomos del espécimen. Estos ES se producen en regiones cercanas a la proximidad del haz incidente y por ende representan una alta resolución espacial lateral.
- II) Los ES(II) (tipo 2) se producen por interacciones de ER de altas energías con átomos del espécimen. Tanto las características de distribuciones laterales como de profundidad de los ER se encuentran en este tipo de señal y comparados con los ES(I), su resolución es muy baja.
- III) Los ES(III) (tipo 3) se producen por ER de altas energías incidentes en distintas regiones de la cámara del espécimen (en las lentes electromagnéticas por lo general).

$$\text{En general: } \frac{\delta_{ES(II)}}{\delta_{ES(I)}} \approx 3$$

La señal de ES(I) resulta ser dominante para elementos ligeros pues la retrodispersión disminuye; mientras que señales de ES(II) dominan para elementos pesados por la retrodispersión que comienza a ser apreciable.

II.2.4.7 Contraste

Se define el contraste (C), como la variación relativa de la señal entre dos puntos vecinos de la imagen (pixel); si (S_1) designa la amplitud de la señal en un punto y (S_2) la amplitud en un elemento contiguo, por tanto se tiene:

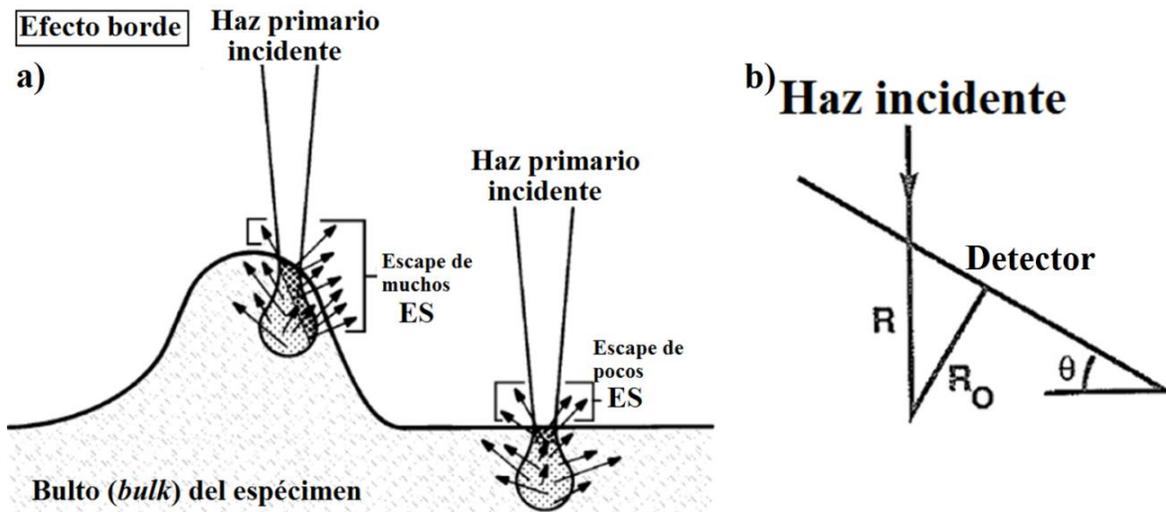
$$C = \frac{\Delta S}{\bar{S}} = \frac{2(S_1 - S_2)}{(S_1 + S_2)} \quad (8)$$

Donde (\bar{S}) representa la señal promedio.

II.2.4.8 Distintos tipos de contraste

El contraste topográfico cuantitativamente es el más importante sobre una muestra no pulida, y encuentra su origen en la emisión electrónica secundaria. A este contraste se le conoce comúnmente como “efecto borde”. Es posible observar la topografía (en caso de existir) en una muestra con variaciones superficiales gracias al “efecto borde” en micrografías compuesta por ES (Fig. II.14).

Las imágenes producidas con señales detectadas de ES revelan el efecto borde. Los bordes y las crestas topográficas del espécimen emiten una mayor cantidad de ES, haciendo que la imagen sea más brillante. El borde representa una geometría tal que describe altos valores de ángulos de inclinación superficial.



a) Figura II.14.- Efecto borde. b) Figura II.15.- Geometría de la trayectoria del haz [24, 25, 28].

Conforme el ángulo de inclinación (θ) (o ángulo entre el haz incidente y el plano paralelo a la superficie de la muestra) incrementa, el rendimiento de emisión (coeficiente de producción) (δ) incrementa siguiendo una relación descrita por una función secante [33]:

$$\delta(\theta) = \delta_0 \sec \theta \quad (9a)$$

Donde (δ_0) representa el valor de (δ) cuando hay una incidencia normal del haz (0°). El origen de este comportamiento puede ser ilustrado mediante un argumento geométrico como el mostrado en la figura II.15:

Además, se considera que todos los ES creados a lo largo de la trayectoria del haz primario dentro de una distancia (R_0) de la superficie, pueden escapar. Este escape resulta ser sumamente “superficial” de tal manera que los electrones del haz primario son deficientemente dispersados (elásticamente) para esta distancia. Por tanto, la cantidad de energía que se pierde es despreciable y (δ) permanece cuasi-constante. Cuando se inclina el espécimen un ángulo (θ), la longitud (R) de la trayectoria primaria del electrón dentro de una distancia (R_0) incrementa en función descrita como en la ecuación (9b):

$$R = R_0 \sec \theta \quad (9b)$$

Como la producción y el escape de ES resultan ser proporcionales a la longitud de la trayectoria recorrida, (δ) se ve incrementada (obedeciendo una ley secante).

No obstante, este argumento no se encuentra estrictamente completo, pues algunos ES pueden ser creados por los electrones del haz primario que se convierten en ER. Por otro lado, el coeficiente de producción de electrones retrodispersados (η) incrementa para incrementos de (θ), lo cual se traduce como una contribución parásita al coeficiente (δ) para pronunciados ángulos de inclinación ($\theta > 50^\circ$).

Como conclusión a esto: las caras más brillantes serán aquellas que se encuentran posicionadas a ángulos mayores de inclinación respecto a la normal del haz incidente. Observamos así, que la generación de la señal juega un papel muy importante en la formación de imágenes de SEM, pero al mismo tiempo, resulta igual de importante la detección de estas señales. Por tanto, el efecto borde está muy marcado para señales tipo ES, lo que hace que las micrografías obtenidas a partir de ES sean las de preferencia para el análisis de detalles morfológicos [21-25].

Por otro lado, el contraste químico depende del número atómico del material, ya que (η) es una función creciente de Z . El contraste de potencial aparece cuando la superficie de la muestra no es equipotencial. El contraste magnético permite la observación de muestras magnéticas, se clasifican en dos tipos según la dirección del vector de inducción (\vec{B}), normal o paralelo a la superficie. Y por último, el contraste cristalográfico está ligado al efecto de canalización electrónica. La variación ($\frac{I}{I_0}$) de la intensidad retrodispersada en las proximidades del ángulo de dispersión de Bragg para una familia de planos reticulares puede ser obtenida en teoría dinámica con aproximación a dos ondas.

II.2.4.9 Electrones retrodispersados (η)

Existe la posibilidad de que algunos de los electrones incidentes, después de sucesivas interacciones elásticas, sufran una desviación grande de su trayectoria respecto de la dirección incidente y sean “reflejados hacia la superficie”. Los electrones del haz primario que reemergen de la superficie de la muestra con energía comparable a su energía original (energía del haz incidente) se conocen como electrones retrodispersados (ER). Una fracción de los electrones incidentes de alta energía será dispersada por ángulos ($\theta > \pi$) y estos electrones tienen una probabilidad finita de escape de la superficie. En general, los ER son electrones cuyas trayectorias han interceptado una superficie, usualmente, pero no necesariamente, la superficie de entrada y que por lo tanto escapan de la muestra. La cantidad de ER producidos se caracteriza mediante el coeficiente producción de ER:

$$\eta = \frac{(I_{ER})}{(I_0)} \quad (10)$$

Donde (I_{ER}) corresponde a la corriente por los ER e (I_0) la corriente del haz incidente.

Por otro lado, (η) se encuentra en dependencia de: el número atómico (composición química), la inclinación del haz con respecto a la superficie (topografía), el ángulo de salida (emisión) con respecto a la superficie y el ángulo de incidencia.

Los ER se desplazan en trayectorias rectas dentro del material y no se ven afectados por los campos electrostáticos de colección, siendo entonces necesario que los detectores de ER sean montados a mayores valores de ángulo sólido de colección (Ω) que los detectores de ES. Puesto que las imágenes de ER dependen del ángulo de inclinación de la muestra, la topología de la superficie puede ser visualizada con esta señal para bajas magnificaciones con un mejor efecto de sombra que en las imágenes de ES. El contraste más importante de las imágenes de ER radica en la dependencia del coeficiente de retrodispersión (η) vs Z (número atómico), lo cual permite que fases con diferencias en Z sean reconocidas (Fig. II.16). No obstante la señal de ES también contiene un poco de información de este contraste de materiales debido a la fracción ES que son excitados por los ER. El contraste para mezclas homogéneas de compuestos se encuentra dado por:

$$\eta_{mezcla} = \sum_i \eta_i C_i \quad (11)$$

Donde (C_i) representa fracción de masa (concentración por peso) del elemento (i) y (η_i) el coeficiente de producción de ER del elemento (i).

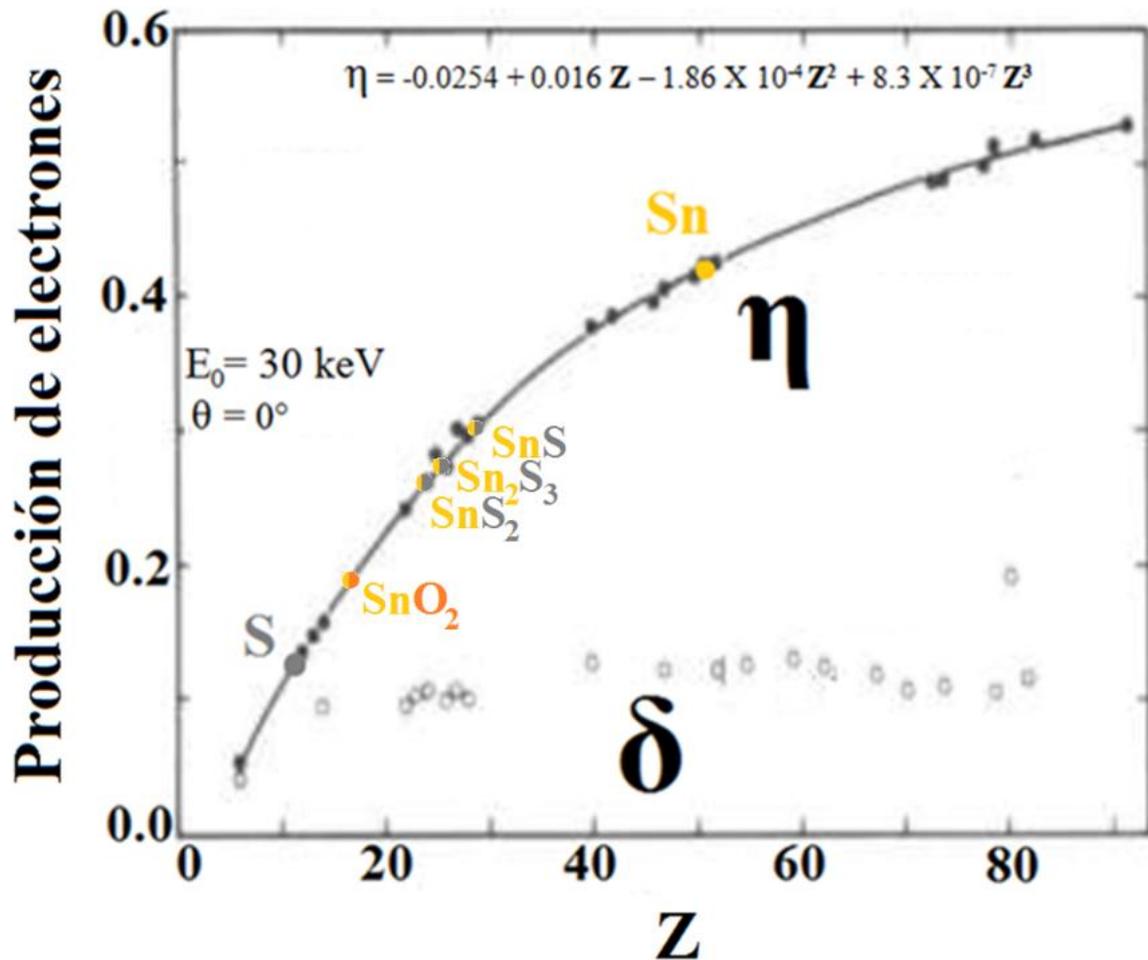


Figura II.16.- Comparación de los coeficientes de producción de electrones para: ER (η) y ES (δ) en función del número atómico (Z) [21, 24, 25, 28].

II.2.5 Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDS)

Otra de las señales generadas durante la microscopía electrónica de barrido, producto de la interacción del haz de electrones con la muestra, son los rayos X característicos (Fig. II.12). La detección y el análisis de las energías dispersivas producto de estos rayos X es posible cuando el equipo de SEM se encuentra equipado con un sistema EDS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*).

La espectroscopía de las energías dispersivas de rayos X (EDS) es una técnica poderosa y versátil para analizar la composición química elemental de la muestra estudiada. Ésta se basa en que las energías de los rayos X característicos emitidos son proporcionales a los átomos excitados del espécimen. El análisis de EDS puede ser puntual o de área identificando tanto cualitativa como cuantitativamente la composición química elemental en porcentajes atómicos constituyentes del espécimen en análisis.

Durante el análisis de EDS, los electrones incidentes colisionan con los electrones de los átomos constituyentes del espécimen analizado con tales energías, que algunos son capaces de expulsar electrones de las capas internas de los átomos. Al quedar un estado vacante dentro de alguna capa interna del átomo, éste tiende a ser ocupado por un electrón de mayor energía en las capas externas debido al principio de mínima energía de la naturaleza. Cuando este electrón de las capas externas ocupa un nivel en las capas internas, libera energía, mediante la emisión de un fotón (de rayos X característicos). La cantidad de energía liberada por esta transferencia electrónica es una medida de la diferencia de energía entre las capas electrónicas en cuestión. El espectro de EDS normalmente muestra picos correspondiendo a los niveles de energía para los cuales la mayoría de los fotones de rayos X son detectados. La energía de estos picos es única para cada material, y por tanto se puede asociar a cada elemento de la tabla periódica. La figura II.17 ejemplifica un espectro de EDS con un ($V_{ac} = 10$ kV) para una muestra de SnS depositada por la técnica de CSVT.

Para el espectro de EDS, mientras más alto sea el pico, mayor es la concentración atómica del elemento en el espécimen. Por tanto, es posible calcular la energía de los rayos X (E_X) como la diferencia de energías de los electrones de la capa K (E_K) y de la sub-capa L_{III} ($E_{L_{III}}$), i. e., ($E_K - E_{L_{III}}$) (Fig. II.18).

La energía del electrón expulsado y las pérdidas energéticas debidas a la dispersión elástica del electrón se denotan por ($E = \Delta E - E_K$) y ($E = E_0 - \Delta E$), respectivamente, donde (ΔE) representa la pérdida de energía y (E_0) la energía del haz incidente [36].

II.2.5.2 Ley de Moseley

Los rayos X producto de las transiciones electrónicas entre orbitales del átomo reciben el nombre de característicos puesto que sus energías (frecuencias) específicas son características del elemento excitado en particular. Por otro lado, las energías de las capas electrónicas varían de una manera discreta con el número atómico, de tal manera que los rayos X emitidos durante el proceso serán poseedores de energías características del número atómico. La diferencia de energía entre las capas cambia de manera regular cuando el número atómico cambia una unidad, dictado por la ley empírica de (Fig. II.19) [37]:

$$E = k_1(Z - k_2)^2 \quad (12)$$

Donde E representa la energía de los rayos X característicos, Z el número atómico, k_1 y k_2 resultan ser constantes que dependen del tipo de línea. $k_2 = 1.13$ para las series K y (~ 7) para las series L. De esta manera, la ley de Moseley puede ser utilizada para encontrar la energía de cualquier línea de la serie K o L, para cualquier elemento. Es así como esta ley forma una base para el análisis cualitativo de rayos X (identificación de los elementos constituyentes).

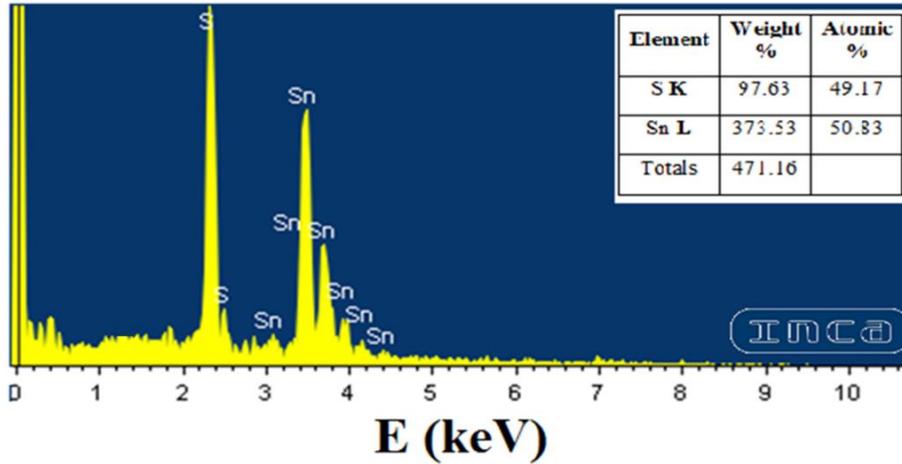
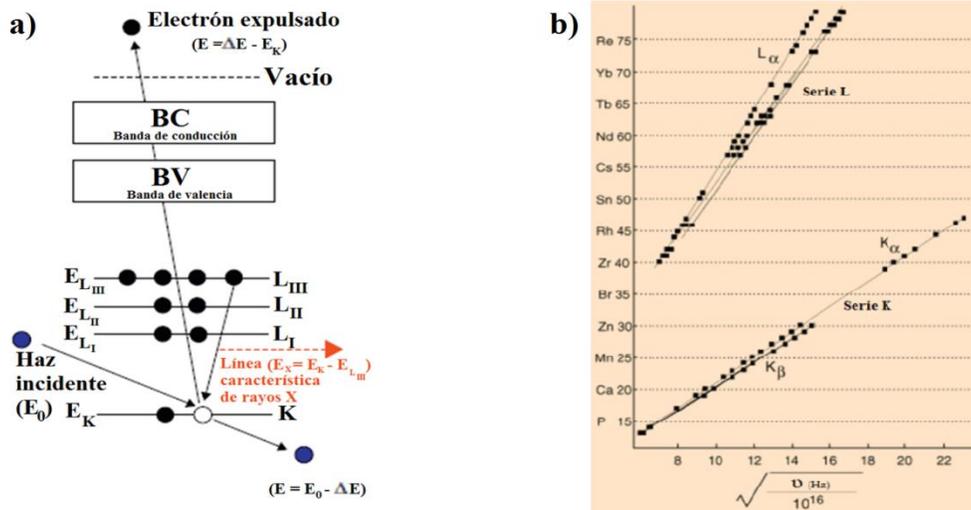


Figura II.17.- Espectro EDS para el análisis de una película delgada de CSVT-SnS. V_{ac} : 10 kV.



a) Figura II.18.- Diagrama esquemático de la emisión de rayos X [35]. b) Figura II.19.- Ley de Mosley de rayos X característicos. Adaptación de la data original reportada por Moseley [37].

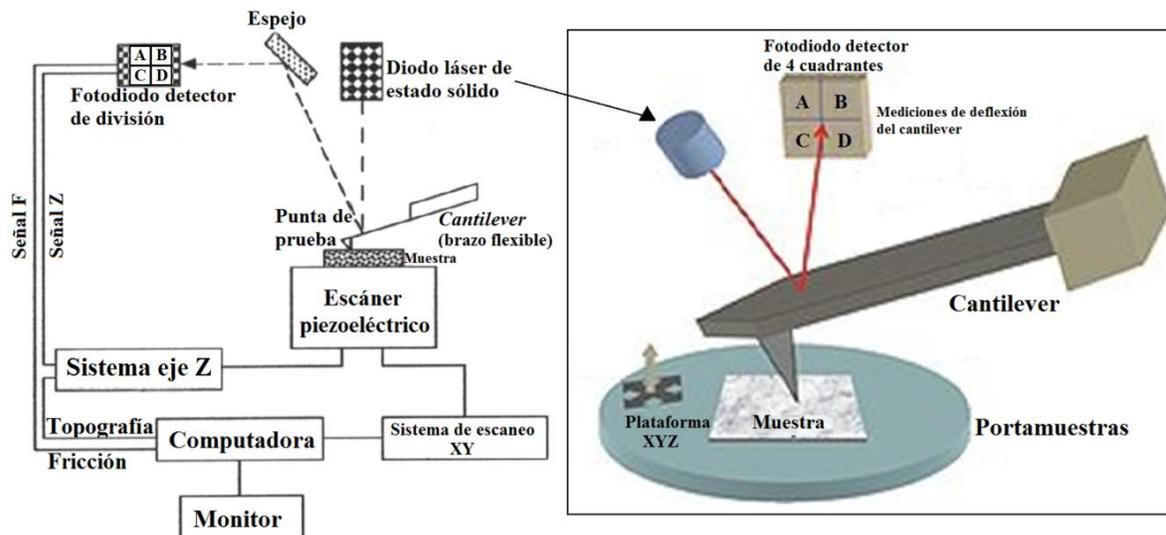


Figura II.20.- Esquema de funcionamiento del AFM [38].

II.2.6 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El Microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés: “*Atomic Force Microscope*”) es un instrumento mecano-electrónico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanoNewtons (nN). El AFM ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y la visualización topográfica de muestras de dimensiones nanométricas. Este instrumento permite la obtención de imágenes tridimensionales de la superficie (blanda o rígida) de muestras tanto conductoras como aislantes, en tiempo real. Adicionalmente, posee la ventaja de poder mapear prácticamente cualquier superficie (conductor, semiconductor o aislante). La técnica de AFM permite hacer estudios del perfilado superficial o mapas topográficos en altas resoluciones (hasta 10 pm).

La disposición experimental del AFM consiste en un brazo flexible micrométrico (*cantilever* o palanca) de silicio con una punta de prueba situada en la parte posterior (Fig. II.20) con un radio de curvatura nanométrico.

II.2.6.2 Micro-palancas

Históricamente las primeras palancas tenían un tamaño de varios milímetros y solían fabricarse con metal, por ejemplo a partir de un hilo de tungsteno (W) con un extremo afilado y doblado en ángulo recto para producir una punta. Más tarde resultó necesario mejorar la velocidad de barrido sin perder resolución, por lo cual, se requería que las palancas fuesen más ligeras y simultáneamente capaces de resonar a mayores frecuencias. La solución a este problema se encontró en la fabricación con micro palancas. En la actualidad, las micro-palancas se producen empleando métodos de micro fabricación heredados inicialmente de la industria microelectrónica de litografía de superficie y de grabados reactivos de plasma de iones (RIE y DRIE, por sus siglas en inglés: *Reactive Ion Etching* y *Deep Reactive Ion Etching*), respectivamente).

La fuerza de la micro-palanca (*cantilever*) viene dada por el fabricante y se determina por la ley de Hooke. En este caso, la ley de Hooke, donde se relaciona la fuerza (**F**) ejercida por el resorte con la distancia adicional (Δx) producida por alargamiento:

$$\mathbf{F} = -k\Delta x \quad (13)$$

Entre los componentes principales de un AFM figuran: el diodo láser, una micro-palanca, el fotodiodo detector de división (4 cuadrantes) y el tubo piezoeléctrico. Estos son esquematizados en la figura II.20.

II.2.6.3 Funcionamiento del AFM

El funcionamiento de esta técnica se basa en la colocación de la punta de prueba a distancias de entre 5 y 20 Å de separación de la superficie de la muestra. Las fuerzas directas de interacción (fuerzas de atracción y repulsión de van der Waals, electrostáticas, etc.) entre la punta de prueba y la muestra provocan un cierto grado de deflexión en el brazo (*cantilever*) con la punta de prueba, generalmente de silicio dopado tipo n con antimonio (n-Si:Sb). El grado de deflexión se conoce mediante la asistencia de un sistema de detección óptica acoplado al *cantilever* en donde se hace incidir un haz de luz monocromática y se detecta la reflexión del haz con un fotodiodo. Éste a su vez, señala a un escáner cerámico piezoeléctrico de tal forma que permite al *cantilever* tener 3 grados de libertad espacial para la reconstrucción del mapa topográfico. La detección del movimiento vertical del *cantilever* se esquematiza en la figura II.20.

II.2.6.4 Modos de operación del AFM

Mediante el software de control del AFM, es posible hacer oscilar la punta de prueba de dos maneras, manteniendo la fuerza de interacción constante, o manteniendo una altura constante por encima de la muestra (Fig. II.21). En el primer modo (fuerza constante), el transductor (piezoeléctrico) monitorea en tiempo real la desviación en la altura (Fig. II.21 A).

En el segundo modo (no-contacto), el AFM genera micrografías topográficas de las mediciones de las fuerzas atractivas. Además, en el modo de no-contacto, el AFM genera micrografías topográficas de las mediciones de las fuerzas. Este modo también se conoce como “repiqueo (*tapping*)”, o de amplitud modulada pues en este modo se mantiene constante la amplitud de la oscilación de la punta.

En este modo, la punta no se encuentra en contacto continuo con la superficie de la muestra, sino en contacto intermitente o discreto. De esta manera se reduce la interacción entre la punta y la muestra. Dentro de las principales ventajas de este modo operacional, figuran la eliminación de las fuerzas de fricción mediante el contacto intermitente con la superficie y la suficiente amplitud de oscilación para prevenir que la punta sea capturada por fuerzas adhesivas debidas a posibles contaminaciones en capas superficiales de la muestra. Además, en este modo se eliminan las fuerzas laterales y de presión que pudiesen dañar las muestras blandas y así reducir la resolución de la imagen.

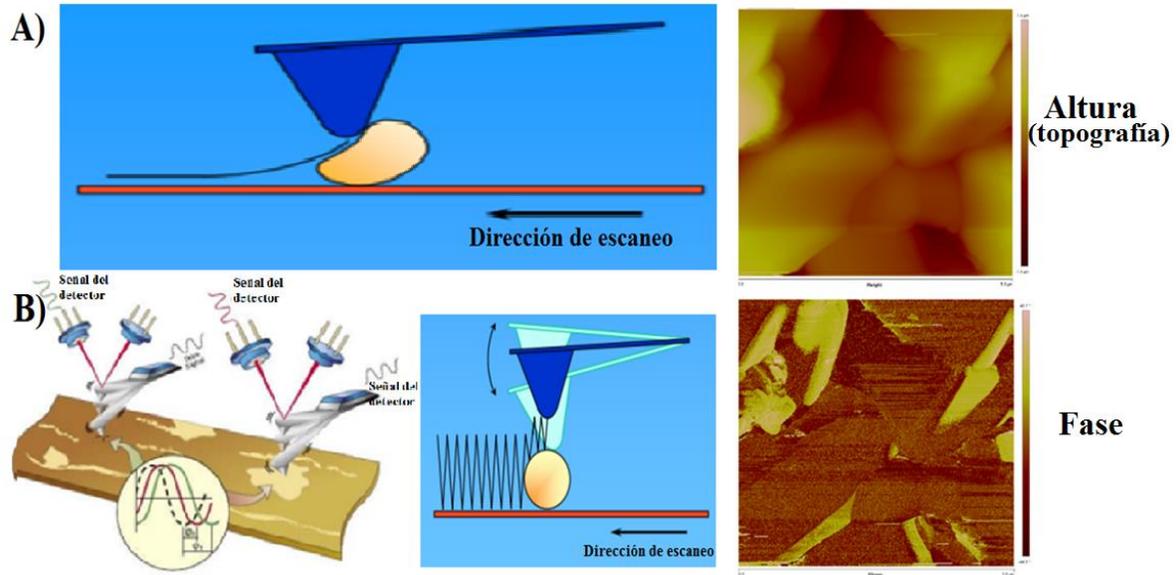


Figura II.21.- Modos de operación del AFM. A) Modo de fuerza constante (contacto) y B) Modo de altura constante (no contacto: *tapping*). Se muestran imágenes de topografía y fase de AFM para granos de SnS depositados por CSVT. Área de barrido: $5 \mu\text{m}^2$.

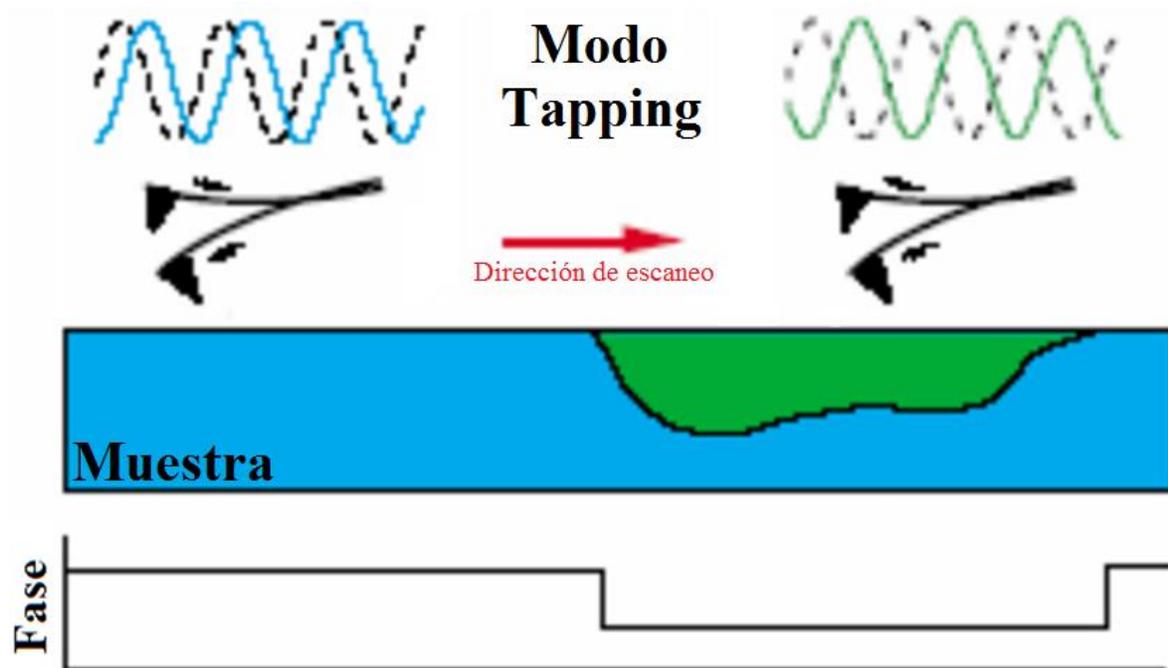


Figura II.22.- Retraso en la fase de oscilación de la punta medido en el fotodiodo detector, con respecto al valor de fase de oscilación proporcionado por el piezoeléctrico del soporte de la punta. Se esquematiza el desfase en el escaneo de una muestra con heterogeneidades en su superficie [38].

II.2.6.5 Micrografías de fase

El contraste de las micrografías de fase es causado por las diferencias en las propiedades de adhesión y viscoelasticidad en la superficie de la muestra. Éstas se realizan en modo de no-contacto (*tapping*) y se miden como el retraso en la fase de oscilación de la punta medido en el fotodiodo, con respecto al valor de fase de oscilación proporcionado por el piezoeléctrico del soporte de la punta (Fig. II.22). Existe una correlación directa entre este retraso y: 1) El mapeo de compuestos (homogeneidad), 2) La identificación de contaminantes superficiales y 3) La identificación de regiones de adhesión y dureza. Entonces, las micrografías de fase en AFM son capaces de ofrecer información respecto a la homogeneidad composicional superficial, independientemente de la rugosidad de la muestra. En conclusión, el modo *tapping* la punta de prueba da una medida de la elasticidad de la muestra midiendo el desfase entre la oscilación eléctrica y la de la punta (Fig. II.22).

II.2.7 Absorción óptica y cálculo de la energía de la banda prohibida (*optical band gap*)

Los materiales pueden absorber una parte de las longitudes de onda incidentes, donde la absorción depende mayoritariamente del ancho de banda prohibida del material. Por ejemplo, los materiales dieléctricos son transparentes a la luz porque tienen un ancho de banda que mayor a la energía del espectro visible. Por otro lado, la mayoría de los materiales semiconductores se caracterizan por absorber fuertemente en la región visible del espectro electromagnético y eso les concede muchas las aplicaciones optoelectrónicas. El coeficiente de absorción ($\alpha(\lambda)$) es una medida de cuanto absorbe la luz (para cada longitud de onda en particular) el material. Por tanto, el coeficiente de absorción depende tanto del material como de la longitud de onda absorbida. Por otro lado, el inverso del coeficiente de absorción corresponde a la distancia que recorre el fotón dentro del material, antes de disminuir su intensidad “*e*” veces:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \rightarrow \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha d \quad (15)$$

Donde I e I_0 son las intensidades incidentes y transmitidas, respectivamente. α es el coeficiente de absorción y d el espesor de la muestra.

Mientras mayor sea el coeficiente de absorción (α) del material, éste absorbe más luz y por tanto la intensidad incidente sufrirá mayores atenuaciones. Es decir, una menor penetración del fotón dentro del material. La mayoría de los materiales semiconductores absorben fuertemente en la región visible del espectro electromagnético, teniendo valores de (α) del orden de 10^4 cm^{-1} . Una de las características principales de los materiales semiconductores (en su estado puro), es que a cierta (y bien determinada) longitud de onda (λ) de la luz incidente (α) disminuye rápidamente para

posteriores incrementos en (λ) y el material se convierte en casi transparente para longitudes de onda mayores. Esta caída en el espectro de absorción es conocida como borde de absorción fundamental, o borde de absorción del material. Los materiales semiconductores presentan un borde afilado en su coeficiente de absorción, ya que la luz que tiene la energía por debajo del *band gap* no posee la suficiente energía como para excitar a un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Y por tanto, estas longitudes de onda no son absorbidas por el material. Para fotones que tienen una energía muy próxima a la de la banda prohibida (*band gap*), la absorción es relativamente baja, ya que sólo los electrones situados directamente sobre el borde de la banda de valencia pueden interactuar con el fotón causando una absorción energética. A medida que aumenta la energía del fotón, no sólo a los electrones con energías cercanas al *band gap* pueden interactuar con el fotón. Por lo tanto, un mayor número de electrones puede interactuar con el fotón (dando mayores absorciones).

La absorción de la luz dentro de un material semiconductor puede inducir varios tipos de transiciones tales como: banda-banda, entre dos sub-bandas (sub-capas), nivel de impureza-banda, interacciones con los portadores libres dentro de una banda y la resonancia debida al estado vibracional (fonones) de la red e impurezas. Todo esto da lugar al espectro de absorción, y por tanto las posiciones espectrales de las bandas determinan el tipo de transición que dará ocurrencia durante el proceso de absorción.

En el capítulo anterior se vieron los diagramas de bandas (Fig. I.12) para las diferentes estructuras cristalinas del SnS. En estas figuras, es posible apreciar que ambas estructuras poseen bandas de transición tanto directas como indirectas.. Del análisis de este desarrollo, dos tipos de transiciones pueden ser consideradas:

- (a) Las que ocurren si el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción coinciden para un mismo valor de k .
- (b) Las que ocurren si el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no coinciden.

En el primer caso se dice que la absorción es directa, en el segundo es indirecta. En la figura II.23 se ilustra la diferencia entre conductores, aislantes y semiconductores en función de la teoría de bandas. En este caso se muestra la última banda ocupada (banda de valencia: BV) y la banda de conducción (BC), en la cual los electrones están libres de moverse por el material. En los aislantes, los electrones de la banda de valencia están separados de la BC, por una banda prohibida (*band gap*) grande.

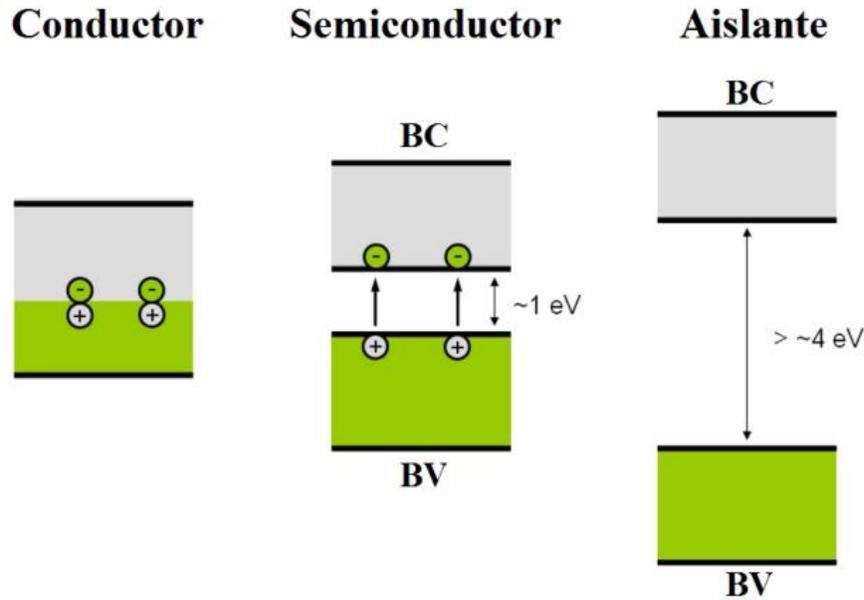


Figura II.23.- Diagrama de bandas para distintos tipos de materiales.

En los conductores, como los metales, la BV se superpone con la BC. En los semiconductores existe una banda prohibida suficientemente pequeña entre la BV y la BC, de modo que los electrones con muy poca energía pueden saltarla.

Por otro lado, las transiciones directas corresponden a aquellas en donde el electrón solamente necesita energía para saltar de la BV a la BC (absorción del fotón), la mínima energía necesaria para una transición directa corresponde a la brecha de energía del material (*band gap*). Adicionalmente, para que ocurran las transiciones indirectas, además de energía se requiere un cambio de momento por parte del portador de carga. Este momento puede ser cedido al electrón por un fonón de la red. Donde los dos tipos de absorción se rigen por diferentes mecanismos físicos. En ausencia de energía térmica ($\sim 0^\circ \text{K}$) la única absorción que puede tener lugar es la absorción directa, cuando la radiación incidente es poseedora de la energía mínima suficiente para provocar la transición electrónica (*band gap*). No obstante, en presencia de energía térmica pueden ocurrir transiciones electrónicas entre la BV y la BC directas e indirectas. La probabilidad de transición (p) obedece a la ecuación que relaciona la energía del *band gap* de las películas con (α), como función de la energía del fotón incidente ($h\nu$) [40-42].

El *band gap* óptico (E_g) se encuentra relacionado con el coeficiente de absorción mediante la expresión:

$$(\alpha h\nu)^{1/p} = A(h\nu - E_g) \quad (16)$$

Donde (A) es una constante de proporcionalidad, (h) representa la constante de Planck y (p) denota la probabilidad de transición.

Puesto que:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (17)$$

Entonces:

$$E[eV] [=] \frac{1240}{\lambda[nm]} \quad (18)$$

La naturaleza del tipo de transición puede ser determinada mediante la gráfica de αhv vs. hv (Ec. (16)), para la determinación del valor de (p) adecuado, el gráfico debe tener un comportamiento lineal donde su extrapolación con el eje de energías representa el band gap del material. Si se obtiene $p = 1/2$, el tipo de transición resulta ser directa y permitida, para $p = 2$, se torna indirecta pero permitida (Fig. II.24), mientras que para $p = 3/2$ las transiciones son prohibidas.

De acuerdo con la teoría de Tauc [45], la extrapolación de la región lineal en la gráfica $(\alpha hv)^2$ vs (hv) hacia el eje de la energía $((\alpha hv)^2 = 0)$ determina el *band gap* directo y permitido del material semiconductor en cuestión. Para las transiciones directas, el cuadrado del coeficiente de absorción es una función lineal de la energía del fotón incidente (Ec. 16). En la figura II.25 se muestran las dependencias del coeficiente de absorción (α) con la energía para un semiconductor de transiciones directas.

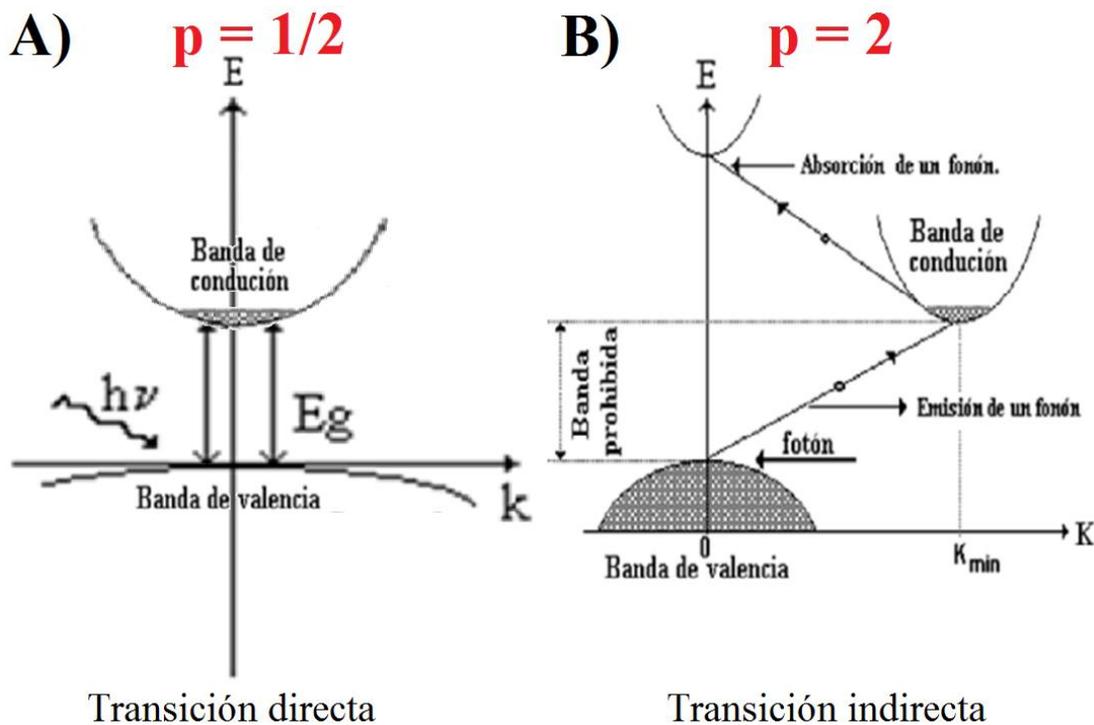


Figura II.24.- Tipos de transiciones ópticas. A) Transición directa y B) Transición indirecta.

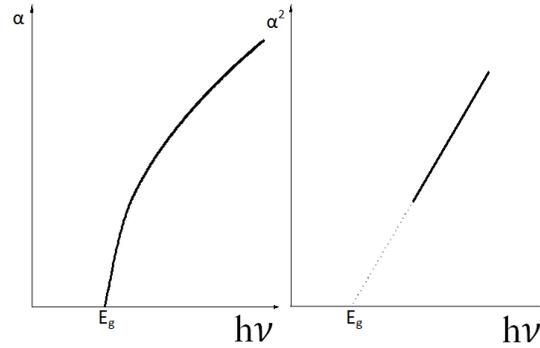


Figura II.25.- Variación del coeficiente de absorción con la energía para un semiconductor con transiciones directas permitidas.

Por otro lado, los valores de *band gap* para materiales sintetizados a película delgada se encuentran influenciados comúnmente por factores tales como: la composición química del material, defectos estructurales volumétricos (dislocaciones, vacancias), efectos de confinamiento cuántico [53, 54], espesor de la película, así como la estructura cristalina.

II.2.8 Estudios electro-ópticos

II.2.8.1 Resistividad: Característica I-V

La característica corriente vs. voltaje (I-V) muestra la relación entre la corriente que atraviesa el material (I) y el voltaje aplicado a lo largo de sus terminales (V). El esquema de medición de la característica I-V para una película delgada se muestra en la figura II.26 A).

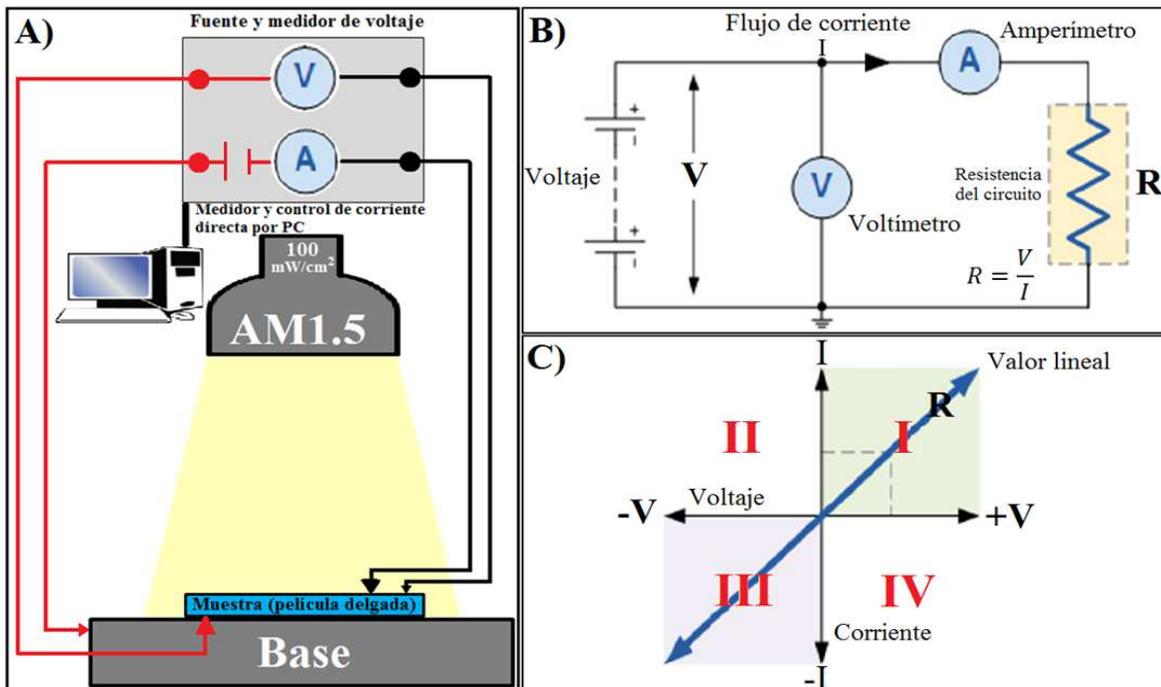


Figura II.26.- Característica I-V: **A)** Diagrama esquemático del sistema experimental para la medición. **B)** Circuito equivalente para la medición de las curvas I-V. **C)** Característica I-V ideal de un elemento resistivo.

Las curvas I-V son generalmente utilizadas como herramienta para determinar la resistencia eléctrica de un material, la que puede ser utilizada a su vez para modelar matemáticamente su comportamiento eléctrico dentro de un circuito electrónico. Si por ejemplo tomamos un resistor fijo (constante), esperamos entonces que su característica I-V sea aproximadamente una línea recta con cierta pendiente para ciertos valores de corriente y voltaje dados, mientras esté presente un carácter lineal (y óhmico). Si variamos el voltaje aplicado (V) a las terminales del elemento resistivo (R) tenemos que la corriente (I) resultante será caracterizada por la ley de Ohm ($R = \frac{V}{I}$). Sabemos de la ley de Ohm que conforme el voltaje aplicado a través del resistor aumenta, el valor de la corriente también lo hace, colectando estos datos experimentales, es posible construir el gráfico de corriente en función del voltaje mostrado en la figura II.26 C). Esta característica I-V define al elemento resistivo del circuito equivalente descrito en la figura II.26 B). De esta manera, una de las principales ventajas de la característica I-V radica en el discernimiento de las propiedades lineales en un contacto metal-semiconductor. Cuando este contacto no presenta características rectificantes se debe satisfacer la ley de Ohm.

De la ley de Ohm en su forma macroscópica:

$$\Delta V = (RI) \quad (19)$$

Al despejar esta ecuación se tiene:

$$I = \frac{\Delta V}{R} \quad (20)$$

En su forma general, el criterio para determinar el comportamiento óhmico del material es:

$$I = a\Delta V^n \quad (21)$$

Aplicando logaritmos y reordenando convenientemente:

$$\ln(I) = \ln(a) + n\ln(\Delta V) \quad (22)$$

Por tanto,

$$R = \frac{1}{e^{\ln(a)}} \quad (23)$$

Partiendo del valor de n tenemos un criterio para cuantificar el comportamiento óhmico del material en estudio ($n \rightarrow 1$). El valor de resistencia calculado en este método es en realidad la resistencia de los contactos más la resistencia de material. Para poder despreciar la resistencia de los contactos (y poder calcular el valor de resistividad del material a partir de una característica I-V), ésta debe ser muy pequeña comparada con la resistencia del propio material.

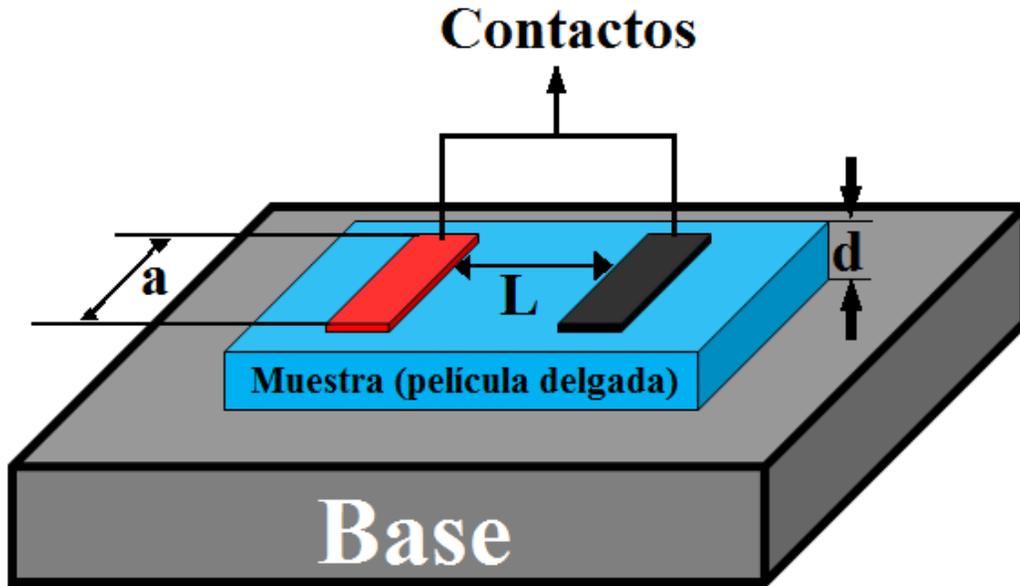


Figura II.27.- Diagrama esquemático de la configuración geométrica de los contactos en la muestra.

La resistencia eléctrica (R) depende básicamente de factores geométricos y de la resistividad eléctrica (ρ). La ecuación de Pouillet relaciona estos parámetros:

$$\rho = R \left(\frac{A}{L} \right) = R \left(\frac{ad}{L} \right) \quad (24)$$

Donde (A) es el área de la sección transversal de la película (Fig. II.27), (a) la longitud del contacto y (d) el espesor de la película, (L) es la separación entre dos contactos rectangulares y (R) la resistencia. La ecuación (24) se puede escribir en la forma:

$$\left(\frac{\rho}{d} \right) = R \left(\frac{a}{L} \right) = \left(\frac{\Delta V}{I} \right) \left(\frac{a}{L} \right) = R_L \quad (25)$$

Donde (R_L) representa la resistencia laminar de la muestra y ésta solo depende de las dimensiones del área determinada por (a) y (L), más no del espesor de la película y sus unidades se expresan en [Ω/\blacksquare] (ohm/cuadro).

II.2.8.2 Poder fotoconductorivo (P_G)

Habíamos visto anteriormente que cuando un material semiconductor es iluminado, se aumenta en este la cantidad de portadores de carga libres debido a la foto-generación de portadores. En materiales para celdas solares no solo nos interesan los portadores en equilibrio (p_0 y n_0), sino también son de interés aquellos que son generados tras la incidencia de la luz (Δp y Δn), puesto que al aumentar la concentración de portadores aumenta la conductividad del material.

$$p = p_0 + \Delta p \quad (26)$$

$$n = n_0 + \Delta n \quad (27)$$

Por tanto, la conductividad bajo iluminación (σ_{ilum}) resulta mayor que el valor de conductividad en obscuridad (σ_{obs}):

$$\sigma_{ilum} = q \left((n_0 + \Delta n) \mu_n + (p_0 + \Delta p) \mu_p \right) > \sigma_{obs} = q (n_0 \mu_n + p_0 \mu_p) \quad (28)$$

Donde μ_p y μ_n corresponden a las movilidades de huecos y electrones, respectivamente. Por esta razón es importante llevar a cabo los estudios de fotoconductividad. La ganancia fotoconductiva (fotosensibilidad) de un material se define mediante la relación: $\left(P_G = \frac{R_D - R_I}{R_D} \quad (29) \right)$, donde (P_G) denota el poder (ganancia) fotoconductor, (R_D) el valor de la resistencia en oscuridad y (R_I) es la resistencia medida bajo 1 Sol (AM1.5). La fotosensibilidad es una medición directa de los portadores de carga minoritarios fuera del equilibrio (generados tras la iluminación) en un semiconductor.

II.2.8.3 Resistividad: Método de las cuatro puntas

Puesto que en el método de I-V (descrito en la sección II.2.8.1) la resistencia de los contactos puede alterar sustancialmente el valor de la resistividad eléctrica medida, surge el método de las cuatro puntas para evitar este problema. Ésta resulta como una medida absoluta sin tener que recurrir al uso de estándares calibrados. La idea de la utilización de este método fue propuesta por Wenner en 1916 [43] con el fin de calcular la resistividad de la Tierra. Luego en 1954, Valdés [44], adopta el uso de esta técnica para medir la resistividad en materiales semiconductores. No obstante, el método de 4 puntas es una variante geométrica del método de Van der Pauw.

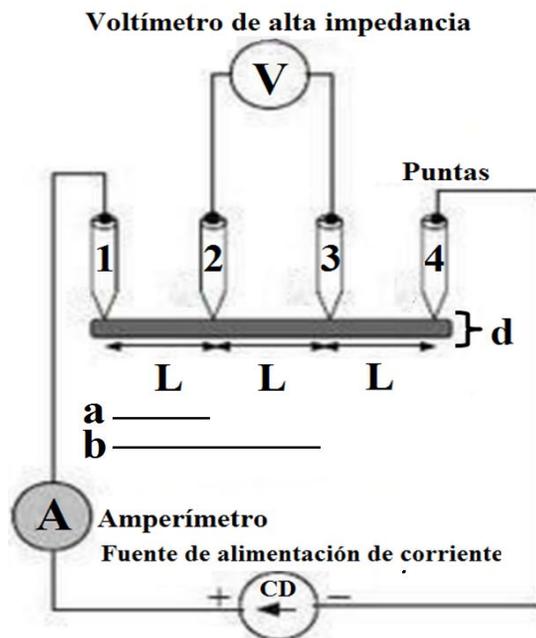


Figura II.28.- Arreglo típico para la medición de la resistividad por el método de las cuatro puntas. Diagrama esquemático de las configuraciones geométrica y eléctrica para el método de cuatro puntas colineales.

La figura II.28 esquematiza la configuración colineal de 4 sondas (puntas) como disposición experimental para llevar a cabo el análisis de cuatro puntas. Las dos puntas externas inyectan corriente mientras las otras dos miden la diferencia de potencial.

El método de las cuatro puntas consiste en hacer pasar una corriente eléctrica entre las puntas **1** y **4** y la medición de la caída de voltaje entre las puntas **2** y **3** (los contactos deben estar regularmente espaciados una distancia L), como se muestra en la figura II.28. Cuando se mide la caída de la diferencia de potencial entre las puntas **1** y **4**, se miden en realidad dos diferencias de potencial, la caída debida al material más la del sobre-potencial del electrodo. Por tanto, midiendo la caída de potencial entre las puntas **2** y **3**, se quita este sobre-potencial del electrodo. Esta es la ventaja principal del método de 4 puntas respecto al de 2 puntas. Del análisis eléctrico y geométrico de la inyección de corriente por parte de las puntas y la medición de la caída de potencial se llega a que:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln(2)} \left(\frac{\Delta V}{I} \right) = 4.532d \left(\frac{\Delta V}{I} \right) \quad (30)$$

Y se obtiene entonces (de la ecuación (25)):

$$\rho = R_L d \quad (31)$$

Por lo tanto conociendo el espesor de la muestra (d), la corriente (I) que atraviesa los electrodos (1) y (4) y la caída de potencial (ΔV) en los electrodos (2) y (3), es posible determinar la resistividad de la muestra. Las películas delgadas semiconductoras son usualmente caracterizadas por su resistencia laminar (R_L). La resistividad que medimos mediante esta técnica, corresponde a la resistividad total, donde las regiones más resistivas del material son las que determinan la resistencia al movimiento de portadores dentro del material. En el caso de materiales policristalinos, las fronteras de grano son regiones con muchas imperfecciones cristalinas y tienden a ser más resistivas. Esto hace que en materiales policristalinos la frontera de granos sea generalmente la responsable de la conductividad medida.

II.2.9 Termofem: Efecto Seebeck y poder termoeléctrico (Q)

El efecto Seebeck consiste en aplicar una diferencia de temperatura en dos regiones de un material semiconductor y en el caso de la existencia de portadores móviles de carga, el gradiente térmico implicará la existencia de un gradiente de concentración de portadores mayoritarios, creando a su vez una diferencia de potencial. La polaridad de dicha diferencia de potencial dependerá entonces del signo de los portadores mayoritarios en el material. Una vez que se alcanza el equilibrio, se puede definir el coeficiente Seebeck (o poder termoeléctrico: Q) como la diferencia de potencial entre el gradiente de temperatura. Esto se ilustra en la figura II.29.

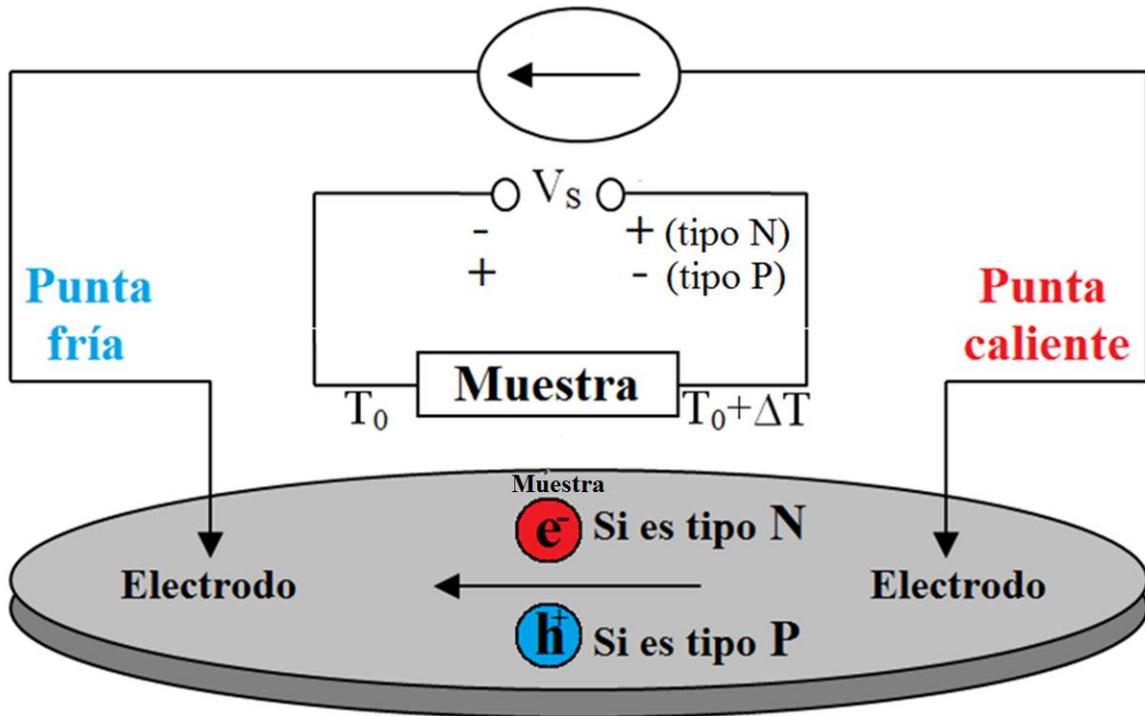


Figura II.29.- Arreglo típico experimental para determinar el tipo de conductividad por el método de la punta caliente y la medición del efecto Seebeck.

Las corrientes de difusión térmica de portadores mayoritarios para materiales tipo n y p son, respectivamente:

$$(electrones) J_n = -qn\mu_n Q_n \frac{dT}{dx} [=] \left[\frac{V}{K} \right] \quad (32)$$

Y:

$$(huecos) J_p = -qp\mu_p Q_p \frac{dT}{dx} [=] \left[\frac{V}{K} \right] \quad (33)$$

Donde n, p y μ_n, μ_p corresponden a la densidad de portadores y su movilidad, respectivamente. Donde ($Q_n < 0$) y ($Q_p > 0$) corresponden al poder termoeléctrico diferencial para electrones y huecos, respectivamente. Además, $\left(\frac{dT}{dx}\right)$ representa el gradiente de temperatura y q corresponde a la carga elemental.

La figura II.29 muestra un esquema de la medición, donde el electrodo de la derecha está caliente y el de la izquierda frío, i. e., $\left((T_0 + \Delta T) > T_0, \frac{dT}{dx} > 0\right)$. Como tenemos dos puntas a diferentes temperaturas $\left((T_0 + \Delta T) > T_0\right)$, hay una difusión de portadores mayoritarios de la punta caliente $(T_0 + \Delta T)$, hacia la punta fría (T_0) . Este flujo de portadores mayoritarios hacia el punto frío, genera a su vez un campo eléctrico que se opone a la difusión.

Por tanto, este campo eléctrico produce un potencial detectable por un voltímetro. A partir de la polaridad de este campo puede ser determinado el signo de los portadores mayoritarios, como se indica en la figura II.29. Como el signo del voltaje en el voltímetro se refiere del “vivo” respecto al común, entonces si este resulta positivo significa que hacia el punto frío se desplazaron huecos procedentes del caliente (el material es de conductividad tipo p). Si ocurre lo contrario, es decir, si el voltímetro bajo las mismas condiciones muestra una polaridad negativa, entonces el transporte es debido a los electrones y el material se trata de un semiconductor tipo n. Como regla nemotécnica se tiene: “Los portadores mayoritarios migran hacia el frío”.

El coeficiente Seebeck (Q) (o poder termoeléctrico) proporciona una medida de la cantidad de portadores mayoritarios y su movilidad. Las corrientes de difusión creadas crean cargas opuestas para electrones y huecos y la predominante determina la polaridad (signo) de los portadores de carga mayoritarios. Dado que este método determina los productos $(n\mu_n)$ y $(p\mu_p)$. Y por lo general, se tiene que $(\mu_n > \mu_p)$, entonces los materiales intrínsecos o altamente resistivos se detectan siempre como tipo n si $(n \approx p)$.

Referencias

- [1] Pramod S. Patil, [Mater. Chem. Phys. 59\(3\), 185-198 \(1999\)](#).
- [2] A. Nakaruk, C. C. Sorrell, [J. Coat. Technol. Res. 7\(5\), 665-676, \(2010\)](#).
- [3] J. C. Viguié, J. Spitz, [J. Electrochem. Soc. 122\(4\), 585-588 \(1975\)](#).
- [4] “Física de semiconductores”. O. Vigil, A. Martel, M. Picquart. Ed. Trillas, México, 1era edición ISBN: 9789682484254 (2008).
- [5] O. Vigil-Galán, M. Courel, Jacob Antonio Andrade-Arvizu, Y. Sánchez, M. Espíndola-Rodríguez, E. Saucedo, D. Seuret-Jiménez, M. Titsworth, [J. Mater. Sci. Mater. 26\(8\), 5562-5573 \(2015\)](#).
- [6] E. Sirtl, [J. Phys. Chem. Sol. 24\(11\), 1285-1286 \(1963\)](#).
- [7] P. H. Robinson, R.C.A. Rev. 24, 574-584 (1963).
- [8] F. H. Nicoll, [J. Electrochem. Soc. 110\(11\), 1165-1167 \(1963\)](#).
- [9] D. W. Shaw, [J. Electrochem. Soc. 115\(7\), 777-780 \(1968\)](#).
- [10] A. E. Blakelee, Trans. Metall. Soc. AIME, 245, 577 (1969).
- [11] S.A. Arrhenius, [Z. Phys. Chem. 4, 96-116 \(1889\)](#).
- [12] F. Bailly, G. Cohen-Solal, J. Mimila-Arroyo, [J. Electrochem. Soc. 126\(9\), 1604-1608 \(1979\)](#).
- [13] D. W. Shaw, [J. Electrochem. Soc. 117\(5\), 683-687 \(1970\)](#).
- [14] L. Cheng, M. Liu, M. Wang, S. Wang, G. Wang, Q. Zhou, Z. Chen, [J. Alloys Compd. 545, 122-129 \(2012\)](#).
- [15] M. Salavati-Niasari, D. Ghanbari, F. Davar, [J. Alloys Compd. 492\(1-2\), 570-575 \(2012\)](#).
- [16] K. V. Shalimova, “Física de los semiconductores”, Ed. Mir, Moscú (URSS), 101 – 104 (1975).
- [17] A. Arce-Plaza (2011). “Obtención de contactos tipo Cu_xTe en celdas solares de CdTe mediante ataques químicos de ácidos nítrico-fosfórico y evaporación de Cu” (Tesis de maestría). ESFM-IPN México, D. F.
- [18] “Aplicaciones de la Difracción de Rayos-X a Materiales Policristalinos”. Francisco Cruz Gandarilla, Gerardo Cabañas Moreno, Mayahuel Ortega Avilés. Ed. Sociedad Mexicana de Cristalografía. Ej. 50, 108. ISBN 970-9888-00-5. (2005), México.
- [19] A. L. Patterson, [Phys. Rev. 56\(10\), 978 \(1939\)](#).
- [20] C. V. Raman, K. S. Krishnan, [Nature 121, 501-502 \(1928\)](#).
- [21] C. W. Oatley, W. C. Nixon, R. F Pease, [Adv. Electronics Electron. Phys. 21, 181-247 \(1966\)](#).
- [22] V. A. Zworykin, J. Hillier, R. L. Snyder, ASTM Bull 117, 15-23 (1942).
- [23] K. C. A. Smith, C. W. Oatley, [Br. J. Appl. Phys. 6\(11\), 391 \(1955\)](#).
- [24] “Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis”. L. Reimer. Springer Series in Optical Sciences, Second Edition. ISBN 987-3-642-08372-3 (1998).

- [25] “Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis”. G. L. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, C. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, J. Michael. New York: Plenum Press, Third Edition. ISBN 0-306-47292-9 (2003).
- [26] E. Rutherford, [Philos. Mag. 6\(21\), 669-688 \(1911\)](#).
- [27] D. McMullan, [Scanning 17\(3\), 175-185 \(1995\)](#).
- [28] T. E. Everhart, R. F. Herzog, M. S. Chang, W. DeVore. In Proc. 6th Inti. Con. on X-ray Optics and Microanalysis, ed: G. Shinoda. Univ. Tokyo Press, Tokyo, p. 81 (1972).
- [29] “Microstructural Characterization of Materials”. D. Brandon, W. D. Kaplan. Ed. Jhon Wiley, 2nd edition. ISBN: 978-0-470-02785-1 (2008).
- [30] “Physical Methods for Materials Characterisation”. P. E. J. Flewitt, R. K. Wild. Ed. IOP Publishing Ltd. ISBN-10: 0750308087 (2003).
- [31] G.D. Danilatos, [Adv. Electron. El. Phys. 71, 109-250 \(1988\)](#).
- [32] “Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis”. L. Reimer. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. ISBN 987-3-540-38967-5 (1985).
- [33] H. Kanter, [Phys. Rev. 121\(3\), 677 \(1961\)](#).
- [34] W. E. Pauli (1921). “Über das Modell des Wasserstoff-Molekülions”. (Tesis doctoral). Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [35] S. Ramaiah-Kodigala (2014). “Thin Film Solar Cells from Earth Abundant Materials Growth and Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SSe})_4$ Thin Films and Their Solar Cells”. (Tesis doctoral). Department of Physics & Astronomy, California State University, Northridge, CA, USA.
- [36] B. Hafner, private communication (2016), characterization facility, University of Minnesota. <http://www.microscopy.ethz.ch/aed.htm>, fecha de última consulta: 04 mayo 2016.
- [37] H. G. J. Moseley, *Philos. Mag.* 6 (27), 703, (1914).
- [38] “Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications”. G. Haugstad. Ed. John Wiley & Sons, First Edition (2012).
- [39] <http://www.bruckerfmprobes.com/>, fecha de última consulta: 04 mayo 2016.
- [40] A. Goswami, “Thin Film fundamentals”, New age international Pvt. Ltd. New Delhi, India, (1996).
- [41] O. S. Heavens, “Optical properties of thin solid films”, Dover Publications New York (1991).
- [42] R. H. Bube, “Photoelectronic properties of semiconductors” Cambridge University Press, India (1992).
- [43] F. Wenner, *Bur. Stand. (U.S.) Bull.* 12, 469–478 (1915).
- [44] L. B. Valdes, *Proc. Inst. Rad. Engrs.* 42, 420 (1954).
- [45] J. Tauc, A. Menth, [J. Non-Cryst. Solids 8-10, 569-585 \(1972\)](#).

Capítulo III - Materiales y métodos

Previo al proceso de síntesis de todas las películas delgadas en el presente, los substratos de soda lima (Corning® 7059) fueron sometidos a una limpieza ultrasónica mediante un ataque superficial con acetona y posteriormente enjuagados en agua desionizada a 80 °C. Una vez completado este proceso, los substratos fueron sometidos a un tratamiento ultrasónico en alcohol isopropílico, mismo que a su término sirvió como baño de almacenamiento con el fin de evitar la posible contaminación de los substratos con impurezas ambientales. Los substratos se dejaron en este baño hasta el momento de la síntesis, de tal manera que la adhesión del compuesto al substrato se viera optimizada.

III.1 Rocío químico pirolítico neumático (CSP)

Para la síntesis de las películas delgadas por CSP, se utilizó un sistema como el que se muestra en la figura III.1. Para el sistema de rocío pirolítico se empleó aire filtrado como agente o gas transportador. Este gas fue suministrado por un compresor, el cual se conecta a un sistema de electroválvulas que regulan el aire comprimido que llega a la boquilla, al mismo tiempo que mediante una bomba peristáltica se regula el transporte de la solución líquida precursora. Entonces, en la boquilla se unen: 1) El aire comprimido y 2) La solución líquida para formar el rocío con la disolución pulverizada. Todas las válvulas, así como la bomba peristáltica, son controladas por un sistema computarizado automatizado que se encarga de regular la cantidad y presión de la solución que es rociada sobre el substrato al mezclarse con el gas transportador. El substrato cuenta con un sistema de calentamiento basado en lámparas infrarrojas en este caso, controladas por termopares que regulan la temperatura de síntesis. Los gases evaporados producto de las reacciones que tienen lugar durante la descomposición pirolítica son extraídos mediante una campana de extracción.

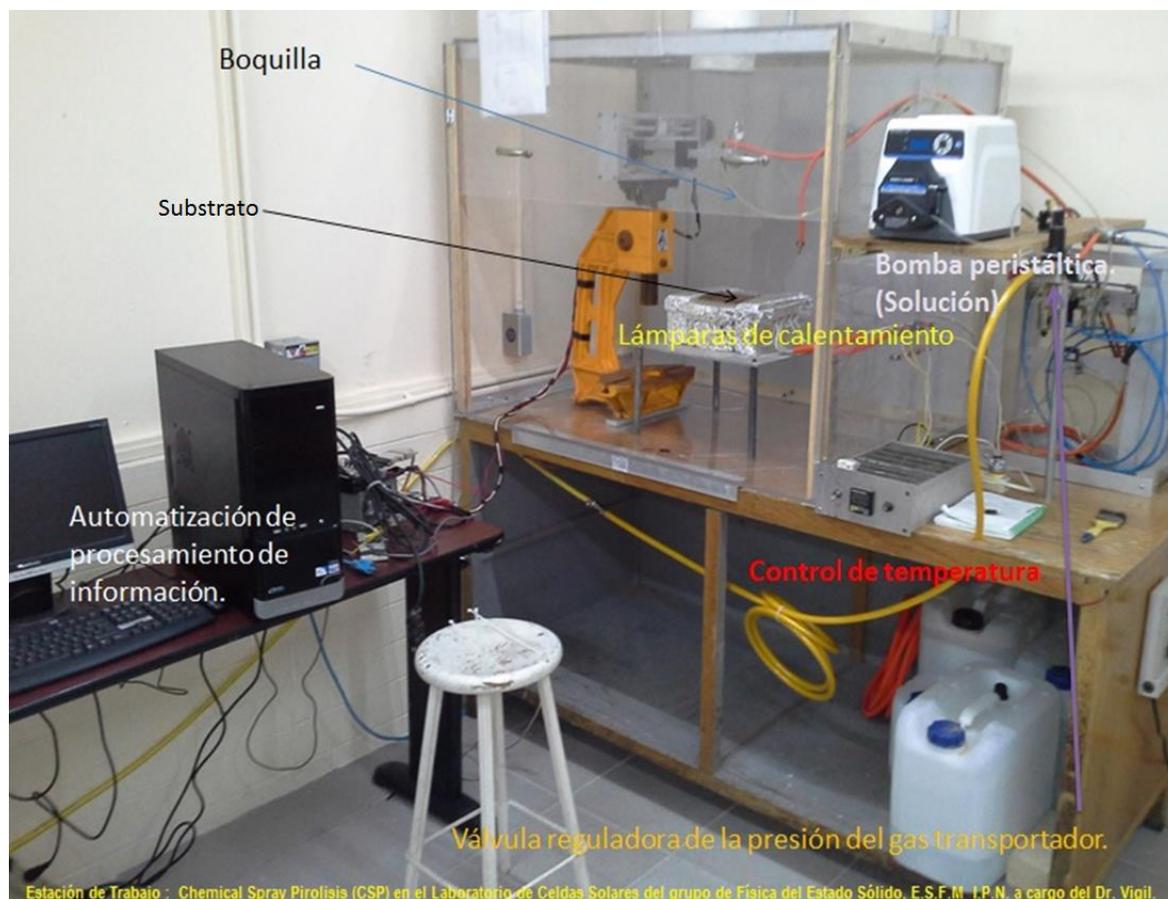


Figura III.1.- Unidad de rocío pirolítico (rocío químico neumático) utilizada para la síntesis de las películas delgadas de SnS presentadas en el presente trabajo.

Para la preparación de la solución precursora se emplearon sales que contienen iones Sn^{2+} como aniones y S^{2-} como cationes. La solución precursora se preparó partiendo de la disolución de cada una de las sales precursoras por separado: cloruro estañoso di-hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot (2\text{H}_2\text{O})$) de - Vetec[®], pureza: 99.9 % - y n-n dimetil tiourea (NH_2CSNH_2) de - Baker[®] ACS, pureza: 99.6 % – para separar iones S^{2-} fuertemente enlazados con átomos de C mediante una reacción de hidrólisis, en una solución acuosa usando agua desionizada como disolvente dentro de un medio reactivo equimolar a 0.2 M. Posteriormente, se añaden 5 ml de ácido clorhídrico (HCl) a la solución precursora de iones Sn^{2+} bajo la agitación magnética con el fin de lograr la correcta disolución (y prevenir los efectos de precipitación del estaño metaloide), de tal manera que el pH de la solución precursora se estabilizó en 2.5. Esto asegura un carácter ácido de la disolución y facilita un medio reactivo para los compuestos basados en Sn-S. Por otra parte, el control del pH influye en la velocidad de la hidrólisis de los compuestos de azufre y en los procesos de formación y descomposición de compuestos complejos [1].

La solución previamente mezclada con cantidades iguales de volumen para ambas soluciones precursoras es rociada mediante una boquilla posicionada de manera invertida $\frac{1}{4}$ JAU-SS $\phi = 14$ mm de CYL *Spraying Systems Co.* Como asistente en el proceso de rociado se utiliza aire comprimido, regulado por un sistema hidroelectromecánico controlado a dos distintas presiones de trabajo: a 0.5 y 1.0 kgf/cm² (1 kgf/cm² = 98066.5 Pa) sobre los substratos precalentados, a una razón de flujo de solución de 2 ml/min durante una aplicación (ciclo de 15 minutos). La distancia entre la boquilla y el sustrato se fijó en 30 cm.

Tabla III.1.- Parámetros fundamentales de síntesis y nomenclatura de las muestras sintetizadas empleando la técnica de rocío pirolítico.

Nombre de la muestra	Presión de trabajo (del gas transportador)		Temperatura del sustrato (°C)	Flujo de la solución precursora (ml/min)	Tiempo de depósito (min)	pH
	($\frac{kgf}{cm^2}$)	(KPa)				
<i>1/2-350</i>			350			
<i>1/2-370</i>	0.5	49.03	370			
<i>1/2-390</i>			390	2	15	2.5
<i>1-350</i>			350			
<i>1-370</i>	1.0	98.06	370			
<i>1-390</i>			390			

Durante el proceso de rociado, se prepararon dos series: $\frac{1}{2}$ y 1, definidas por las presiones de trabajo. En cada serie se prepararon 3 películas variando la temperatura de sustrato en el rango de 350 – 390 °C (exactitud: ± 5 °C), utilizando un controlador de temperatura TZN4S de Autonics®. Todos los parámetros de síntesis se resumen en la tabla III.1.

III.2 Método de transporte de vapor en espacio cercano (CSVV)

En la figura III.2 se muestra la unidad de CSVV utilizada para la síntesis de las películas delgadas de SnS preparadas en este trabajo. El sistema de CSVV consiste en una cámara cilíndrica de vacío reguladora de presión, cuyas paredes se encuentran compuestas por un espesor de 5 mm de vidrio borosilicato, selladas por dos tapas de aluminio en los extremos como se muestra en la figura III.2. Las dimensiones de la cámara cilíndrica de vacío son: 45 cm de longitud con un diámetro externo de 15 cm, misma que puede ser adecuada para realizar depósitos sobre substratos con un área máxima de (5 × 5) cm.

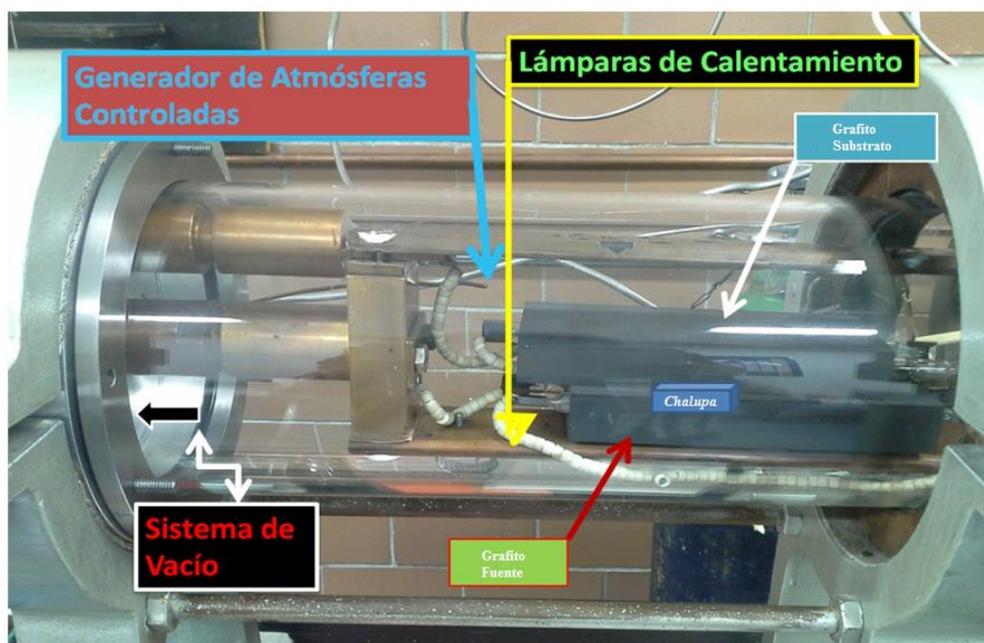


Figura III.2.- Sistema (unidad) de CSVT (*Closed Space Vapor Transport*) utilizado para la síntesis de las películas delgadas de SnS preparadas en este trabajo.

Por otro lado, la figura III.3 muestra una vista lateral de la unidad (sistema) de CSVT durante el proceso de depósito. En ésta se muestra también el posicionamiento de la cámara de evaporación situada en medio de los dos bloques de grafito.

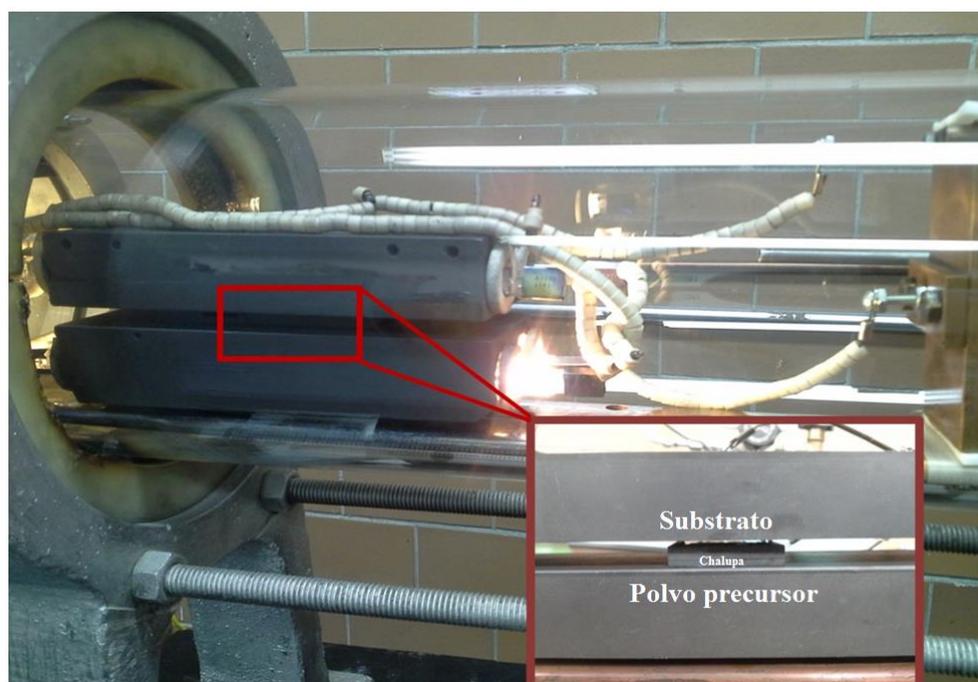


Figura III.3.- Vista lateral de la unidad de CSVT. Se muestra el posicionamiento de la cámara de evaporación (*chalupa*) dentro de la cámara de vacío.

Para la síntesis de películas delgadas de SnS por CSVT, se partió de un blanco en polvo como material fuente. El blanco se colocó en la parte inferior de la cámara de depósito y se dispersó de forma que el tamaño de partícula fuera pequeño y que la distribución y altura del polvo a lo largo de toda la cámara fuese homogénea para asegurar la homogeneidad en la película sintetizada. Se distribuyeron homogéneamente 6.5 mg de polvo (Sn(II)S-4N \geq 99.99 %) de Sigma Aldrich® dentro de una cámara de evaporación de área (150 × 150 mm) y (3.90 mm) de profundidad. Posteriormente, se colocó un substrato de vidrio de soda lima como tapa superior de la cámara de evaporación (*chalupa*) y substrato de depósito a la vez. Adicionalmente, mediante la variación de la profundidad en la cámara de evaporación se varió y así se pudo corroborar experimentalmente que a una distancia de (3.9 mm) se disminuye la eyección de grumos fundidos del material fuente (efectos de *Sputtering*), que pueden impedir el correcto proceso de crecimiento de las películas, sin observar reducciones considerables en la tasa de depósito del material. Esta configuración fue colocada en medio de los grafitos fuente y substrato y posteriormente colocadas dentro de la cámara de vacío reguladora como se muestra en las figuras III.2 y III.3.

Como segunda parte del proceso de síntesis, se generó un pre-vacío de (2×10^{-2} Torr) mediante una bomba mecánica convencional de difusión de aceite para después asistir a un alto vacío de limpieza mediante una bomba turbomolecular de mks HPS® I-Mag Products type 65, capaz de obtener una presión total de limpieza de $\sim 10^{-6}$ Torr, asegurando de esta manera el aislamiento del sistema de cualquier tipo de impurezas de dimensiones moleculares. Una vez que el sistema de limpieza alcanzó la estabilidad, la presión de la cámara de vacío se reguló mediante dos controladores de flujo: 1) un Mass Flow Controller de MKS Instruments Type 1179A de 50 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) para la regulación del gas y 2) un medidor de flujo de MKS Instruments Type 247 controlado por 4 canales, detectando la presión dentro de la cámara de vacío. Entonces, mediante dos termopares tipo J colocados en la parte trasera de los elementos de grafito (fuente y substrato) y el regulador de temperatura (exactitud ± 5 °C), se mantuvo un gradiente de 70 °C durante el ciclo de síntesis (5 minutos), con una tasa de depósito de (9 – 13) Å/s. Finalmente, el sistema se enfrió a temperatura ambiente y se relajó a presión atmosférica durante 2 horas.

En este trabajo se procedió a variar la presión dentro de la cámara de vacío de (2 – 4.7) Pa con pasos de 0.67 Pa, para realizar la síntesis de películas delgadas de SnS. La tabla III.2 muestra la nomenclatura y parámetros principales de síntesis para las muestras de SnS. La figura III.4 esquematiza y muestra esta cámara de evaporación (coloquialmente conocida como “*chalupa*”). Esta configuración geométrica realiza un escalón *per se*, entre la muestra y el substrato.

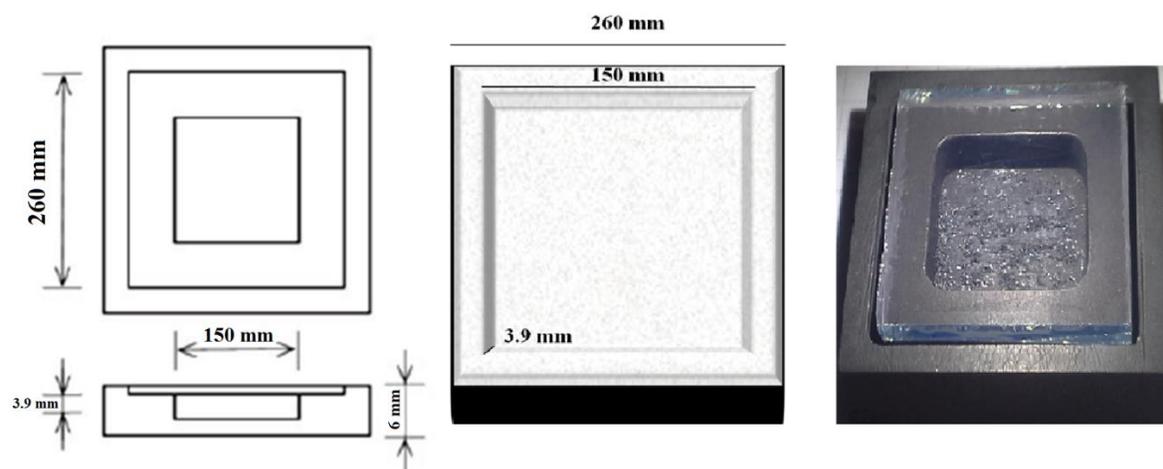


Figura III.4.- Cámara de evaporación (*chalupa*) utilizada en la síntesis por CSVT.

Tabla III.2.- Nomenclatura y parámetros distintivos en la síntesis de películas delgadas de SnS por la técnica de CSVT.

Nombre de la muestra	Presión de la cámara de depósito (Pa)	Temperatura del sustrato (°C)	Temperatura de la fuente (°C)
<i>SnS-I</i>	2	500	570
<i>SnS-II</i>	2.7		
<i>SnS-III</i>	3.3		
<i>SnS-IV</i>	4		
<i>SnS-V</i>	4.7		

III.3 Especificaciones de la caracterización de las películas delgadas de SnS

Perfilometría: El espesor se determinó mediante un perfilómetro Ambios XP-100 modelo *Stylus Surface Profiler*, realizando barridos electromecánicos de 5 mm de longitud a velocidades moderadas. Para poder realizar las mediciones de perfilometría en las muestras sintetizadas por rocío pirolítico, se les realizó un escalón a las muestras alrededor del cual se pudo medir la diferencia de alturas entre el sustrato y la muestra. En el caso de las películas de SnS por CSVT, configuración del sistema de depósito deja un escalón *per se* en todo el borde de la muestra.

Difracción de rayos X: Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se llevaron a cabo experimentalmente mediante el empleo de un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MRD con un foco lineal (radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$, 45 kV, 40 mA) sobre haces paralelos de alta resolución con una geometría tipo Bragg – Brentano ($\theta - 2\theta$) en el rango de colección ($10 - 70$) ° con pasos de 0.05 ° y un tiempo de integración de 5 segundos.

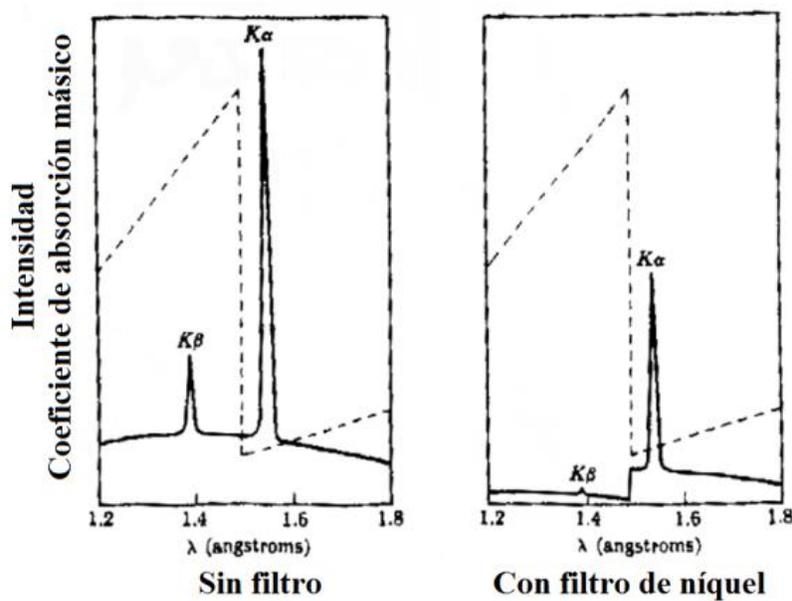


Figura III.5.- Intensidad del coeficiente de absorción másico con filtro de níquel (Ni) [24, 25].

Adicionalmente, con el fin de generar haces paralelos se acopla un sistema de espejos de tal manera que se logrará incrementar la intensidad de los haces que llegan a la muestra. Por otro lado, las muestras depositadas por la técnica de CSVT resultaron ser de una naturaleza altamente texturizada (partículas preferencialmente orientadas en una cierta dirección), razón por la cual fue necesario acoplar un filtro de níquel (Ni) al difractor con el fin de atenuar la contribución de las líneas K_{β} (Fig. III.5). Además, para el análisis de las películas delgadas depositadas por ambas técnicas de síntesis (CSP y CSVT) se utilizó una apertura de $\frac{1}{2}$ para la óptica de difracción. Para la obtención de los patrones de difracción se utilizó un detector de área PIXcel (2.5°). Los análisis de los difractogramas se llevaron a cabo mediante el software: Jade 5.0, Maud [2], FullProf [3], DICVOL04 [4] y CELREF V3 [5].

Espectroscopía Raman: Las mediciones de dispersión Raman se llevan a cabo en la configuración retro dispersiva con un láser verde (514.53 nm) como fuente de excitación mediante un espectrómetro micro-Raman Horiba-Jobin Yvon Raman-FTIR, equipado con un microscopio confocal a 100x modelo BX41 de Olympus, bajo condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica. Todas las muestras se analizaron con un tiempo de exposición de 6 segundos en un área prefijada y una potencia de la fuente de 150 mW para evitar efectos de calentamiento en las muestras. Se registran las dispersiones Raman en el rango $(100 - 2000) \text{ cm}^{-1}$, no obstante las regiones amorfas no se muestran en los espectros. El análisis estándar de los datos se ajusta como la deconvolución de los picos usando funciones Gaussianas y Lorentzianas mediante LabSpec 5 y Origin 8 [6].

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de energías dispersivas de rayos X (EDS): El estudio de imágenes (tanto topográficas como composicionales), se llevó a cabo mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo JSM-7600F-FE-SEM (*Field Emission - Scanning Electron Microscope*) de Jeol, con un sistema de detección de energías dispersivas de rayos X dispersivas (EDS) acoplado modelo INCA x-act PentaPET Precision de Oxford Energy Dispersive X-ray Instruments. Para lograr una metodización en el proceso de caracterización composicional de las muestras, los estándares utilizados para los análisis de energías dispersivas de rayos X fueron sulfuro de hierro II (FeS_2) y estaño (Sn) elemental. El cañón de electrones operaba a un voltaje de aceleración de 10 kV, a una corriente del haz de 0.45 nA y a distancias de trabajo de (8.0 – 9.7) mm con una apertura de lente de 40 μm , tanto para el proceso de obtención de imágenes como para la detección de energías dispersivas (EDS). La estimación del tamaño de cristalito (grano) se realizó mediante la implementación del analizador de partículas ImageJ [7]. Para determinar la profundidad de penetración en las películas de los electrones provenientes del haz primario (incidente) sobre las películas delgadas de SnS, se procedió a realizar una simulación de Montecarlo, tal y como se explicó en el capítulo II. En este capítulo se mencionó que es posible simular el volumen de interacción mediante el método de Montecarlo, por lo tanto se decide hacer una simulación para determinar en el caso del SnS y a los valores de energía (voltaje de aceleración) trabajados, la profundidad de observación se tiene sobre la superficie de la muestra.

Por tanto, se calculan los efectos de la dispersión elástica e inelástica para determinar los ángulos de dispersión, las distancias entre sitios de dispersión y la velocidad de pérdida de energía como función de la distancia viajada. Con estos parámetros resulta factible localizar la posición del electrón y la trayectoria del mismo puede simularse por intervalos. Debido a que los diferentes parámetros físicos tienen valores diversos (un evento clásico de dispersión, por ejemplo, puede variar la trayectoria entre (0 – 180 °). Se usan números aleatorios con un factor de peso para producir la distribución estadística adecuada de los eventos físicos. El uso de estos números al azar da lugar al nombre “método de Montecarlo”. Conforme se sigue la trayectoria del electrón por intervalos, la posición en la muestra (x, y, z), la velocidad (v_x, v_y, v_z) y la energía cinética ($\frac{1}{2}m\vec{v}^2$) se renuevan constantemente. La trayectoria se sigue hasta que el electrón pierde toda su energía o atraviesa la superficie de entrada o salida. La figura III.6, muestra las trayectorias seguidas por los electrones dentro del espécimen tras una simulación de Montecarlo para una película delgada de SnS con 2.5 μm espesor.

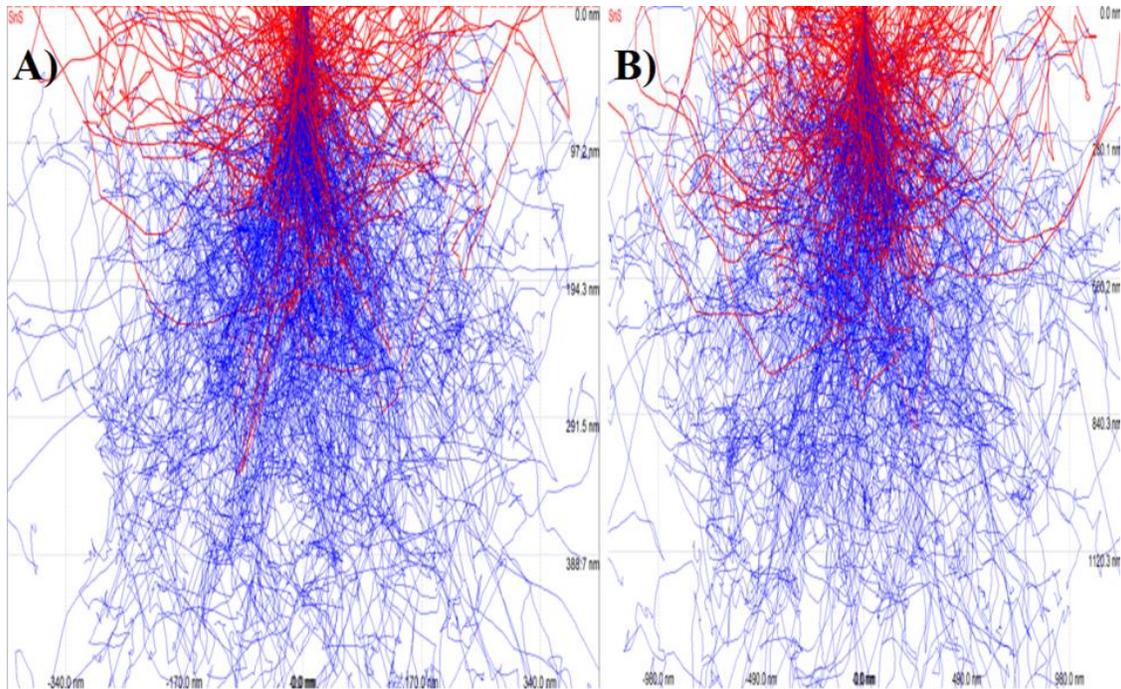


Figura III.6.- Simulaciones de Montecarlo para SnS (2.5 μm) depositado en vidrio Corning® (SiO_2). Total de electrones simulados: 500. Total de trayectorias de electrones simuladas: 500. Modelo de Potencial de Ionización: Joy & Luo 1989. Cálculo de dE/dS : Joy & Luo 1989. **A)** 10 kV, **B)** 20 kV. Simulador: Casino v2. 4.8.1.

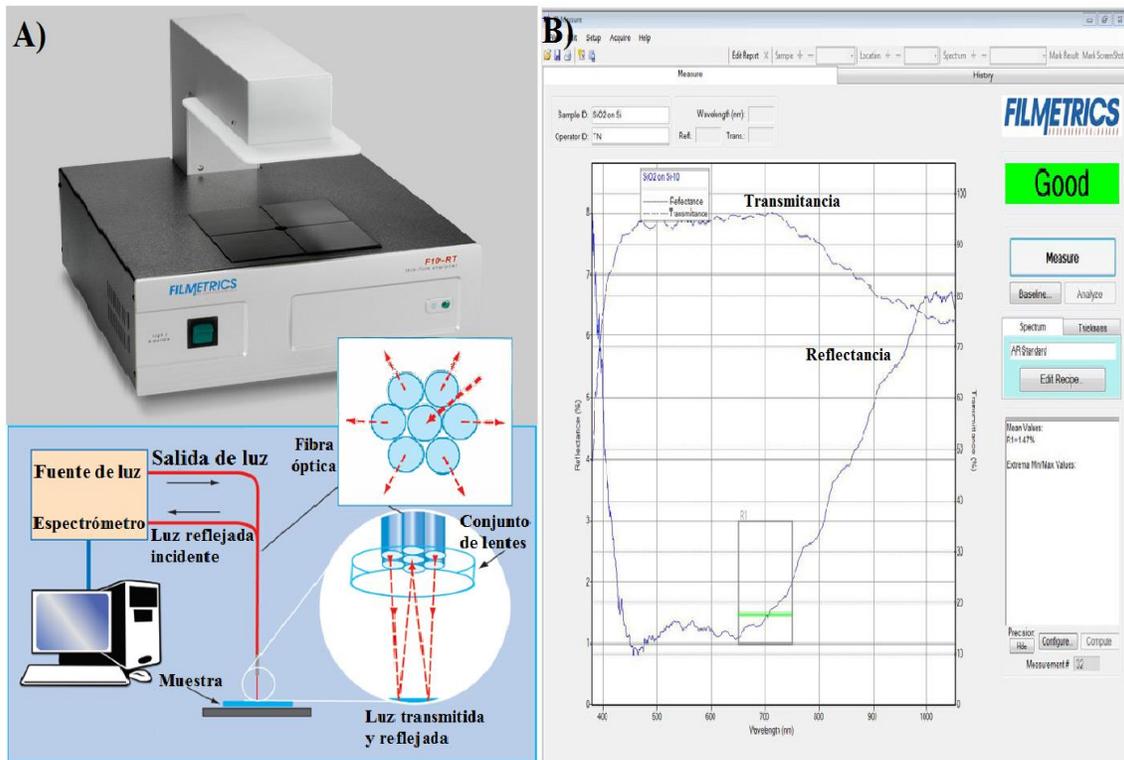


Figura III.7.- A) Reflectómetro “Thin Film Analyzer F10-RT-UV” de FILMETRICS. B) Ejemplos de espectros de transmitancia y reflectancia adquiridos con este espectrofotómetro.

La figura III.6 muestra que para el caso de formación de imágenes, tanto para el análisis de EDS en el presente trabajo, el volumen de interacción (para el caso de 10 kV) no sobrepasa los 400 nm³. Con esto se asegura que la observación de la muestra tiende más a un carácter superficial que a un carácter volumétrico. Asimismo, el análisis de la morfología superficial y la distribución espacial de especies homogéneas se llevó a cabo mediante las micrografías tipo LEI (*Lower Detector Image*), mayoritariamente generadas por la detección de ES. Para altas magnificaciones, se generaron micrografías tipo SEI (*Secondary detector Electron Image*) mediante el “detector secundario”, las que al tratarse de la detección combinada de ES y ER, resultan útiles para dilucidar los principales detalles morfológicos de superficie en altas magnificaciones (> X 20, 000 aumentos). O sea, los detalles que pudiesen verse mermados en las micrografías LEI, suelen ser revelados para la detección SEI. De la comparación conjunta de las micrografías tipo LEI y SEI, se pueden observar algunos relevantes detalles morfológicos, como por ejemplo: fronteras de grano.

Por otro lado, debido a la naturaleza de la detección de los ER (altas energías), existe una gran interacción entre estos electrones y los propios de los constituyentes de la muestra, haciendo que sean sensibles a la composición química elemental. De esta manera es como se generan las micrografías tipo LABE (*Low Angle Backscattered Electron image*) compuestas de ER, las que se utilizaron para estudiar los dominios de homogeneidad composicional a lo largo de la superficie de la muestra.

Microscopía de fuerza atómica (AFM): Para los estudios topográficos y micrografías de fase en las caracterizaciones por AFM, se utilizó un microscopio modelo Observer Z1 RT-Spect de ZEISS Instruments con una punta (sonda) de prueba modelo RTESP de Bruker, de (0.025 Ω-cm) Si:Sb tipo n con ápex (diámetro efectivo) de 8 nm en el modo de repiqueteo (*tapping*), es decir, mediante contactos intermitentes superficiales inducidos por una frecuencia de oscilación (300 kHz) en la punta de prueba. En las micrografías generadas por AFM, la naturaleza de la superficie de la película, los detalles topográficos y una estimación del tamaño de grano (partícula) fueron realizadas mediante el software NanoScope Analysis 1.5.

Absorción óptica y energía de la banda prohibida (*band gap*): Los espectros de transmitancia ($T(\lambda)$) y reflectancia ($R(\lambda)$) óptica fueron simultáneamente colectados en el rango de longitudes de onda de entre 200 y 1100 nm mediante el empleo de un reflectómetro (espectrofotómetro) “*Thin Film Analyzer*” F10-RT-UV a doble haz de FILMETRICS (Fig. III.7), asistido por dos lámparas no polarizadas que consisten en una fuente de deuterio LS-DT2 y otra de halógeno. Estos espectros fueron posteriormente utilizados para realizar el cálculo del coeficiente de absorción (α) para cada longitud de onda mediante la ecuación (1):

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

En la tabla III.3 se muestran las especificaciones y características del espectrofotómetro utilizado.

Tabla III.3.- Características del espectrofotómetro utilizado.

Thin Film Analyzer -- F10-RT-UV	
Exactitud (%)	> 0.4 (5 nm)
Precisión (nm)	0.1
Estabilidad (nm)	0.07
Diámetro de la sonda (µm)	20 – 1500
Tamaño de la muestra <small>diámetro</small> (mm)	1 – 300
Fuente de iluminación	Deuterio (LS-DT2) & Tungsteno-Halógeno
Espectrómetro	
Rango de longitud de onda (nm)	200 – 1100

Estudios electro-ópticos : Las caracterizaciones fotoconductoras se realizaron iluminando las películas delgadas de SnS mediante un simulador solar 91160 con una lámpara de xenón (Xe) de salida de 100 mW/cm² asistidas a su vez, por un multímetro Keithley 2420. Además, se llevan a cabo los estudios de fotoconductividad y de esta manera la ganancia fotoconductoras es determinada mediante la relación ($P_G = \frac{R_D - R_I}{R_D}$) (2), donde P_G denota el poder (ganancia) fotoconductoras, R_D el valor de la resistencia en oscuridad, y R_I es la resistencia medida bajo 1 Sol (AM1.5) de iluminación. Todas las muestras son iluminadas por 30 segundos durante el registro de R_I . Los electrodos situados sobre las muestras fueron: contactos de cobre (Cu) de 5 cm de largo y 0.07 mm de diámetro colocados mediante la evaporación de pasta de plata.

Resistividad: La resistividad eléctrica de las películas se estudió mediante la técnica de 4-puntas complementada a su vez con un multímetro Keithley adicional modelo 2440. El dispositivo denominado 4 puntas nos permite hacer mediciones para bajas y altas resistividades. Este nos sirve para conocer la resistencia laminar (Fig. III.8).

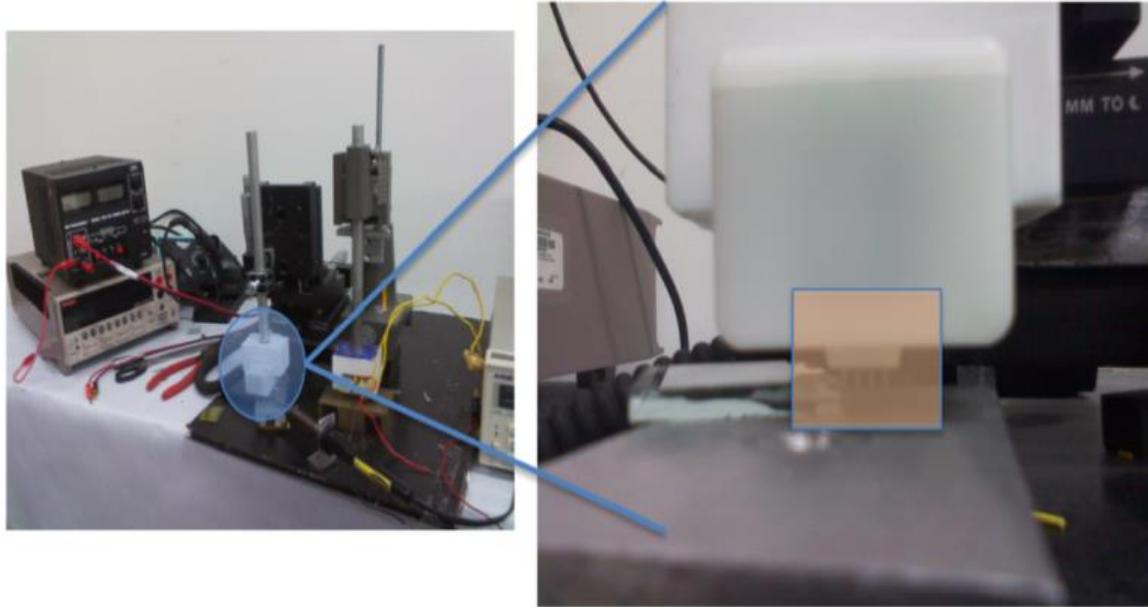


Figura III.8.- Disposición experimental del equipo de 4 puntas y configuración geométrica de los contactos sobre la muestra.

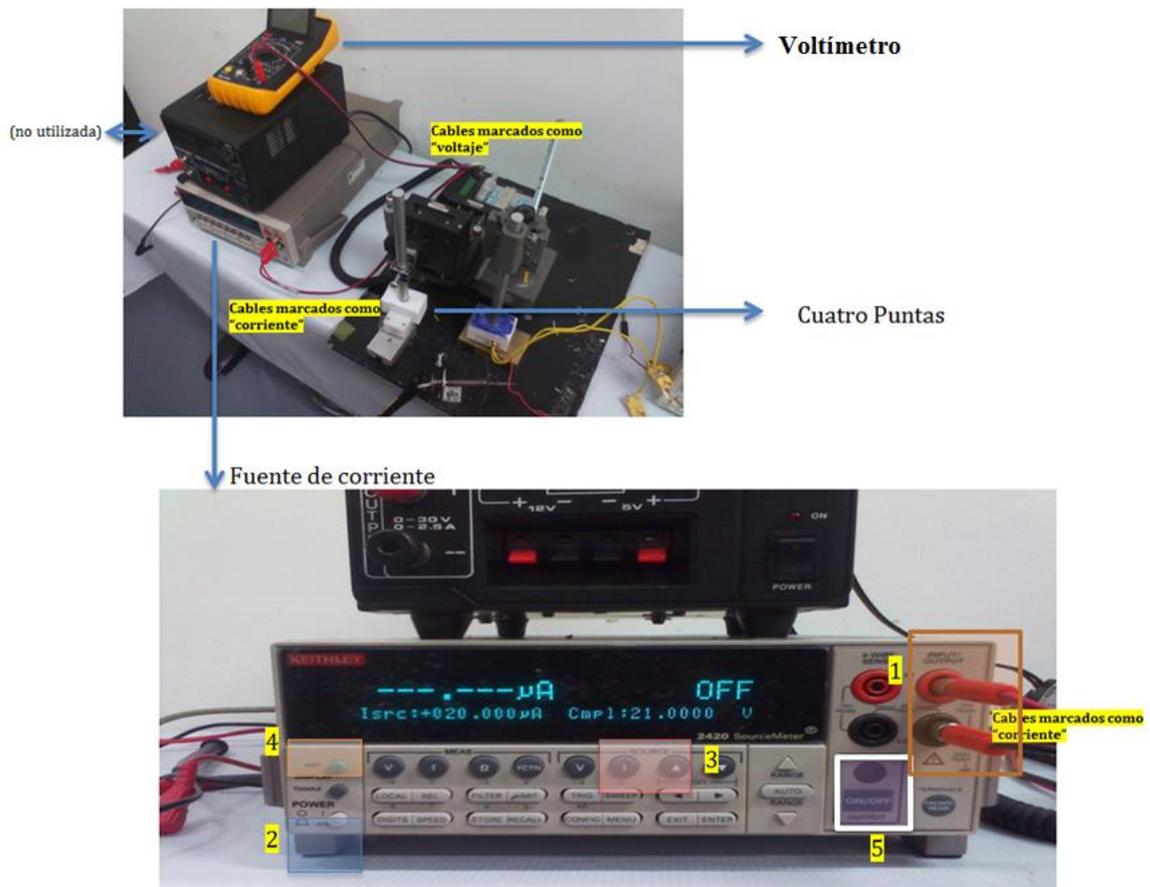


Figura III.9.- Circuito completo de las 4 puntas y la fuente de corriente Keithley.

Una vez plasmadas las generalidades que se deben de tener en cuenta antes de comenzar a utilizar el dispositivo a cuatro puntas, hacer la medición de la resistencia laminar resulta bastante sencillo. Una vez que el circuito está montado correctamente se procede a colocar la muestra en estudio a analizar bajo las cuatro puntas. Una vez colocada, teniendo mucho cuidado, habrá que ajustar con el tornillo micrométrico las cuatro puntas. Se procede entonces a hacer lectura de los valores observados tanto en el voltímetro como en la fuente de corriente/amperímetro. Con estos datos, podremos ya obtener la resistencia laminar del substrato, la cual depende solamente del material y no del espesor de la muestra. Conoceremos la resistencia laminar del material mediante la fórmula:

$$R_{\text{laminar}} = 4.53 * \left(\frac{V}{I} \right) \quad (3)$$

Termofem: Finalmente, el tipo de conductividad eléctrica se determina mediante el método de “la punta caliente” (*hot-point probe method*), o “efecto Seebeck”. El poder termoeléctrico (Q) fue entonces determinado a partir de su régimen de variación lineal entre ($\Delta T = 25 - 50$) °C colocando la punta fría a temperatura ambiente. Para la realización de este experimento se varió la temperatura progresiva y controladamente sobre el régimen lineal, i. e., de 50 hasta 75 °C en la punta caliente. Para este rango, se registran en el enfriamiento de la punta caliente, las diferencias de temperatura entre ambas puntas y la caída de la diferencia de potencial. Mediante el ajuste lineal de la curva ΔV vs. ΔT , se obtuvo el valor del coeficiente Seebeck (Q).

Referencias

- [1] R. Mendoza-Pérez (2007). "Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico". Tesis de maestría, ESFM-IPN México, D. F.
- [2] L. Lutterotti, M. Bortolotti, G. Ischia, I. Lonardelli, H. R. Wenk, [Z. Kristallogr. Suppl. 26 125-130 \(2007\)](#).
- [3] FULLPROF. Rodriguez-Carvajal, Physica B. 192 (1-2), 55-69 (1993).
- [4] DICVOL04. A. Boulif , D. Louer, J. Appl. Cryst. 37, 724-731 (2004).
- [5] LMGP-Suite Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, by Jean laugier and Bernard Bochu, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46. 38042 Saint Martin d'Hères, France. www: <http://www.inpg.fr/LMGP> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>, fecha de última consulta: 04 de mayo del 2016.
- [6] Origin (OriginLab, Northampton, MA)
- [7] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, [Nature Methods 9, 671-675 \(2012\)](#).

Capítulo IV – Resultados y discusión

IV.I: Rocío químico neumático (CSP)

La nomenclatura y condiciones principales de la síntesis de películas delgadas de SnS por la técnica de CSP se presentan en la tabla III.1. A simple vista todas las películas sintetizadas tienen una coloración negra, homogénea con una ligera tonalidad griseasca, mostraron una alta adherencia al sustrato. La homogeneidad observada en el color es un indicador cualitativo de que para todos los puntos de la película el espesor es constante. Para comprobar la adherencia al sustrato se le colocó una cinta adhesiva a una sección superficial de la película, ésta se levantó y se comprobó que la muestra no se ve afectada, lo cual indica una buena adherencia al sustrato.

IV.I.1 Resultados estructurales y características cristalográficas

Los patrones de difracción de rayos X para las muestras sintetizadas a ambos valores de presión de trabajo (0.5 y 1.0 kgf/cm²) y diferentes temperaturas de sustrato se muestran en la figura IV.1. La presencia de varias reflexiones es una indicación de la naturaleza policristalina de las películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) obtenidas. Las reflexiones fundamentales pueden ser indizadas bajo una fase predominante cuya estructura cristalina corresponde a una ortorrómbica Cmc₂m-(D_{2h}^{17}) (Grupo espacial No. 63) mediante la tarjeta estándar JCPDS no. 32-1361. Es posible identificar la contribución más significativa de la reflexión (1 3 0) como la predominante respecto a los demás máximos de los difractogramas analizados. Aunado a esto, también es posible identificar la contribución de otros máximos de difracción presentes en la muestra tales como: (0 2 1), (0 4 0), (1 4 1) / (1 5 0) y (2 2 1). Del análisis de estos difractogramas se encontró que las posiciones de los máximos de difracción no dependen de las condiciones experimentales termodinámicas de síntesis (presión y temperatura) estudiadas en el presente trabajo. Se calcularon los parámetros de red, los cuales son: $a = 4.17 \text{ \AA}$, $b = 11.42 \text{ \AA}$ y $c = 3.95 \text{ \AA}$, mismos que estuvieron en concordancia con los datos reportados en la tarjeta anteriormente mencionada. Los máximos o picos de difracción presentan una definición marcada y pronunciada conforme la temperatura incrementa, lo que indica la correcta cristalización del producto sintetizado. El estudio y análisis de los difractogramas presentados en la figura IV.1 sugieren que la cristalinidad de las partículas de SnS aumenta con el incremento de la temperatura de sustrato para ambos valores de presión de trabajo.

Cuando la presión de trabajo del gas transportador de la solución precursora se ve incrementada de 0.5 a 1.0 kgf/cm², es posible observar solamente la contribución de la más intensa de las reflexiones anteriormente mencionadas (1 3 0), mientras que las contribuciones por parte de los otros máximos de difracción prácticamente desaparecen. Esto tal y como el caso discutido anteriormente (0.5 kgf/cm²). La muestra I-350 presenta la aparición de los picos (0 2 1) y la reflexión combinada (0 4 0) / (1 3 0), además se observan los máximos (1 4 1) y (1 5 1). Cuando la temperatura de síntesis aumenta a (370 °C), la intensidad de las reflexiones (0 2 1) y (0 4 0) disminuye bruscamente, al igual que para el caso de mayores temperaturas (390 °C). En adición a esto, para ambos valores de presión de trabajo (gas transportador), la contribución de la fase calcogenura secundaria (Sn₂S₃) incrementa con el aumento de la temperatura.

Por tanto, se observó que al aumentar la temperatura de síntesis se observa la disminución y desaparición de una posible fase oxigenada de estaño presente (Sn(SO₄)₂) en la película sintetizada, así como mejoras en la calidad cristalina del compuesto, además, disminuyen las fases producto de la síntesis, pero aparece la fase secundaria sesquisulfuro de estaño (Sn₂S₃). Esto podría atribuirse a la volatilización del azufre para altas temperaturas y por tanto, déficit de éste. Aunado a esto, para todas las muestras se obtiene una dirección preferencial de orientación (DPO) bien definida.

IV.I.2 Resultados de espectroscopía Raman

El SnS exhibe de manera regular una estructura cristalina tipo ortorrómbica (OR) (véase sección IV.I.1) con 12 átomos por celda unitaria (Fig. I.3). Para la estructura tipo OR, los 24 modos vibracionales se encuentran representados por el siguiente modelo irreducible sobre el centro de la zona de Brillouin (Fig. I.12):

$$\Gamma = 4A_g + 2B_{1g} + 4B_{2g} + 2B_{3g} + 2A_u + 4B_{1u} + 2B_{2u} + 4B_{3u}$$

Donde solo 12 (9 longitudinales (LO) y 3 transversales (TO)) de los 21 fonones ópticos se desdoblan como modos Raman-activos ($4A_g, 2B_{1g}, 4B_{2g}$ y $2B_{3g}$). Adicionalmente, 7 de estos son modos activos en el infrarrojo (IR) ($3B_{1u}, B_{1g}$ y $3B_{3u}$) y 2 resultan modos inactivos ($2A_u$) [1].

En la figura IV.2 se muestra el espectro Raman en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica para las películas sintetizadas para ambos valores de presión de trabajo en los rangos de temperatura de (350 – 390) °C. Para todas las muestras sintetizadas, en los espectros de dispersión Raman (Fig. IV.2) se observa la presencia de 3 modos ópticos vibracionales para las frecuencias: 163 (160 ± 15 cm⁻¹), 220 (218 ± 25 cm⁻¹) y 288 (290 ± 4 cm⁻¹), mismos que pueden ser asignados a su vez con el modo B_{3g} y 2 de los modos A_g para el SnS, respectivamente. Estas bandas ya han sido reportadas en la literatura para cristales aislados de sulfuro estañoso (SnS) y en películas policristalinas [2-5].

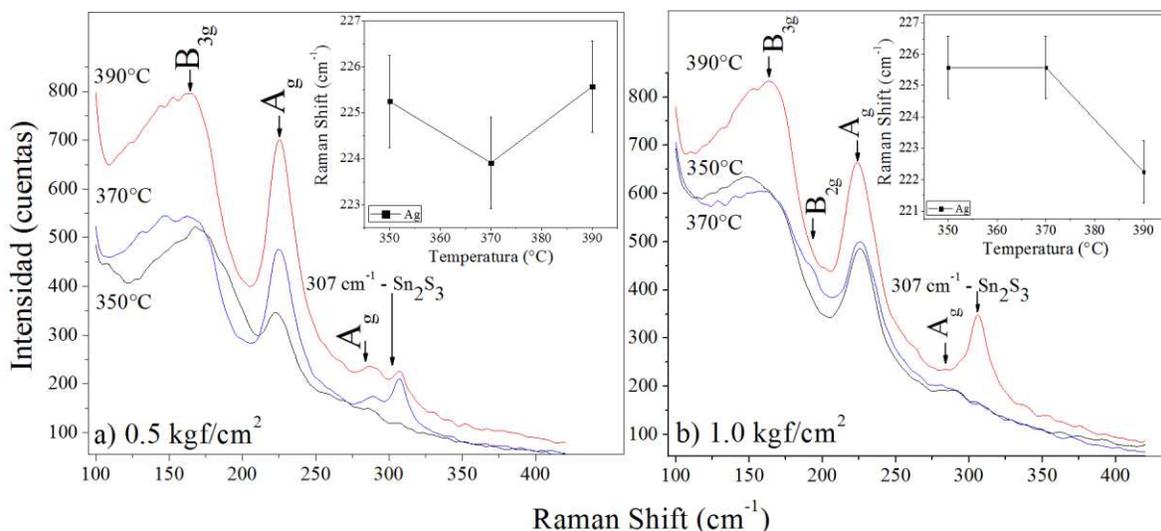


Figura IV.2.- Espectros de dispersión Raman a temperatura ambiente adquiridos para las películas delgadas de SnS preparadas a **a)** 0.5 kgf/cm² y **b)** 1.0 kgf/cm². Encarte: Variación del corrimiento Raman (*shift*) en función de la temperatura para el primer modo Raman-activo (A_g) del SnS.

La naturaleza de la banda para el modo B_{3g}, la cual se observa a una frecuencia aproximada de 184 cm⁻¹ para la muestras 1/2-370 y 1-370 (Fig. IV.2) se asocia con las fuerzas (solo de van der Waals) situadas a lo largo de las capas intercaladas y sobrepuestas en el “eje b” de la estructura cristalina (Fig. I.7) [5]. La banda situada en 220 cm⁻¹ se asocia al primer modo vibracional A_g para el SnS, mismo que corresponde a su vez con la simetría en la expansión del enlace Sn/S (*symmetric bonding expansion*), a lo largo del plano a-c de la estructura ortorrómbica [7]. Es posible concluir que los modos ópticos vibracionales Raman para las películas sintetizadas muestran un ensanchamiento en las bandas y se encuentran “desplazadas hacia el rojo” (*red-shifted*) en comparación con los modos Raman del cristal aislado de SnS. Puesto que la técnica espectroscópica Raman es altamente sensitiva a estructuras cristalinas, diferentes orientaciones en éstas muestran diferencias vagas en los corrimientos Raman donde las frecuencias se encuentran desplazadas, esto posiblemente debido a los fenómenos de estrés y tensiones en las estructuras policristalinas presentes en las películas sintetizadas. Finalmente, existe una fuerte coincidencia con el análisis Raman reportado por Gou et al. [8] para nanopartículas de SnS, en donde se han detectado sólo 2 modos A_g para 189 y 220 cm⁻¹ para estructuras preferencialmente orientadas, respectivamente. Las bandas se definen mejor con el incremento de la temperatura de síntesis, lo que indica una mejor cristalinidad. Estos resultados confirman lo anteriormente discutido en la sección IV.I.1. Por otro lado, las posiciones de las bandas reportadas en el presente análisis se muestran ligeramente desplazadas de las reportadas para cristales aislados de SnS [5]. Estos desplazamientos son

usualmente asociados al orden limitado impuesto por la aparición de fronteras de granos para muestras con carácter policristalino, como resulta en el caso que en este trabajo [6].

Para 1.0 kgf/cm^2 y a una temperatura de síntesis de $390 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 3b), es posible observar una banda a una frecuencia de 307 cm^{-1} , la cual puede ser correlacionada con la fase de sesquisulfuro de estaño (Sn_2S_3). Esta banda incrementa su intensidad con el incremento en la temperatura de síntesis. Para valores de presión de síntesis (o trabajo) bajos (Fig. IV.2 a) se obtienen resultados similares, pero ahora las bandas asociadas al Sn_2S_3 se observan a temperaturas de síntesis entre 370 y $390 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.I.3 SEM: Morfología superficial, distribución espacial de especies homogéneas y análisis elemental microestructural

La Figura IV.3 muestra las micrografías FESEM tipo SEI (izquierda) y LABE (derecha) a $\times 100,000$ aumentos para las muestras **A)** $\frac{1}{2}$ -350, **B)** $\frac{1}{2}$ -370 y **C)** $\frac{1}{2}$ -390. Como se explicó y comentó en los capítulos II y III, las imágenes tipo LABE revelan información respecto a la distribución elemental de composiciones, mientras que las imágenes tipo SEI permiten observar con mayor detalle las características morfológicas superficiales de las muestras. En estas imágenes (SEI) se observa un recubrimiento superficial homogéneo de la película de SnS sobre el sustrato por parte de las estructuras cristalinas, sin la presencia de fracturas (*cracks*) ni de *pin-holes*. Además, es posible observar un cambio en la morfología tras el incremento de la temperatura de síntesis. Para la muestra $\frac{1}{2}$ -350 (Fig. IV.3 **A**) es posible percibir la existencia de dos distintas morfologías en la película, en la primera se forman estructuras en forma de placas (*plate-like structures*), y la segunda se muestra como una región morfológica bien definida constituida por granos cuasi-esféricos del orden de $\sim 100 \text{ nm}$, siendo esta última la región morfológica predominante para la temperatura de síntesis de $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Estos granos de $\sim 100 \text{ nm}$ a su vez están conformados por otros de menor tamaño.

Tras incrementos en la temperatura de síntesis ($T \geq 370 \text{ }^\circ\text{C}$) (Fig. IV.3 **B**) se puede observar una disminución de las nanopartículas y en cambio se observa una morfología superficial de placas, mostrando una distribución estructural (Sección IV.I.1) y morfológica homogénea. Esta morfología se mantiene tras ulteriores incrementos en la temperatura de síntesis como se observa en la figura IV.3 **C**).

En las micrografías topográficas tipo SEI se puede observar que con el incremento temperatura de síntesis, la uniformidad y la densificación de las estructuras constituyentes de la película delgada se optimiza, pues se van perdiendo los “espacios vacíos” que quedan entre los granos dentro de la estructura.

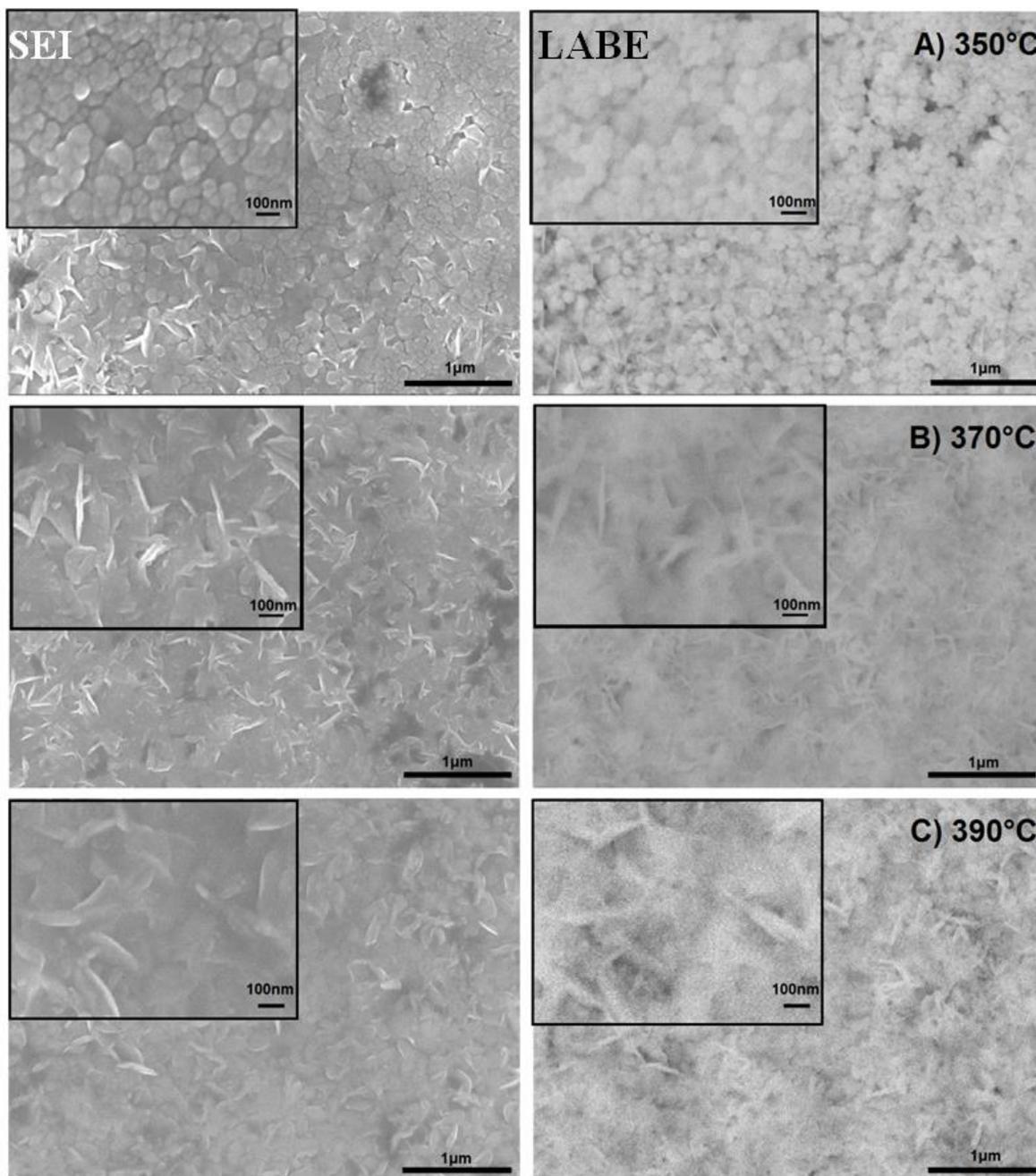


Figura IV.3.- A la izquierda FE-SEM SEI y la derecha: micrografías FE-SEM LBE para películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 0.5 kgf/cm^2 para las muestras: **A)** $\frac{1}{2}$ -350, **B)** $\frac{1}{2}$ -370 y **C)** $\frac{1}{2}$ -390. Encuadre: Micrografías con magnificaciones a X 100, 000 aumentos.

Por otro lado, la figura IV.4 muestra una magnificación de las dos regiones distintivas formadas tras la síntesis y comentadas anteriormente en la figura IV.3; estas dos micrografías permiten la resolución topográfica de los granos para ambas zonas en las películas de SnS.

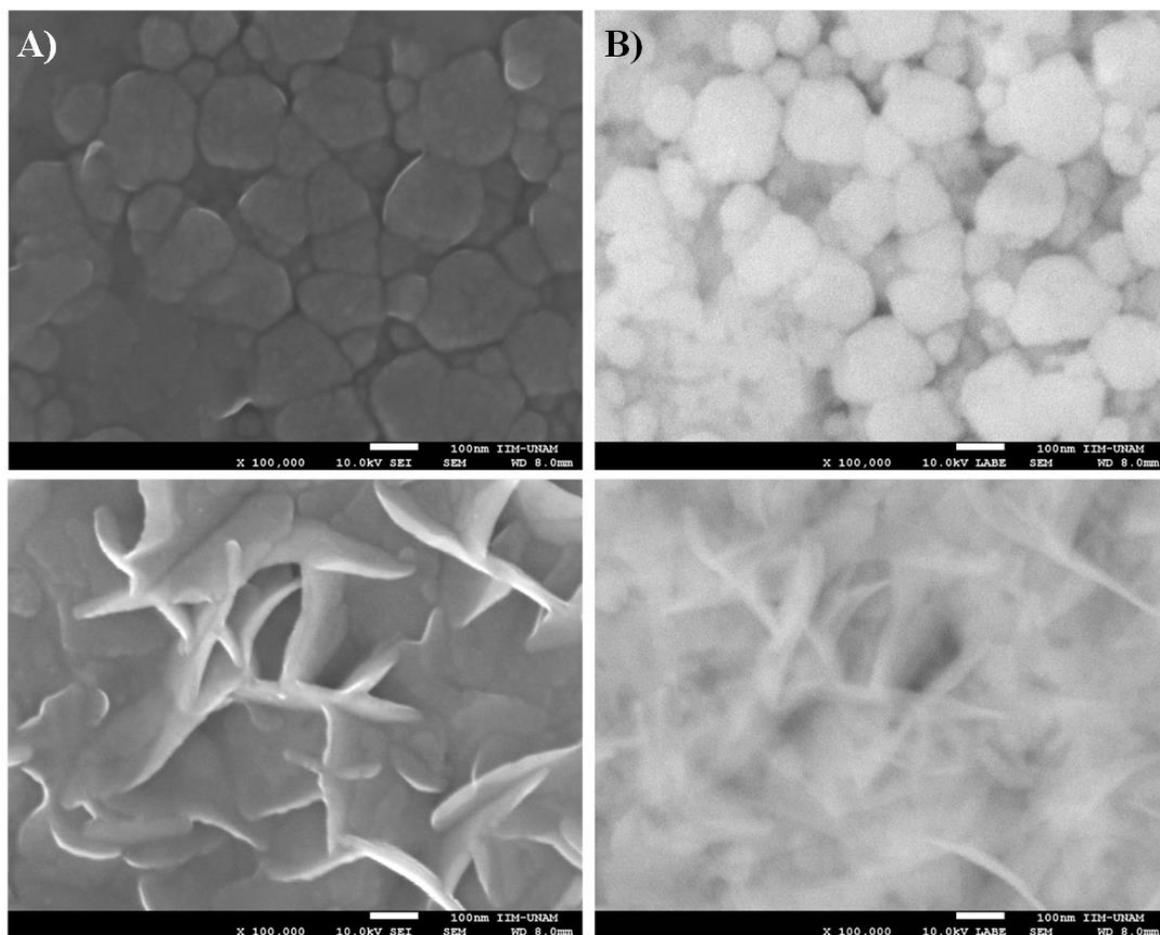


Figura IV.4.- A) Micrografías FE-SEM SEI y B) FE-SEM LBE X 100, 000 aumentos para dos diferentes regiones dentro de la muestra $\frac{1}{2}$ -350.

Los cambios en la morfología pueden estar relacionados con la disminución de la contribución de la dirección (0 2 1), mientras que la orientación (1 3 0) incrementa observada a partir de los resultados de DRX en la sección IV.I.1. Además, la incertidumbre de tener grupos espaciales diferentes para las diferentes morfologías de las estructuras de SnS es descartado por la similitud de todos los patrones tanto de DRX como de dispersión Raman, para todas las muestras analizadas (Sección IV.I.2).

Por otro lado, la presencia de distintas morfologías pudiese sugerir la posible correlación de éstas con la aparición de distintas fases. No obstante, las micrografías tipo LBE, que resultan ser ampliamente sensitivas a la composición química, revelan una composición elemental bastante homogénea a lo largo de las estructuras en estudio, tal como se muestra en las figuras IV.3 y IV.4. Para las muestras $\frac{1}{2}$ -370 y $\frac{1}{2}$ -390 se observaron resultados similares. De este modo, las películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 0.5 kgf/cm² mostraron una homogeneidad composicional.

Finalmente, un análisis de partícula mediante ImageJ revela un incremento en el tamaño de cristalito (D_C) de aproximadamente 100 % para el primer incremento en la temperatura de síntesis (20 °C), mientras que el incremento del tamaño de grano es de alrededor de 400 % para un incremento de (40 °C).

La Figura IV.5 muestra las micrografías FESEM tipo SEI (izquierda) y LBE (derecha) a X 100, 000 aumentos para las muestras **A**) *I-350*, **B**) *I-370* y **C**) *I-390*. A 350 °C (Fig. IV.5 **A**) es posible observar que la película delgada de SnS se encuentra mayoritariamente compuesta de pilas (*stacks*) de placas nanométricas orientadas aleatoriamente presentando estructuras no bien definidas. Las imágenes tipo LBE (mayoritariamente compuestas por electrones retrodispersados) muestran una distribución espacial composicionalmente homogénea para las muestras sintetizadas.

Se observan incrementos en el tamaño del diámetro del grano para la muestra *I-370* (Fig. IV.5 **B**) y decrementos en éste para la muestra *I-390* (Fig. IV.5 **C**). Por otro lado, los tamaños de cristalito para las muestras sintetizadas bajo una presión de gas transportador (presión de trabajo) de 1.0 kgf/cm², resultaron de mayores dimensiones que para las muestras sintetizadas para 0.5 kgf/cm² a temperaturas de síntesis $T \leq 370$ °C, sin embargo, se observa una reducción en el tamaño de grano para la muestra *I-390*.

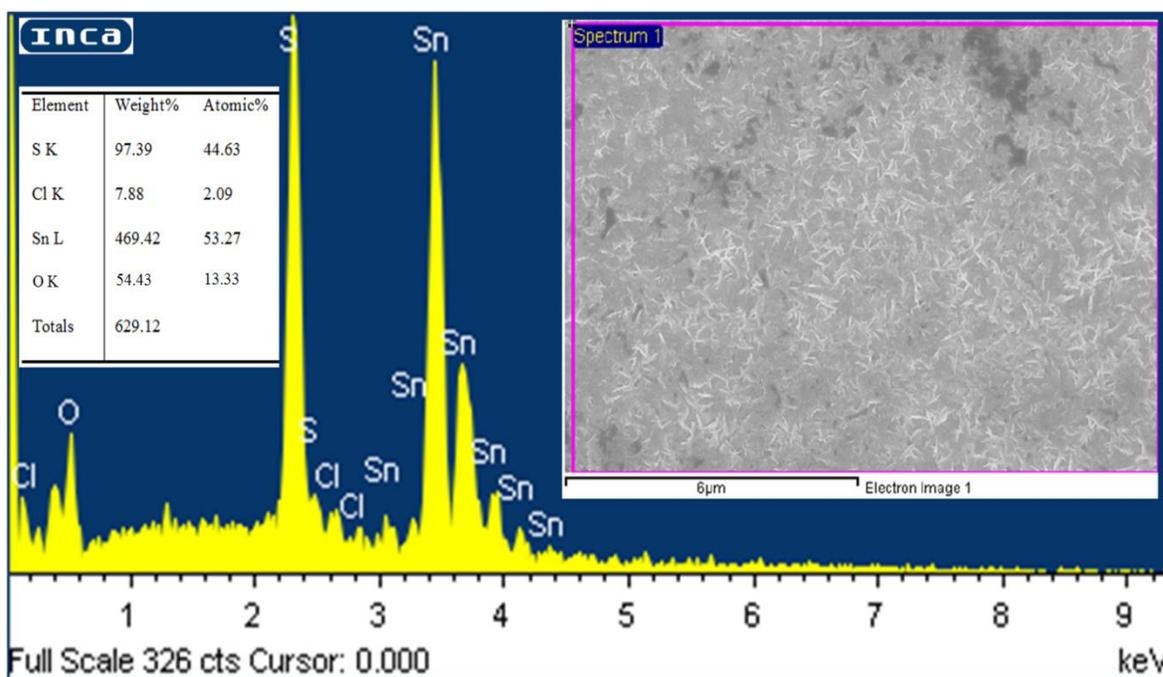


Figura IV.6.- Espectro global de EDS para la muestra *1/2-370*. Voltaje de aceleración: 10 kV. Encuadre: Micrografía tipo FESEM-LBE.

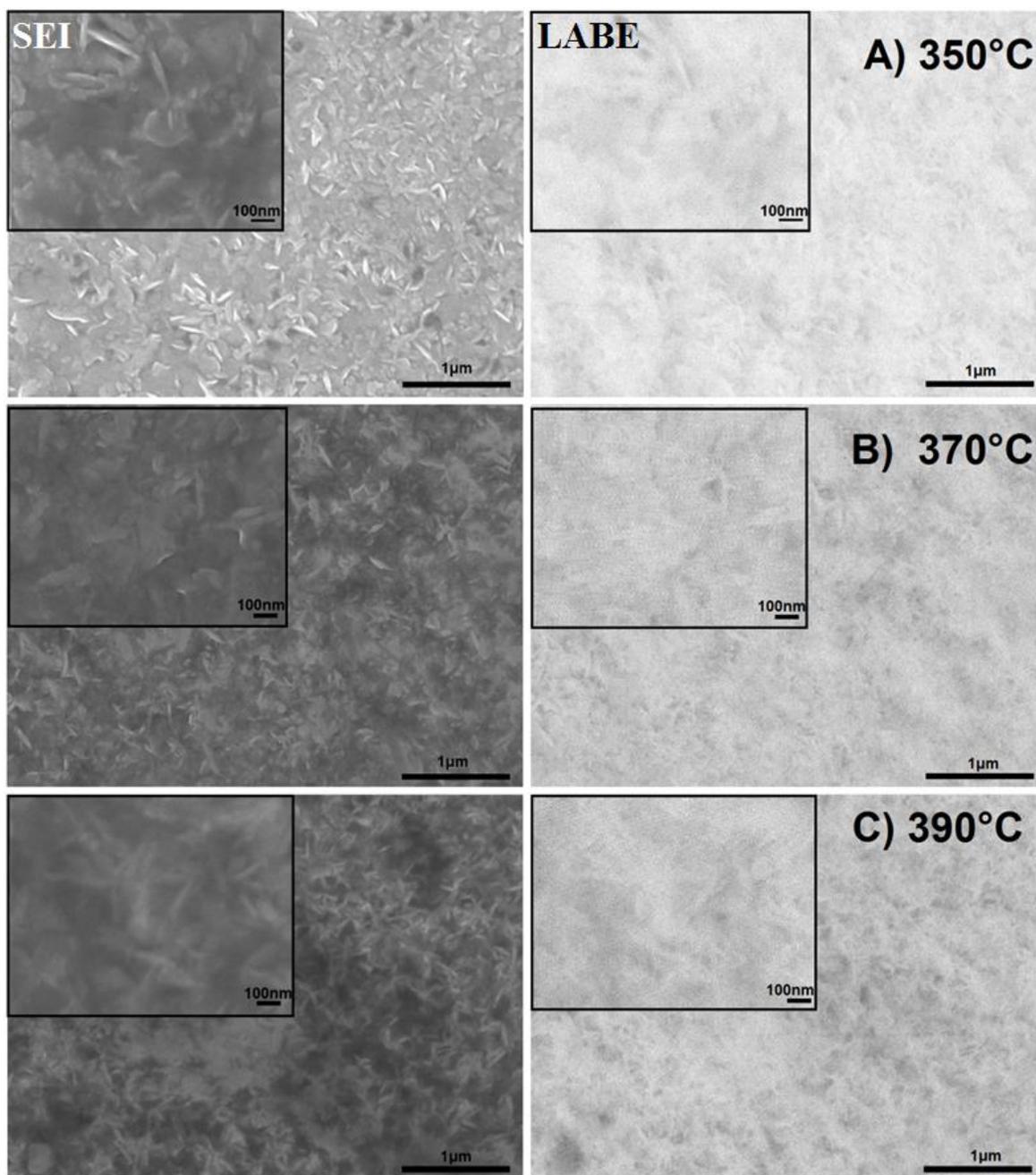


Figura IV.5.- A la izquierda micrografías FE-SEM SEI y a la derecha FE-SEM LBE para películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 1.0 kgf/cm^2 para las muestras: **A)** *I-350*, **B)** *I-370* y **C)** *I-390*. Encuadre: Micrografías con magnificaciones a X 100, 000 aumentos.

IV.I.3.2 Análisis espectroscópico de energías dispersivas (EDS)

Los análisis de EDS revelan la presencia de pequeñas trazas de oxígeno en las películas sintetizadas, siendo éste un resultado de soporte para la fase oxigenada Sn–S, detectada por DRX en la sección IV.I.1. La figura IV.6 muestra el espectro global de EDS para una zona a X 10, 000

aumentos a una distancia de trabajo de 10 mm y con un voltaje de aceleración de 10 kV para la muestra depositada por CSP a una presión de 0.5 kgf/cm² y una temperatura de síntesis de 370 °C (½-370).

A partir de la relación de intensidades de los picos asociados a cada elemento en los espectros de EDS (estudiados por la fluorescencia de los rayos X) se obtuvieron, mediante un proceso de deconvolución tipo ZAF, las relaciones composicionales relativas (S/Sn) para cada una de las muestras sintetizadas por CSP. En la tabla IV.1 se observa que en general se obtuvo una razón porcentual atómica (S/Sn) en el rango (0.66 – 0.83). En esta tabla se puede observar que para 0.5 kgf/cm², se mantiene constante la relación composicional (S/Sn) bajo incrementos en la temperatura de síntesis, sin embargo al aumentar la temperatura a 390 °C esta cae. Controversialmente, para 1.0 kgf/cm² ocurre un fenómeno contrario, esta se mantienen constante para bajas temperaturas y aumenta para 390 °C. Estos resultados serán analizados con los resultados de otras técnicas de caracterización a continuación:

Tabla IV.1.- Tasa de depósito, relación de estequiometría (S/Sn), tamaño de grano, propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas para las películas delgadas de SnS sintetizadas por la técnica de rocío químico.

Nombre de la muestra	Tasa de síntesis (nm/min)	S/Sn	Tamaño de grano (nm)	Rugosidad local promedio (nm)	α (532nm) (cm ⁻¹ × 10 ⁴)	E _G (eV)	P _G (%)	Q (mV/K)	ρ (Ω cm × 10 ³)
½-350	362 ± 7	0.81	122 ± 14	30 ± 3	1.76	1.30 ± 0.03	45 ± 2	0.85 ± 0.04	223 ± 11
½-370	228 ± 6	0.83	285 ± 11	58 ± 7	2.91	1.33 ± 0.04	2.0 ± 0.3	0.05 ± 0.01	1.38 ± 0.04
½-390	192 ± 3	0.76	613 ± 8	54 ± 7	2.46	1.70 ± 0.02	3.0 ± 0.7	0.22 ± 0.02	0.25 ± 0.02
1-350	7.0 ± 0.6	0.68	215 ± 13	26 ± 3	8.78	1.57 ± 0.02	51 ± 17	0.010 ± 0.005	160 ± 9
1-370	43 ± 1	0.66	288 ± 12	48 ± 4	1.38	1.82 ± 0.02	53 ± 13	0.020 ± 0.005	370 ± 14
1-390	80.0 ± 0.7	0.80	187 ± 7	31 ± 5	8.27	1.63 ± 0.05	7 ± 2	-0.010 ± 0.005	80 ± 4

IV.I.4 Microscopía de fuerza atómica: Estudios topográficos y coincidencia de fases

Las características morfológicas superficiales (topográficas) de las películas de SnS son estudiadas mediante la interpretación de las imágenes de microscopía de fuerza atómica en el modo de repiqueteo (*tapping*). La figura IV.7 muestra las micrografías de altura 3D-AFM sobre áreas de escaneo de 5 μm², para las muestras: **A)** ½-350, **B)** ½-370, **C)** ½-390.

En la figura IV.7, para las tres temperaturas de síntesis se puede observar la presencia de estructuras tipo *cluster* de ~ 150 nm de diámetro compuestas por estructuras granulares de menores dimensiones. Esta imagen revela la presencia de granos nanométricos situados sobre una superficie estructuralmente homogénea compuesta de estructuras sub-granulares.

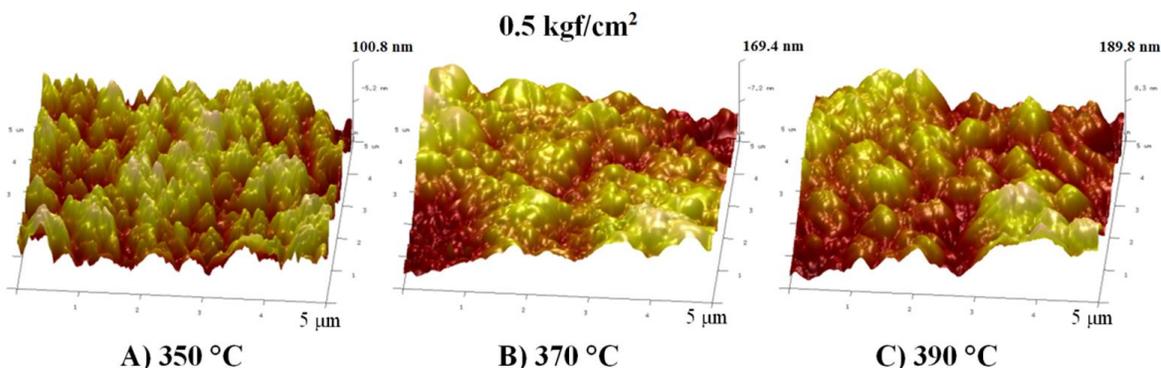


Figura IV.7.- Micrografías de altura 3D-AFM sobre áreas de escaneo de $5 \mu\text{m}^2$ para las películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 0.5 kgf/cm^2 para las muestras: **A)** $\frac{1}{2}$ -350, **B)** $\frac{1}{2}$ -370, **C)** $\frac{1}{2}$ -390.

Por otro lado, se observan y corroboran predicciones anteriormente estudiadas por los análisis de SEM (Sección IV.I.3) con respecto a la elongación de las estructuras tipo *cluster* tras una posible coalescencia de estas bajo incrementos en la temperatura de síntesis. Adicionalmente, una micrografía de altura 2D-AFM (Fig. IV.8) revela la presencia de granos del orden de (100 – 200) nm situados superficialmente sobre una estructura granular homogénea (compuesta de sub-granos de menor tamaño $< 10 \text{ nm}$). En estas imágenes, es posible observar los alargamientos en las estructuras tipo *cluster* de cristalitas en un proceso de coalescencia, en concordancia con los resultados de microscopía electrónica de barrido previamente discutidos (Sección IV.I.3).

La superficie de la muestra $\frac{1}{2}$ -350 (Fig. IV.8 A) resulta ser cualitativamente densa y uniforme. Es posible dilucidar respecto al tamaño promedio de dimensiones del *cluster* y sus incrementos dentro del rango de (150 – 650) nm para incrementos en la temperatura de síntesis en el rango de (370 – 390) °C, bajo una presión del gas transportador de 0.5 kgf/cm^2 (Figs. IV.8 B) y C). En adición a esto, la interacción de la punta de prueba y las fuerzas químicas de interacción propias de la estructura fueron medidas y estudiadas mediante el canal de fase del microscopio de fuerza atómica, diferenciando de esta manera las regiones de valores de adhesión (o dureza) altos y bajos a lo largo de las muestras, avalando de esta manera la posible homogeneidad composicional sugerida previamente por las imágenes de LABE (Fig. IV.3) en la sección IV.I.3.

Por otro lado, la superficie de la muestra $\frac{1}{2}$ -390 resulta ser densa y uniforme. De manera análoga al caso previamente comentado ($\frac{1}{2}$ -350), las fuerzas involucradas en la interacción de la punta de prueba con los policristales de SnS son medidas y colectadas mediante el canal fase por medio de la distinción de regiones de alta y baja adhesión superficial, pudiendo de esta manera dilucidar sobre la posible heterogeneidad composicional, así como la presencia de la fase secundaria Sn_2S_3 anteriormente sugerida por los análisis de SEM (Sección IV.I.3) y DRX (Sección IV.I.1).

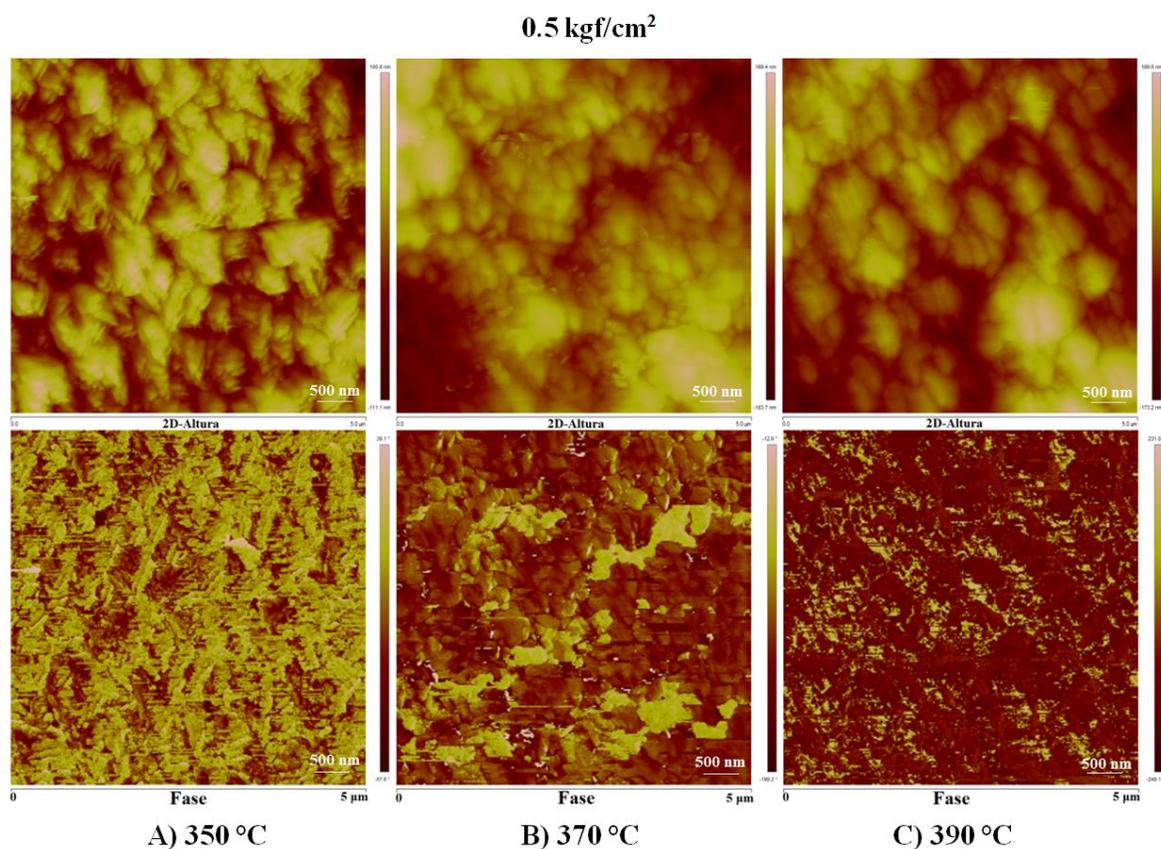


Figura IV.8.- Micrográficas de altura 2D-AFM (arriba) y micrográficas de fase (abajo) sobre áreas de escaneo de $5 \mu\text{m}^2$ para las películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 0.5 kgf/cm^2 para las muestras: **A)** ½-350, **B)** ½-370, **C)** ½-390.

Por otro lado, las micrográficas 3D-AFM para las películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 1.0 kgf/cm^2 bajo diferentes temperaturas de síntesis, para un área de escaneo de $5 \mu\text{m}^2$ se presentan en la figura IV.9.

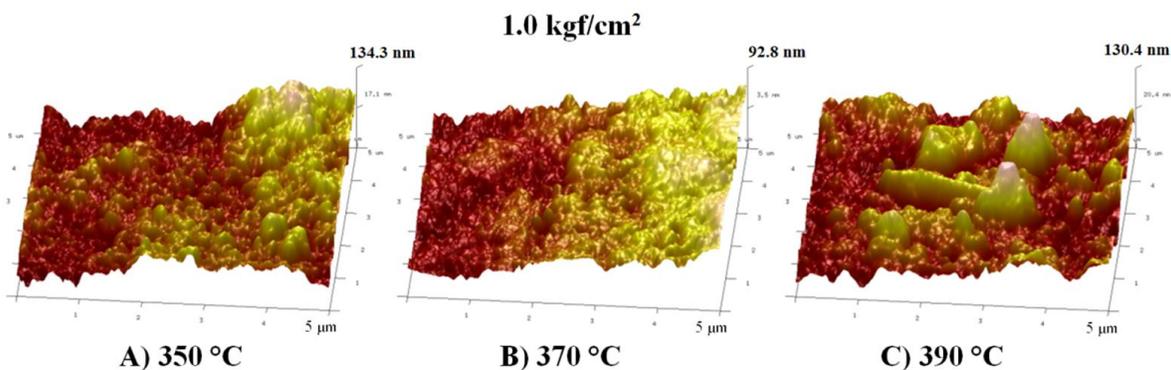


Figura IV.9.- Micrográficas de altura 3D-AFM sobre áreas de escaneo de $5 \mu\text{m}^2$ para las películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 1.0 kgf/cm^2 para las muestras: **A)** 1-350, **B)** 1-370, **C)** 1-390.

1.0 kgf/cm²

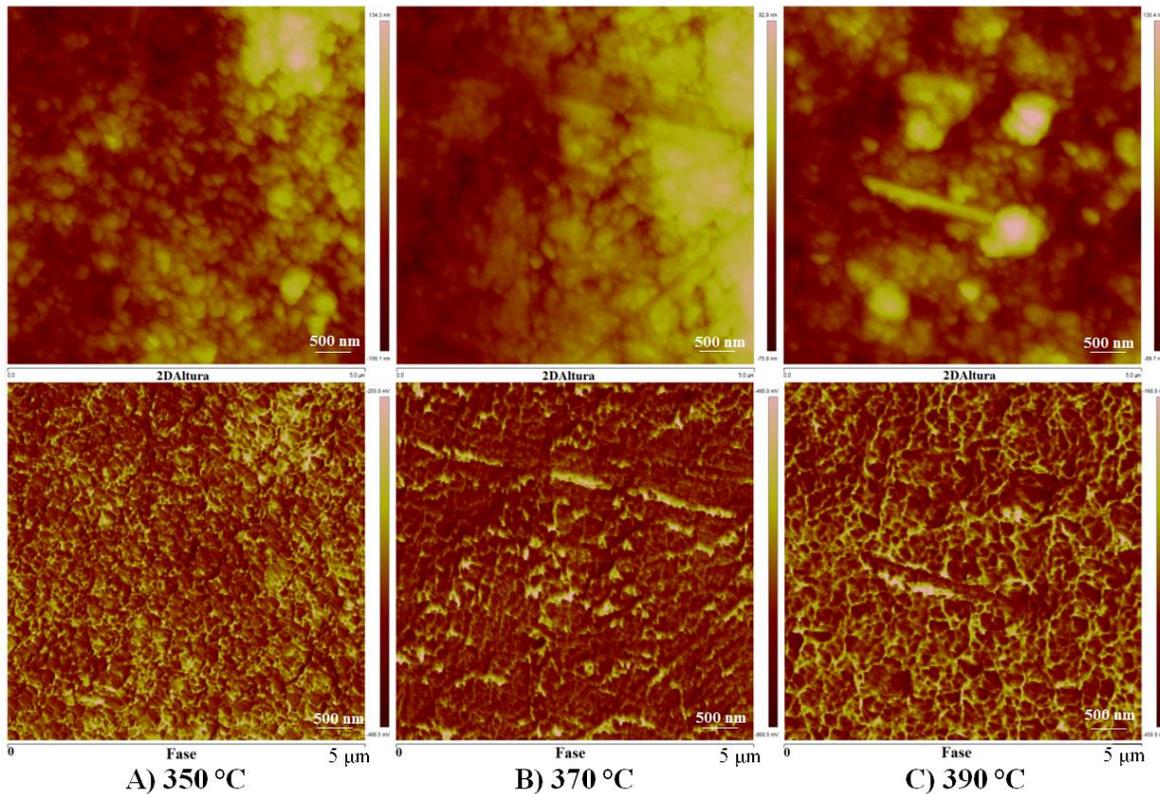


Figura IV.10.- Micrográficas de altura 2D-AFM (arriba) y micrográficas de fase 2D-AFM (abajo) sobre áreas de escaneo de 5 μm^2 para las películas delgadas de SnS sintetizadas bajo una presión de trabajo de 1.0 kgf/cm² para las muestras: **A)** 1-350, **B)** 1-370, **C)** 1-390.

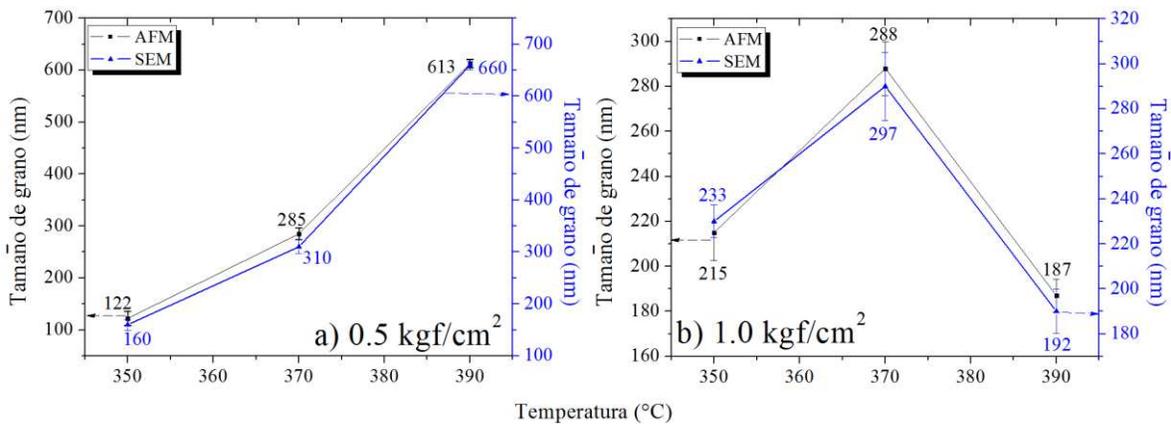


Figura IV.11.- Variación del tamaño de grano (partícula) obtenido mediante las técnicas de: 1) AFM y 2) SEM en función de la temperatura de síntesis para **a)** 0.5 kgf/cm² y **b)** 1.0 kgf/cm².

La figura IV.10 muestra la presencia de granos nanométricos situados sobre una superficie de estructura granular homogénea tal y como en el caso previamente discutido (0.5 kgf/cm²). La superficie de la muestra 1-350 (Fig. IV.10 A) resultó ser cualitativamente densa y uniforme. Para

esta presión de gas transportador (presión de trabajo) (1.0 kgf/cm^2), el tamaño promedio de grano muestra incrementos en sus dimensiones de 190 a 300 nm para la variación de temperatura de síntesis de 350 a 370 °C, mostrando un decremento en sus dimensiones para temperaturas de síntesis ≥ 390 °C. Los valores de rugosidad local para ambas presiones de síntesis se muestran en la tabla IV.1. En la tabla se observa que para ambos valores de presión de trabajo, el máximo en la rugosidad se presenta para $T = 370$ °C.

Finalmente, en la figura IV.11 se muestra una comparación de las dos distintas técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo para dilucidar tamaños de grano. Esta figura muestra una correspondencia directa en el análisis de resultados obtenidos por ambas técnicas de caracterización.

IV.I.5 Absorción óptica y energía de la banda prohibida (*band gap*)

Los espectros de transmitancia ($T(\lambda)$) y reflectancia ($R(\lambda)$) para las películas de SnS, fueron colectadas en el rango (200 – 1100) nm y posteriormente utilizados para determinar el coeficiente de absorción ($\alpha(\lambda)$), relacionando ($T(\lambda)$), la reflectancia total ($R(\lambda)$) y el espesor (d) de las películas delgadas de SnS para cada longitud de onda (Ec. 1).

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

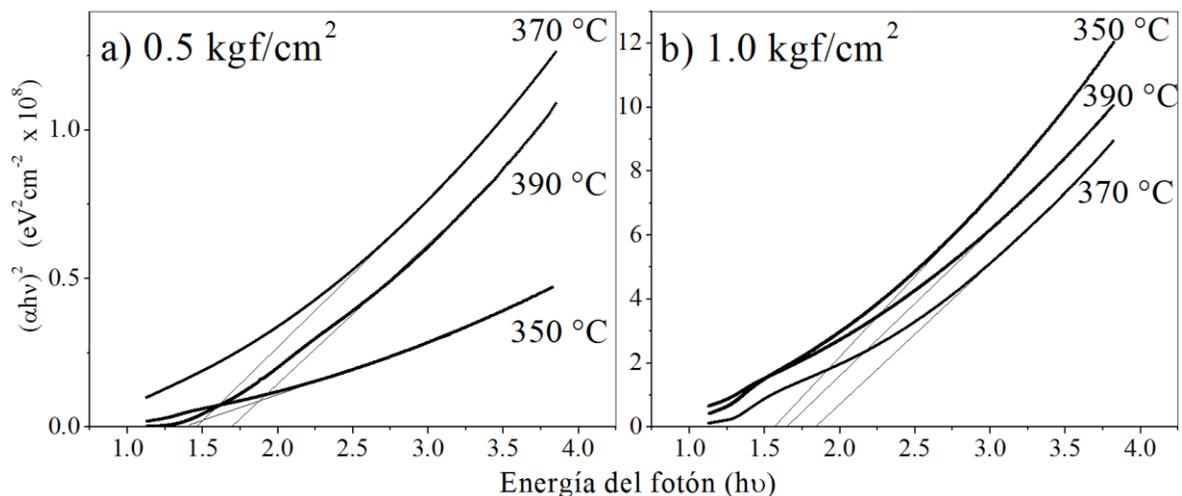


Figura IV.12.- Curvas de Tauc ($(\alpha hv)^2$ vs hv) para las películas delgadas de SnS sintetizadas a temperaturas de 350, 370, & 390 °C para **a)** 0.5 kgf/cm^2 y **b)** 1.0 kgf/cm^2 .

Como resultado al cálculo de la ecuación anterior, se encontró un coeficiente de absorción: $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ sobre el borde de absorción fundamental para todas las películas delgadas de SnS depositadas por CSP. Hay un ligero incremento en el valor del coeficiente de absorción para las películas sintetizadas bajo una presión de trabajo de 1.0 kgf/cm^2 , con respecto a las sintetizadas bajo 0.5 kgf/cm^2 de presión para $390 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto pudiese ser consecuencia de la aparición de fases secundarias para altos valores de presión de síntesis. Por otra parte, la energía del *band gap* óptico se encuentra relacionada con el coeficiente de absorción mediante la expresión $(\alpha h\nu)^{1/p} = A(h\nu - E_g)$. En la figura IV.12 se muestra la variación de (α) con la energía incidente del fotón en las curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, las cuales también se conocen como gráficos de Tauc [9] (*Tauc plots*), en el rango de $(1 - 4) \text{ eV}$. En la expresión: $(\alpha h\nu)^{1/p} = A(h\nu - E_g)$, (A) es una constante de proporción, (h) representa la constante de Planck y (p) denota la probabilidad de transición. Para un valor de $(p = 1/2)$ la transición en cuestión resulta ser directa y permitida, para $(p = 2)$, el tipo de transición se torna a uno indirecto pero permitido, mientras que para $(p = 3/2)$ las transiciones son prohibidas. En concordancia con la teoría de Tauc [9], la extrapolación de la región lineal en la grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs $(h\nu)$ hacia el eje de la energía $((\alpha h\nu)^2 = 0)$ determina el *band gap* directo y permitido del material semiconductor en cuestión. Dicha extrapolación se muestra en la figura IV.12 y los valores de *band gap* son presentados en la tabla IV.1. Los valores de *band gap* aquí calculados exhiben una congruencia con aquellos reportados a lo largo de la literatura [10-12].

Por otro lado, los valores de *band gap* para materiales sintetizados a película delgada se encuentran influenciados comúnmente por factores tales como: la composición química del material, defectos estructurales volumétricos (dislocaciones, vacancias), efectos de confinamiento cuántico [13, 14], espesor de la película [13], así como de la estructura cristalina. Una contribución real de defectos estructurales volumétricos resulta prácticamente despreciable en los análisis de DRX en la sección IV.I.1, en donde además no se observan cambios estructurales fundamentales. Consecutivamente, los análisis de SEM (Sección IV.I.3) y de microscopía de fuerza atómica (AFM) (Sección IV.I.4) sugieren tamaños promedio de grano para la fase cristalina predominante se encuentran en el orden de $(150 - 650) \text{ nm}$. Por tanto, las diferencias para los valores de *band gap* calculados pudiesen ser atribuidas mayoritariamente a diferencias en fases estructurales más que a efectos cuánticos derivados de las dimensiones de la partícula. Adicionalmente a esto, las películas delgadas sintetizadas no son lo suficientemente delgadas, como para dar lugar al surgimiento de efectos cuánticos.

Los análisis de DRX (Fig. IV.1) demuestran cambios significativos en la estructura composicional (cristalina) de la película, al igual que cambios en las fases cristalinas tras

incrementos en la temperatura de síntesis. De esta manera, el último de los efectos antes mencionados emerge como la posible explicación más convincente para los datos observados. Los análisis de EDS revelan una gran variación estequiométrica (S/Sn: 0.66 – 0.83) tras variaciones en la presión y temperatura de síntesis. Este hecho se relaciona con los cambios de fase observados en la DRX (aparición de las fases secundarias $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ y Sn_2S_3) en donde posiblemente una parte del estaño pudiese formar fases anisotrópicas con parte del azufre posicionándose sobre las fronteras de grano. Por tanto, los elevados valores de *band gap* óptico pudiesen ser debidos a la presencia de la fase Sn_2S_3 en las películas, dando así un valor de *band gap* promediado, pues el *band gap* del Sn_2S_3 es 1.9 eV (véase Tabla I.1) [16]. Además de las diferencias de fase, el cambio observable para el valor del *band gap* pudiese estar relacionado al cambio en la dirección de orientación preferencial de los policristales de SnS, asociando al cambio de DPO a lo largo de los planos (0 4 0) / (1 3 0) a una orientación pura en la dirección [1 3 0] tras incrementos en la temperatura del sustrato, para ambas presiones de síntesis. El *band gap* óptico calculado varía en el rango de 1.3 a 1.7 eV. Lo cual presupone una posible ingeniería de este parámetro tras variaciones en las condiciones termodinámicas de síntesis para CSP. Finalmente, el coeficiente de absorción para las muestras sintetizadas bajo una presión de trabajo de 1.0 kgf/cm^2 es un orden de magnitud mayor que el de las sintetizadas a 0.5 kgf/cm^2 . Para energías de alrededor de 1.5 eV, los hombros en las curvas que aparecen para las muestras 1-370 y 1-390 (Fig. IV.12 b), pudiesen encontrarse relacionados con la presencia de la fase secundaria (Sn_2S_3), tal y como se sugiere en los resultados previos.

La figura IV.13 muestra la variación del *band gap* junto con la variación en el tamaño de grano para ambas presiones. Tal y como se observa en esta figura, a mayores temperaturas de síntesis, mayores los valores de *band gap* para las muestras sintetizadas a una presión de trabajo de 0.5 kgf/cm^2 .

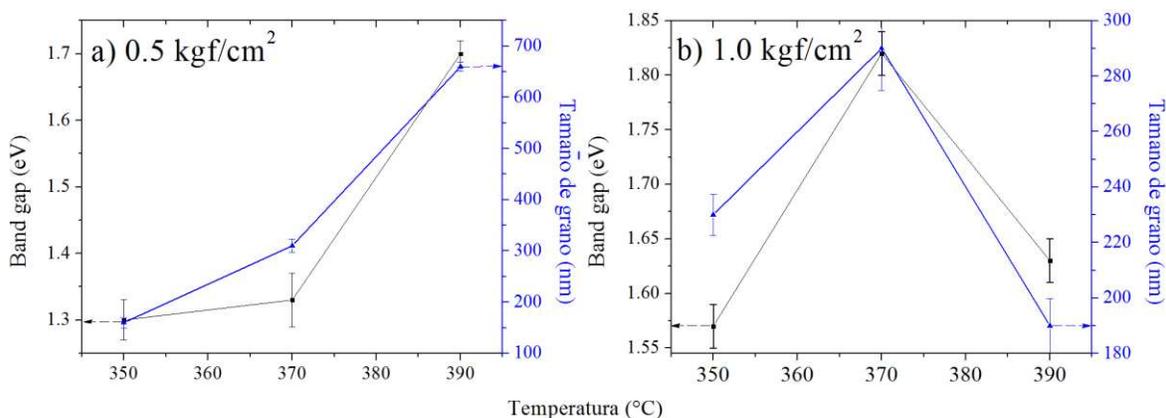


Figura IV.13.- Variación de la energía de *band gap* óptico y tamaño de grano en función de la temperatura de síntesis para películas delgadas de SnS sintetizadas bajo presiones de trabajo: **a)** 0.5 kgf/cm^2 y **b)** 1.0 kgf/cm^2 .

En cambio, este comportamiento no se observa para las muestras sintetizadas a 1.0 kgf/cm^2 . En estas últimas muestras el *band gap* aumenta al aumentar la temperatura a $370 \text{ }^\circ\text{C}$ y vuela a disminuir al continuar aumentando la temperatura a $390 \text{ }^\circ\text{C}$. Se puede observar una relación directa entre el tamaño de grano y la energía de *band gap*. De aquí, se sugiere que pudiese realizar un estudio variando estas propiedades para ver si existe algún tipo de relación directa entre el tamaño de grano y el *band gap* para partículas de SnS. Esto, tratando por ejemplo de sintetizar películas con diferentes tamaños de grano (partícula).

IV.I.6 Estudios electro-ópticos

IV.I.6.1 Estudios del poder fotoconductorivo

La figura IV.14 muestra la variación de la ganancia fotoconductoriva en función de la temperatura de síntesis para las películas de SnS sintetizadas bajo ambas presiones de trabajo. De las películas estudiadas, sólo las muestras $1/2-350$, $1-350$, y $1-370$ exhiben un considerable carácter de respuesta foto-inducida. Con el aumento de la temperatura de síntesis, se observa una disminución en la ganancia fotoconductoriva para ambos valores de presión de gas transportador. Adicionalmente, la figura IV.14 muestra la variación del *band gap* tras incrementos en la temperatura para ambas presiones de síntesis. Se puede inferir que las muestras que presenten valores más grandes de *band gap*, en principio, deberían ser más resistivas (porque deben tener menos portadores de carga libres). Sin embargo, en la figura se observa un efecto contrario. Para entender esto es importante considerar que el poder fotoconductorivo es una relación entre la diferencia de resistencia en oscuridad y la resistencia en iluminación. Por tanto, las muestras más resistivas, sufrirán un mayor cambio (relativo) respecto a la cantidad de portadores de carga al ser iluminadas. Por muy pocos que sean los portadores foto-generados, la diferencia (relativa) resulta ser más grande. Esto se traduce en un mayor poder fotoconductorivo.

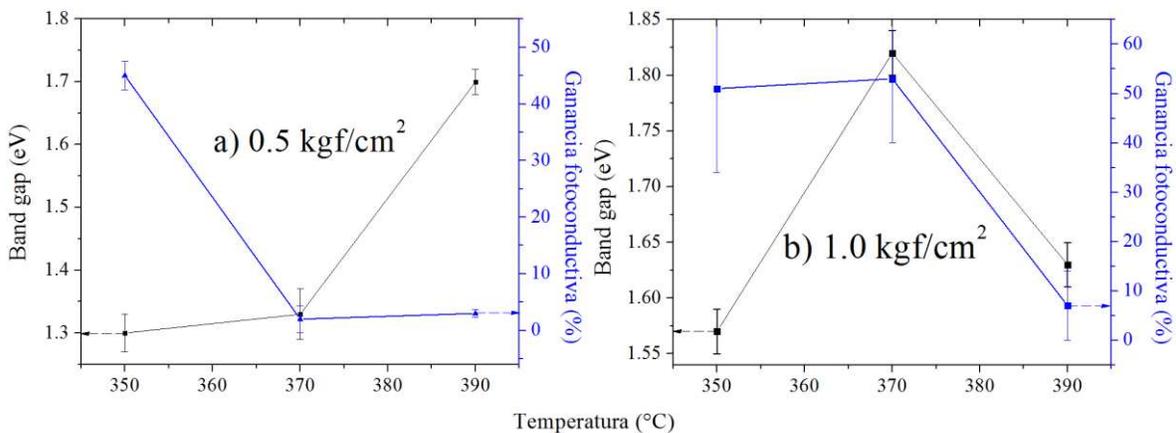


Figura IV.14.- Variación de la energía de *band gap* óptico y de la ganancia fotoconductoriva en función de la temperatura de síntesis para películas delgadas de SnS sintetizadas bajo presiones de trabajo: **a)** 0.5 kgf/cm^2 y **b)** 1.0 kgf/cm^2 .

En la figura IV.14 **a)** se observa que en la medida en que disminuye el *band gap*, la ganancia fotoconductiva crece. Lo cual no necesariamente quiere decir que existan más portadores de carga libres, sino que la relación de portadores en oscuridad respecto a los portadores bajo iluminación decrece. Por otro lado, en la figura IV.14 **b)** se observa un comportamiento constante entre las curvas de *band gap* y ganancia fotoconductiva.

Por tanto, esta figura demuestra que no existe una dependencia directa entre la variación del *band gap* con el poder (ganancia) fotoconductiva para las películas de SnS sintetizadas por CSP. Anteriormente, se había llegado a la conclusión de que las diferencias en el valor del *band gap* se debían mayoritariamente a la presencia de fases secundarias en las películas. Por otro lado, la ganancia fotoconductiva pudiese encontrarse ajena a la presencia de fases secundarias, lo cual sugiere que el carácter fotoconductor pudiese estar influenciado por el tipo de estructura cristalina.

Finalmente, películas altamente fotosensibles de SnS (mostrando valores de fotocorriente del doble que en oscuridad) pudiesen también encontrar un nicho en la aplicación como un “material inteligente” (*Smart material*).

IV.I.6.2 Tipo de conductividad y estudios del poder termoeléctrico

El método de “la punta caliente” revela una conductividad tipo p en todas las muestras de SnS sintetizadas, con la excepción de la muestra sintetizada bajo una presión de 1.0 kgf/cm² a 390 °C (I-390). Para estas condiciones particulares de síntesis es posible observar una transformación en el tipo de conductividad de la muestra policristalina de SnS. La existencia de las vacancias de Sn (*anti-site substitution*), o la manifestación de varios tipos de vacancias [17] resulta ser una característica de los compuestos IV–VI que juega un papel importante en el establecimiento de la conductividad tipo p, pues cada anión introduce dos huecos positivos a la red. Adicionalmente, el átomo intersticial de azufre (S) dentro de la celda unidad para la estructura cristalina del SnS se comporta como un defecto intrínseco que contribuye a la conductividad tipo p [18]. Además, un catión reducible (Sn tetravalente) se encuentra típicamente relacionado con una conducción electrónica (tipo n), mientras que un catión oxidable (Sn divalente) se encuentra asociado a la conducción por huecos (tipo p) [19]. Por otro lado, se ha observado que tan solo un 15 % de desviación de la composición estequiométrica resulta suficiente para producir cambios en el tipo de conductividad de tipo p a tipo n [20]. Esto sugiere, por tanto, que con el apropiado control de la estequiometría (i.e., los parámetros de síntesis en la técnica de CSP), es factible la realización in-situ de la homounión p-n de SnS [13, 21].

Finalmente, mediante la utilización de esta técnica, el poder termoeléctrico (Q) ha sido determinado para ambos valores de presión de trabajo y los resultados pueden ser observados en la

figura IV.15 y en la tabla IV.1. El poder termoeléctrico se define como $\frac{dV}{dT}$ y relaciona el incremento del voltaje con el transporte de los portadores de carga mayoritarios como consecuencia del proceso de difusión, creado a su vez por el gradiente de temperatura aplicado al semiconductor. Un valor de Q mayor representa una mayor contribución de estos portadores de carga, es decir, una mayor concentración de éstos.

El poder termoeléctrico de las películas delgadas de SnS, sintetizadas bajo una presión de trabajo de 0.5 kgf/cm^2 , es dos órdenes de magnitud mayor que el de aquellas sintetizadas a 1.0 kgf/cm^2 , lo que significa que las muestras sintetizadas a 0.5 kgf/cm^2 generan más portadores libres. Considerando que es el mismo material se espera que sean más conductivas que las sintetizadas a 1.0 kgf/cm^2 para el rango de temperatura estudiado en el presente trabajo.

En la figura IV.15 se puede observar que para la presión de 0.5 kgf/cm^2 , al aumentar la temperatura del sustrato disminuye el poder fotoconductor y se mantiene constante para un posterior aumento de la temperatura. Al aumentar la presión de trabajo este comportamiento no se mantiene. En este caso a las temperaturas más bajas se mantiene constante y al aumentar la temperatura de síntesis a $390 \text{ }^\circ\text{C}$, disminuye. Este comportamiento es muy similar al obtenido para la ganancia fotoconductor, la cual se muestra también en la figura IV.15. La similitud entre ambos comportamientos conlleva a pensar que el mecanismo presente en ambos casos es el mismo.

La ganancia fotoconductor es una medida de los portadores que son generados por la luz (foto-generados), con respecto a los de equilibrio, a la vez que el poder termoeléctrico es una medida de los portadores que son generados por difusión con respecto a los portadores de equilibrio. De todas formas, es importante resaltar que la magnitud de la fotoconductoridad no coincide con la del poder termoeléctrico.

Las muestras sintetizadas a menor presión (0.5 kgf/cm^2) tienen valores del poder termoeléctrico entre 0.05 y 0.85 mV/K , mientras que las crecidas a 1 kgf/cm^2 varían entre 0.01 y 0.02 mV/K en magnitud. Por otra parte las muestras más fotoconductoras son las sintetizadas a mayor presión. Para explicar esto es importante resaltar que el poder termoeléctrico es una medida directa de la cantidad de portadores generados térmicamente, mientras que el poder fotoconductor es la relación entre los portadores foto-generados (bajo iluminación) y los de equilibrio (obscuridad). En este caso, si la muestra cuenta con muy pocos portadores en obscuridad el poder fotoconductor puede verse magnificado mucho más y ésta puede ser la causa de las diferencias en magnitud entre ambas curvas.

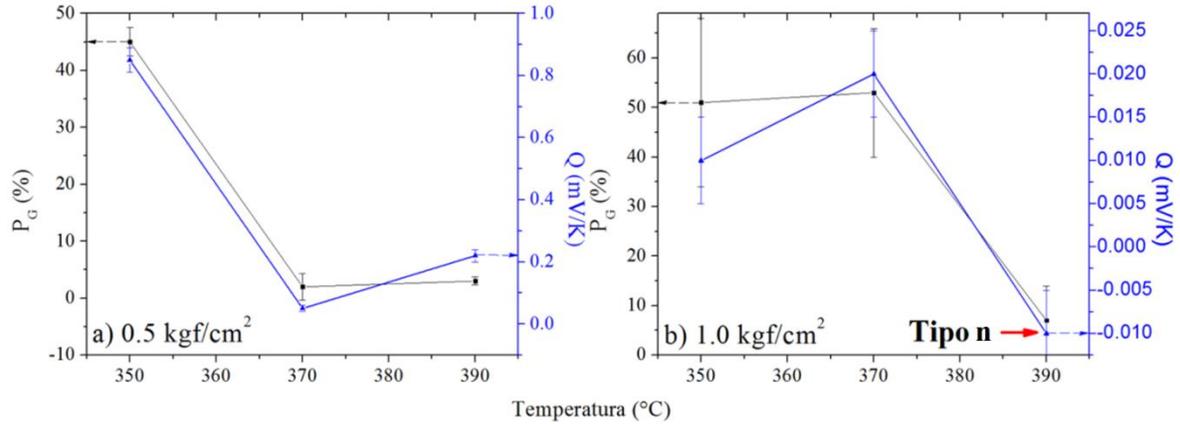


Figura IV.15.- Dependencia de la ganancia fotoconductiva y del poder termoeléctrico en función de la temperatura de síntesis para películas delgadas de SnS sintetizadas bajo presiones: **a)** 0.5 kgf/cm² y **b)** 1.0 kgf/cm².

La figura IV.15 muestra cómo la variación del poder termoeléctrico (Q) sigue la misma tendencia que la variación de la ganancia fotoconductiva para incrementos en la temperatura de síntesis en el rango (350 – 390) °C, para ambos valores de presión de síntesis. Aunque las muestras más fotoconductoras no coinciden en magnitud con las de mayores valores de (Q). En este caso el valor de (Q) debe estar más relacionado a la conductividad real, ya que la respuesta fotoconductiva es una relación de resistividades, más que un valor absoluto. No obstante, el hecho de que ambas sigan la misma tendencia es una medida de que los mecanismos involucrados son los mismos.

IV.I.7 Resistividad eléctrica

La técnica de caracterización estándar de 4 puntas fue utilizada para la determinación de la resistividad eléctrica de las películas delgadas de SnS. El valor de la resistividad muestra variaciones de 10^1 a 10^6 tras decrementos en la temperatura del sustrato (350 – 390 °C). Estos resultados se presentan en la figura IV.16 y en la tabla IV.1.

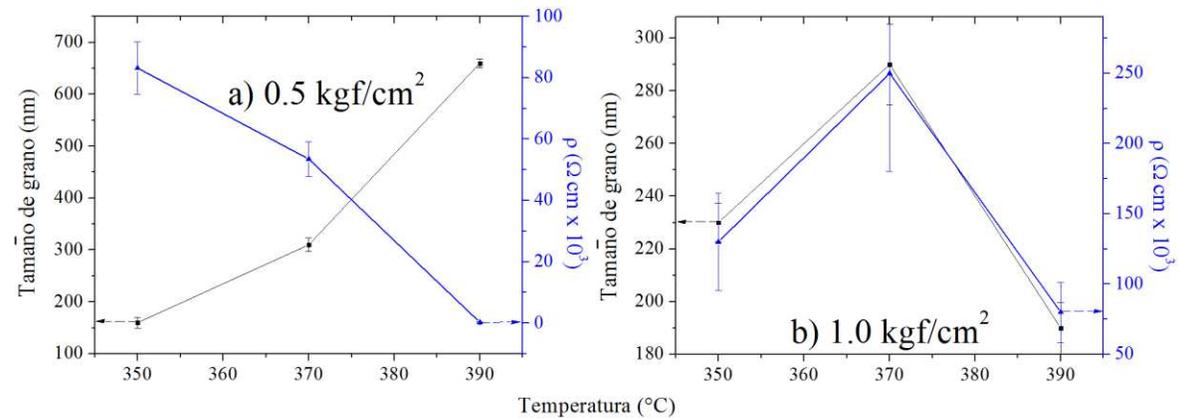


Figura IV.16.- Dependencia del tamaño de grano y de la resistividad eléctrica en función de la temperatura de síntesis para películas delgadas de SnS sintetizadas bajo presiones de trabajo: **a)** 0.5 kgf/cm² y **b)** 1.0 kgf/cm².

En la figura IV.16 a) (0.5 kgf/cm^2) se puede observar que en la medida que se va aumentando la temperatura del substrato, disminuye el valor de la resistividad. Sin embargo, para las muestras sintetizadas a una mayor presión (1.0 kgf/cm^2), se puede observar un comportamiento completamente distinto, donde para aumentos de temperatura a $370 \text{ }^\circ\text{C}$ la resistividad aumenta y posteriormente presenta un súbito decremento para $390 \text{ }^\circ\text{C}$. Los valores elevados de resistividad de las películas formadas a bajas temperaturas de síntesis ($350 \text{ }^\circ\text{C}$) para 0.5 kgf/cm^2 se encuentran asociados a las reducciones en el tamaño de grano para estas películas como se observa en la figura IV.16. Para estas mismas muestras (Secciones IV.I.3 y IV.I.4), se había observado que eran las de tamaño de partícula menor. Al tratarse de granos más pequeños aumenta la cantidad de barreras intergranulares. Se encuentra bien establecido en la literatura, que normalmente las fronteras de grano es el factor limitante en la resistividad total de los materiales. Por tanto de aquí se puede inferir que la cantidad de fronteras de grano son el factor limitante de la resistividad. Para bajas temperaturas de síntesis, los cristalitos carecen de la suficiente energía térmica para producir recristalizaciones mediante coalescencias de granos, de manera que presentan más regiones inter-cristalinas y por tanto, éstas exhiben altos valores de resistividad al movimiento de los portadores de carga [21].

Por otro lado, aumentando la temperatura es posible observar una densificación de los granos, provocando una mejora en la calidad cristalina (conectividad por coalescencia intergranular) del material y tamaños mayores de grano en la película conllevan a la disminución de la densidad de fronteras de grano, y por ende el valor de la resistividad se ve aminorado. Esto puede ser corroborado con la disminución en el valor de la ganancia fotoconduktiva tras incrementos en la temperatura, puesto que las muestras más resistivas tienen a mostrar también un mayor carácter fotoconductor y viceversa. Un comportamiento similar se obtuvo para películas delgadas de SnS electro-depositadas y recocidas al vacío por Subramanian et al. [22].

Por otra parte, la gran disminución en el valor de resistividad para la muestra *I-390* pudiese deberse a la transformación en el tipo de conductividad eléctrica, causando al mismo tiempo una reducción en el tamaño de cristalito. En general, la resistividad en películas delgadas reside fundamentalmente en: tamaño de grano, composición, defectos, y/o rugosidad de las muestras [23]. Otros factores, tales como la morfología, pueden también jugar un papel importante en la variación de la resistividad eléctrica.

Finalmente, en la tabla IV.2 se hace un resumen de los parámetros óptimos de síntesis para la obtención de películas delgadas de SnS por CSP con ambos tipos de conductividad (p y n).

Tabla IV.2.- Parámetros de síntesis para la obtención de películas delgadas de SnS por CSP con ambos tipos de conductividad

Parámetros de síntesis	Para SnS	Para SnS
	tipo p	tipo n
Temperatura del sustrato (°C)	370	390
Presión del gas transportador (kgf/cm ²)		1.0
Molaridad de la solución precursora (M)		0.2
pH de la solución		2.5
Flujo de la solución (ml/min)		2
Tiempo de síntesis (minutos)		15
Distanciamiento boquilla sustrato (cm)		30

IV.II: Transporte de vapor en espacio cercano (CSVT)

La nomenclatura y condiciones principales del depósito de películas delgadas de SnS por la técnica de CSVT se muestran en la tabla III.2. A simple vista todas las películas depositadas tienen una coloración plateada homogénea, con una ligera tonalidad grisácea y mostraron una alta adherencia al sustrato. Para comprobar la adherencia al sustrato se le colocó una cinta adhesiva a una sección superficial de la película, ésta se levantó y se comprobó que la muestra no se ve afectada, lo cual indica una buena adherencia al sustrato.

IV.II.1 Resultados estructurales y características cristalográficas

La estructura cristalográfica, identificación de fases y direcciones preferenciales orientación para las películas de SnS se estudiaron mediante el análisis de los datos obtenidos de la difracción de rayos X (DRX). Los difractogramas de DRX de las muestras depositadas para diferentes presiones de depósito se muestran en las figuras IV.17 **a)** y **b)**. En éstas, se puede observar la presencia de varios picos o máximos de difracción (en especial en el gráfico logarítmico). Además, los pronunciados y fuertes (intensidades $\sim 10^6$) máximos de difracción en la figura IV.17 **a)** indican la correcta cristalización del producto, más aún dan un indicio de posible textura en éste. En el análisis de los difractogramas, se encuentra la presencia de solo una fase correspondiente al sulfuro de estaño (SnS), asimismo no se encontró contribución alguna (dentro de las limitantes de detección instrumentales) de fases secundarias para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT. Las reflexiones fundamentales pueden ser indizadas con la fase del SnS Herzenbergita-ortorrómbica con grupo espacial $Pbnm-(D_{2h}^{16}, 62)$, la cual encuentra una precisa coincidencia con el estándar SnS *JCPDS PDF-2 card no. 39-0354* ($Pbnm$ es una configuración no convencional de $Pnma$, figura I.10). En la figura IV.17 **a)**, es posible apreciar que las posiciones de los picos no dependen del valor de la presión y los parámetros de red calculados resultan ser: $a = 4.32 \text{ \AA}$, $b = 11.19 \text{ \AA}$ y $c = 3.98 \text{ \AA}$, los cuales concuerdan con los datos reportados en la carta anteriormente mencionada.

En la figura IV.17 **b)** se observa también la coincidencia de los máximos de difracción de las películas depositadas con los del polvo precursor, indicando de esta manera la fina coincidencia de las estructuras cristalinas. Para todas las presiones de depósito (2 – 4.7 Pa), el máximo de difracción (0 4 0) resulta predominante comparado con las intensidades de los otros picos. De hecho, esta fuerte reflexión es reconocida por la carta estándar por la predominancia combinada de los picos (0 4 0) y (1 1 1).

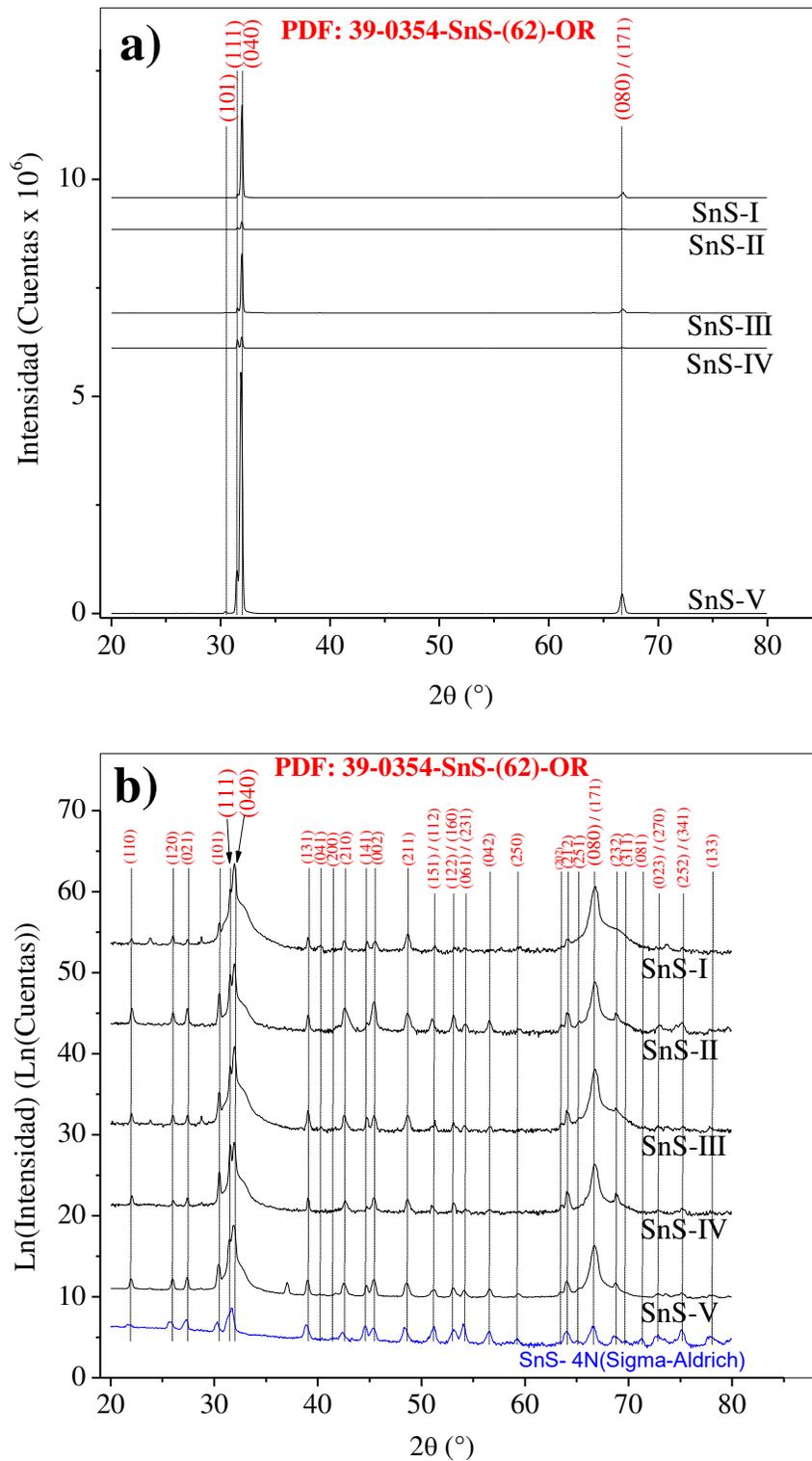


Figura IV.17.- a) Difractogramas colectados para diferentes valores de presión de depósito: 2, 2.7, 3.3, 4 y 4.7 Pa. b) Logaritmo natural de los difractogramas colectados para diferentes valores de presión. Se muestra además el difractograma correspondiente al precursor SnS de Sigma Aldrich® pureza 99.99 %.

Por tanto, el análisis de estos difractogramas revela una dirección de orientación preferencial (DPO) a lo largo de la dirección $[0\ 1\ 0]$ para todos los difractogramas. Además, el gráfico logarítmico (Fig. IV.17 **b**) revela la contribución de otros máximos minoritarios del SnS. En conclusión, esto indica la naturaleza policristalina de las películas delgadas obtenidas, así como la obtención de una película texturizada.

Con el incremento de la presión de la cámara de depósito de 2 a 4.7 Pa, una contribución oscilante de la intensidad total del plano $(1\ 1\ 1)$ aparece, hecho que pudiese ser correlacionado con direcciones preferenciales de las orientaciones de los granos (partículas) inducidas morfológicamente. Un comportamiento similar es observado tras cambios en la temperatura de depósito de películas delgadas de SnS por la técnica de evaporación térmica [24]. Particularmente, para las muestras: *SnS-I*, *SnS-III* y *SnS-V*, puede ser observada una fuerte intensidad prominente para los planos $(0\ 4\ 0)$ en la figura IV.17 **a**). Por otra parte, se observa un incremento sustancial de la contribución de los planos $(1\ 1\ 1)$ para las muestras *SnS-II* y *SnS-IV* como consecuencia de una atenuación de la contribución de los picos $(0\ 4\ 0)$. Además, las intensidades de los planos $(1\ 0\ 1)$ y $(0\ 0\ 2)$ se ven considerablemente incrementadas, mientras la contribución de los planos $(0\ 4\ 0)$ decrece. Esto pudiese sugerir la posible aparición de lo que parecieran ser dos direcciones diferentes de orientación preferencial (DPO) de la misma morfología de los granos de SnS (Fig. IV.20, sección IV.II.3.1). Adicionalmente, puede ser observada en detalle mediante el gráfico logarítmico (Fig. IV.17 **b**), la contribución de un pico combinado menor $(0\ 8\ 0) / (1\ 7\ 1)$. Consistentemente con lo anteriormente mencionado, para las muestras *SnS-I*, *SnS-III* y *SnS-V*, se observa una mayor intensidad para los planos $(0\ 8\ 0)$. Este punto reafirma la propuesta de una DPO a lo largo de la dirección $[0\ 1\ 0]$ para los granos (partículas) en estas muestras.

Para todos los valores de presión de depósito la presencia de las reflexiones menores del SnS resulta ser consistente con las del polvo precursor (Fig. IV.17 **b**). De esta manera, es posible también observar un incremento en la contribución de las intensidades para los planos: $(1\ 0\ 1)$, $(1\ 1\ 0)$, $(2\ 5\ 0)$ y $(2\ 3\ 2)$ con el incremento en la presión de depósito. Por otra parte, se observan picos menores para los planos: $(1\ 3\ 1)$, $(0\ 4\ 1)$, $(2\ 0\ 0)$, $(1\ 4\ 1)$, $(3\ 1\ 1)$, $(0\ 8\ 1)$ y $(0\ 2\ 3) / (2\ 7\ 0)$. En particular, para la muestra *SnS-II* es posible observar máximos para las reflexiones de los planos: $(0\ 2\ 1)$, $(2\ 1\ 0)$, $(0\ 2\ 3) / (2\ 7\ 0)$, $(2\ 5\ 2) / (3\ 4\ 1)$, $(0\ 0\ 2)$, $(2\ 1\ 1)$, $(1\ 5\ 1) / (1\ 1\ 2)$ y $(1\ 2\ 2) / (1\ 6\ 0)$. Este hecho pudiese correlacionar a la presión 2.7 Pa (*SnS-II*) como una “etapa de presión” de transición morfológica y direccional.

Una transición de fase se describe en el análisis de las relaciones de simetría entre dos grupos espaciales $Pnma$ y $P2_1/c$ en términos de los índices (k) y (t) para los subgrupos *klassengleiche* y *translationengleiche*, respectivamente.

Es posible encontrar en la literatura [25] que la relación de grupo / subgrupo indirecta para la celda unitaria dada de las dos fases, existe como sigue:

$$Pnma \xrightarrow{t_2} P2_1/m \xrightarrow{k_2 a-c, b, 2c} P2_1/c$$

Por tanto, esto pudiese indicar que el mayor número de partículas (granos) constituyentes de las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT han sido preferencialmente crecidos a lo largo de la dirección [0 1 0], mientras que la presencia de granos preferencialmente orientados a lo largo de la dirección [1 1 1] para las muestras *SnS-II* y *SnS-IV* menguan la contribución de las intensidades para los planos (0 1 0).

Las variaciones en la DPO de los granos pueden ser explicadas mediante la consideración de las energías superficiales para los diferentes planos de SnS. Puesto que el SnS es un compuesto estratificado cuyas capas principales se encuentran situadas perpendicularmente al eje-b cristalográfico, los planos sobre las direcciones [0 1 0] poseen una menor energía superficial que los planos orientados en las direcciones [1 0 0] y [0 0 1] sobre los límites (bordes) de la superficie. Adicionalmente, el depósito de cristales en una DPO específica, se encuentra gobernado por el principio “morfológico-selectivo” de absorción superficial. Este principio sugiere que la orientación preferencial se da en términos de la energía de superficie (superficial) y que los átomos se auto-reorganizan en el plano poseedor de la menor energía superficial [26, 27]. Por tanto, cuando los cristales de SnS comienzan el proceso de nucleación sobre la superficie del substrato, los planos (0 1 0) se alinearan preferencialmente paralelos a la superficie del substrato para minimizar la energía superficial [15]. De esta manera, se observa una naturaleza altamente texturizada en las películas delgadas de SnS. Por otro lado, para monocristales de SnS, la movilidad de los huecos sobre la dirección paralela a la capa (estrato) es aproximadamente 10 veces mayor que sobre la dirección perpendicular [28]. Por lo tanto, esta orientación preferencial de tener los planos del material orientados paralelamente al substrato {0 1 0}, resulta conveniente para su aplicación en celdas solares. Esto puesto que el transporte de los portadores de carga ocurre dentro del plano de la capa en donde se tenga una mayor movilidad, así como por las superficies tolerantes de defectos [15].

IV.II. 2 Resultados de espectroscopía Raman

En la figura IV.18 se muestran los espectros Raman (a temperatura ambiente y presión atmosférica) de las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT en el rango de presión (2 – 4.7 Pa). Estos espectros se utilizan para confirmar la pureza de la fase obtenida, así como para indagar sobre la presencia de trazas de otros componentes (fases). Un análisis del factor de grupo del grupo espacial tridimensional D_{2h}^{16} , revela que de los 21 fonones ópticos presentes en la estructura ortorrómbica para el SnS: 2 son inactivos, 7 son activos en el infrarrojo y 12 resultan ser Raman-

activos [15]. Los espectros Raman fueron medidos de 100 a 2000 cm^{-1} , no obstante en la presentación de los datos no se muestra la región carente de modos vibracionales correspondientes a estructuras cristalinas. Para todas las películas delgadas depositadas, los espectros Raman (Fig. IV. 3) muestran la presencia de tres bandas características fundamentales en 163, 189 y 218 cm^{-1} . Estas bandas se encuentran en correspondencia con las reportadas en la literatura (160 ± 15 ; 189 ± 5 ; y $218 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$), las cuales se encuentran a su vez asociados a los modos ópticos vibracionales longitudinales y transversales, para un monocristal de SnS en bulto. Asimismo, estos modos pueden ser asignados a los modos B_{3g} , B_{2g} y A_g del SnS, respectivamente. Adicionalmente, la intensidad de las bandas Raman observadas para estos modos es consistente con las predicciones teóricas [5]. De esta manera, las bandas Raman asociadas con las reportadas para monocristales de SnS y algunas con las reportadas en la literatura, ya sea para monocristales o policristales sintetizados por diversos métodos de SnS [2-6].

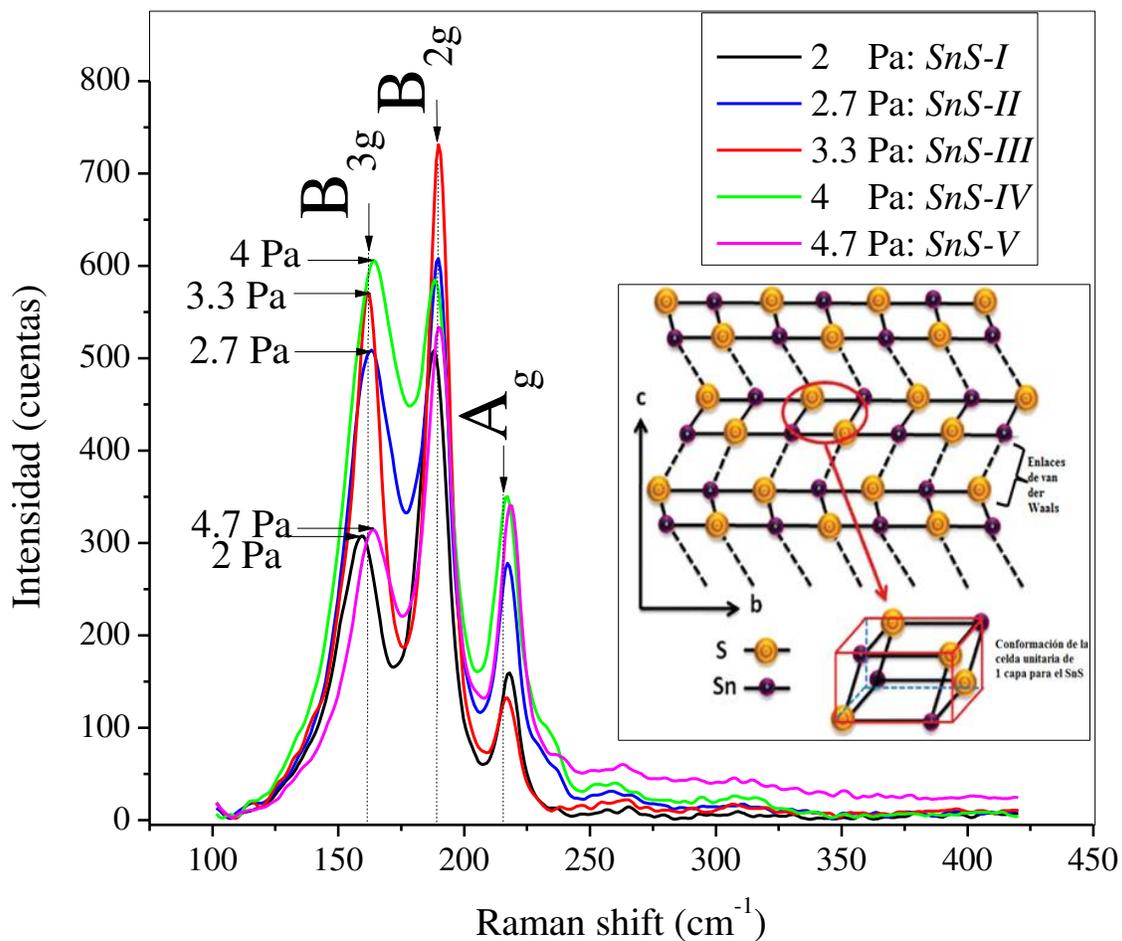


Figura IV.18.- Espectros de dispersión Raman para diferentes valores de presión de depósito: 2, 2.7, 3.3, 4 y 4.7 Pa. Encuadre: Diagrama esquemático de la estructura de doble estrato (laminada) del SnS.

La dispersión Raman observada para 163 cm^{-1} , o bien, el modo vibracional B_{3g} , corresponde a todas las interacciones presentes a lo largo de la capa intermedia (*inter-layer*) con el eje-b cristalográfico. Mientras que la naturaleza del modo B_{2g} que aparece para 189 cm^{-1} , corresponde solamente a las fuerzas de van der Waals a lo largo de la capa intermedia con el eje-b [5], i.e., al modo compresivo de los estratos (capas) a lo largo del eje-c cristalográfico de las celdas unitarias (Encuadre de la fig. IV.18). Además, la banda situada en 218 cm^{-1} pertenece a uno de los modos vibracionales A_g . Este a su vez, corresponde a la expansión simétrica de los enlaces SnS situados sobre el plano cristalográfico a-c de la estructura, se observa que la intensidad del modo B_{2g} alcanza su máximo para 2.7 Pa, tras incrementos de la presión. Por otra parte, el modo A_g muestra un comportamiento oscilante tras variaciones en la presión de depósito. Para la muestra *SnS-IV*, se observa un valor máximo en la intensidad de los modos B_{3g} y A_g , sugiriendo de esta manera que la interacción a lo largo de las capas intermedias del eje-b incrementa, al mismo tiempo que las fuerzas de compresión de las capas sobre el eje-c tras incrementos en la presión de depósito de 2 a 4 Pa. El hecho de que estas intensidades sean menores para la muestra *SnS-V*, sugieren que ésta presenta estructuras más estresadas [7]. Las muestras *SnS-I* y *SnS-V* muestran espectros de dispersión Raman bastante similares, donde ambas muestras muestran un mínimo de intensidad para los modos B_{3g} y B_{2g} . Este hecho sugiere la existencia de un valor mínimo para las fuerzas de interacción de van der Waals a lo largo de las capas intermedias con el eje-b cristalográfico. Esto implica similitudes en las estructuras cristalinas para las muestras *SnS-I* y *SnS-V*, donde esta última presenta un ligero corrimiento al rojo, presentando una estructura similar a la primera, pero con un mayor estrés. Además, es posible observar un mínimo en la intensidad de los modos B_{2g} y A_g para la muestra *SnS-III*, lo cual pudiese sugerir 3.3 Pa como una presión transicional de fase.

Puesto que la espectroscopía Raman resulta ser una técnica de caracterización altamente sensible a las estructuras cristalinas, orientaciones cristalográficas diferentes pueden resultar en diversos corrimientos Raman. Más aun, las posiciones de las bandas Raman en el presente trabajo se encuentran ligeramente desplazadas respecto a las posiciones de las bandas del monocristal de SnS. Estos desplazamientos usualmente se deben al orden limitado impuesto por las fronteras de granos en muestras policristalinas [6], como es aquí el caso.

Por otro lado, Peters et al. [29] estudiaron el comportamiento del espectro Raman tras incrementos de la presión del SnSe (el cual es isoestructural al SnS). En este estudio, los autores afirman un súbito cambio en el distanciamiento de las capas intermedias para bajos regímenes de presión. Esto a su vez, se encuentra acorde con los resultados de este trabajo, donde se observa un 50 % en cambios de la intensidad correspondiente al modo B_{2g} .

Finalmente, las intensidades de las bandas de dispersión Raman asociadas al sulfuro de estaño enfatizan que los micro cristales de SnS depositados “*as-grown*” por CSV T resultan ser primordialmente puros y se pueden considerar como solo una fase de SnS. Este resultado es particularmente importante para la aplicación del material (SnS) en celdas solares.

IV.II.3 SEM: Morfología superficial, distribución espacial de especies homogéneas y análisis elemental microestructural

La figura IV.19 muestra una imagen de SEM tipo LED (*Lower electron detector*), mayoritariamente compuestas de electrones secundarios, para el polvo precursor de SnS. En la figura IV.19 se puede observar, que el polvo (que es una medida de cómo se encuentra el material de forma natural), tiende a formar placas compactas estratificadas.

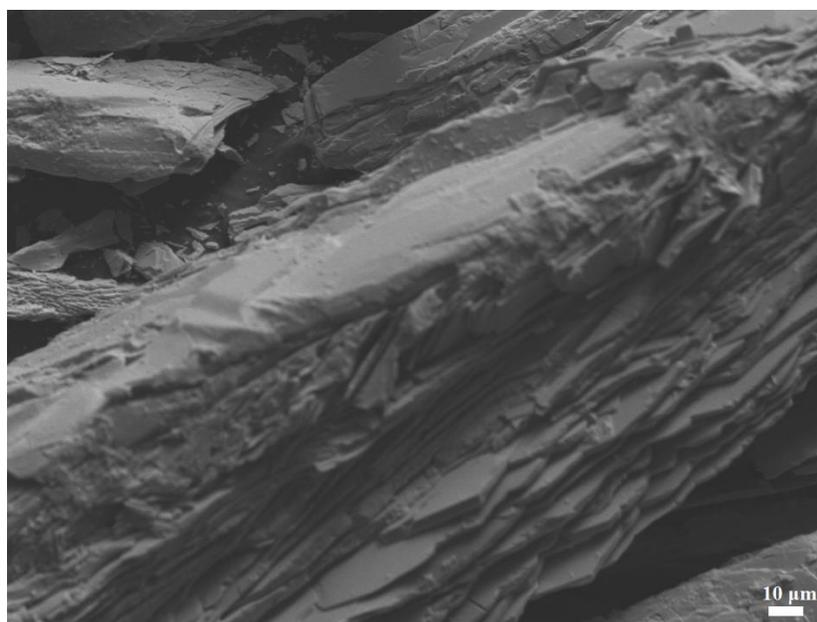


Figura IV.19.- Micrografía tipo FESEM-LED a X 500 magnificaciones a una distancia de trabajo de 10 mm y un voltaje de aceleración de 10 kV del polvo precursor de SnS utilizado para el depósito de películas delgadas por CSV T.

IV.II.3.1 Morfología superficial

El análisis de la morfología superficial, así como de la distribución espacial de morfologías para variaciones en la presión de depósito (2 – 4.7 Pa) para las películas de SnS depositadas por CSV T se llevó a cabo mediante el análisis de micrografías tipo LEI (*Lower detector image*, las cuales se encuentran mayoritariamente compuestas por electrones secundarios) mostradas en la figura IV.20. Se observa que las condiciones a las cuales se depositaron las películas (Fig. IV.20), asemejan a la forma estructural y morfologías en que éste se encuentra en la naturaleza (Fig. IV.19).

Los estudios de distribución espacial de las diferentes morfologías a bajas magnificaciones para las películas de SnS demuestran que los cristales (partículas) prismáticos se encuentran

regularmente distribuidas sobre la superficie del sustrato. Además, la figura IV.20 muestra que las partículas observadas presentan bordes bien definidos, lo cual es una medida de la cristalinidad de los granos obtenidos. Esto se encuentra en concordancia con lo previamente analizado respecto a la presencia de una fase cristalina de SnS (Sección IV.II.1). A 2 Pa, se pueden observar características morfológicas semejando placas “en el fondo”, y en la superficie algunos cristales alineados con morfologías de barras. Con el incremento en la presión de depósito a 2.7 Pa se observan morfologías en forma de placas rectangulares de mayor tamaño con facetas bien definidas mientras que se van perdiendo las “barras” en la superficie (posiblemente una etapa temprana en la transformación morfológica de las partículas). Para 3.3 Pa, un sutil cambio morfológico hacia plaquetas micro-cristalinas de mayor tamaño. Una vez más, un drástico cambio morfológico de orientación se observa para 4 Pa, donde las barras rectangulares predominan para la película de SnS observada. Para 4.7 Pa es posible observar una ulterior transformación morfológico-direccional para la red de coalescencia de plaquetas. Estos cristales en forma de “hoja” son bastante similares a los presentes en las muestras *SnS-I* y *SnS-II*, pero de un mayor tamaño. De hecho, las micrografías correspondientes a la muestra *SnS-I* en la figura IV.20 sugieren que las “características tipo barra” pudiesen ser en realidad morfologías tipo plaquetas vistas desde los bordes (de canto). Además, en la figura IV.20 se puede observar que para algunos valores de la presión, las dos “morfologías” coexisten, donde las partículas en forma de placas parecen estar en la parte inferior, mientras que las barras en la parte superior de la superficie de la película.

Por otro lado, diferencias en las direcciones preferenciales de orientación podrían ser relacionadas con las “distintas morfologías” observadas tras incrementos en la presión de depósito. En conclusión, morfologías asemejando plaquetas se observan principalmente para las muestras: *SnS-I*, *SnS-III* y *SnS-V*, mientras que morfologías con características tipo barras rectangulares de facetas bien delimitadas se observan para las muestras: *SnS-II* y *SnS-IV*. Por otro lado, las muestras *SnS-II* y *SnS-IV* muestran estructuras más desordenadas en su superficie (morfologías tipo barras en la Fig. IV.20), donde al mismo tiempo es posible observar que la intensidad de las contribuciones de los planos (0 4 0) y (0 8 0) se ven atenuadas en los estudios de DRX (Sección IV.II.1, fig. IV.17 a) mientras que se ven enfatizadas las contribuciones de los planos (1 0 1) (dirección diagonal al sustrato) en la figura IV.20 b). Esto pudiese ser debido la interacción de los rayos X con un volumen de la muestra constituida por barras, bloqueando la contribución de los elementos en el bulto (*bulk*) orientados preferencialmente a lo largo de la dirección [0 4 0]. Por esta razón pudiesen entonces correlacionarse las DPO a lo largo de las direcciones [0 1 0] y [1 1 1], con las morfologías tipo plaquetas y barras, respectivamente (Sección IV.II.1) [32].

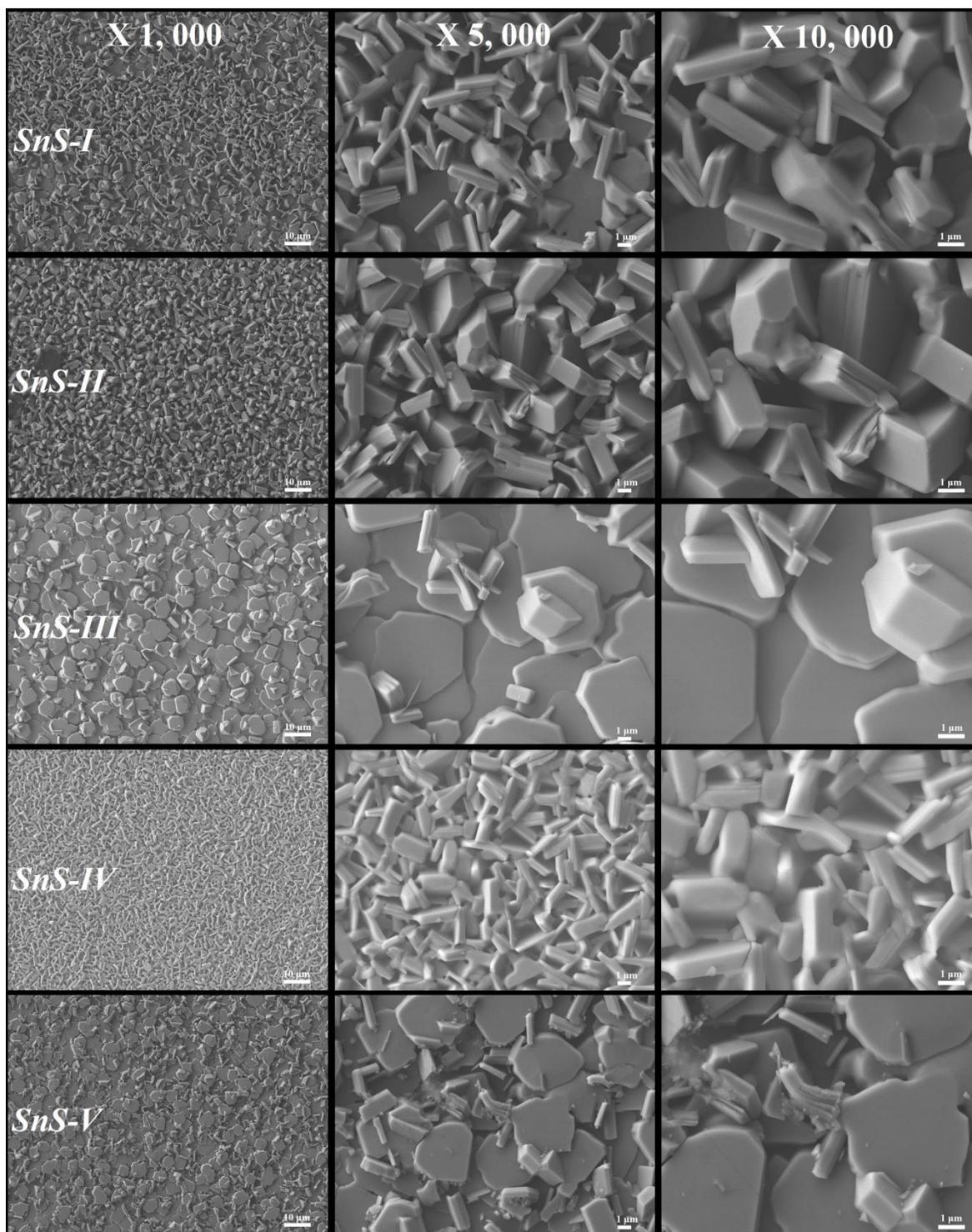


Figura IV.20.- Micrografías tipo FESEM-LEI a X 1,000, X 5,000 y X 10,000 magnificaciones tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.

Adicionalmente, las facetas agudas y bien definidas observadas para los cristales de SnS indican una alta cristalinidad en las películas [15]. Además, es bien conocido que las diferencias en morfologías para una misma estructura cristalina pueden ser causadas por la anisotropía de los cristales (Sección IV.II.2) [33].

Por otro lado, la figura IV.21 muestra las imágenes tipo SEI (*Secondary detector electron image*) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT tras incrementos en la presión de síntesis. Debido a las configuraciones geométricas (posicionamiento) del “detector secundario” dentro del microscopio electrónico de barrido, las imágenes tipo SEI resultan ser una mezcla de la detección de electrones secundarios y retrodispersados. De esta manera, estas imágenes nos permiten obtener información sobre los detalles morfológicos superficiales a altas magnificaciones (> X 20, 000 magnificaciones). Algunos de los detalles morfológicos son perdidos en la generación de imágenes tipo LEI, por tanto estos pueden ser revelados en la detección tipo SEI y su contraste con las imágenes tipo LEI.

Además, en el contraste (comparación) de las micrografías tipo LEI con las SEI, algunos detalles importantes como características intergranulares pueden ser observados. En la figura IV.21, para las imágenes de X 10, 000 aumentos se puede observar una mayor definición de los bordes de las partículas (granos). Estos bordes son más brillosos (mayor intensidad de contraste), este hecho (como se comentó en el capítulo II) da una indicación de que dicho borde tiene una cierta inclinación respecto al borde contiguo. La comparación de las imágenes a X 10, 000 aumentos con sus respectivas ampliificaciones a X 1, 000 aumentos demuestra una homogeneidad de contrastes clarososcuros para los bordes (fronteras) de los granos aquí presentes. Este hecho sugiere la existencia de una misma orientación en estos confirmando los resultados previamente discutidos en el análisis de DRX.

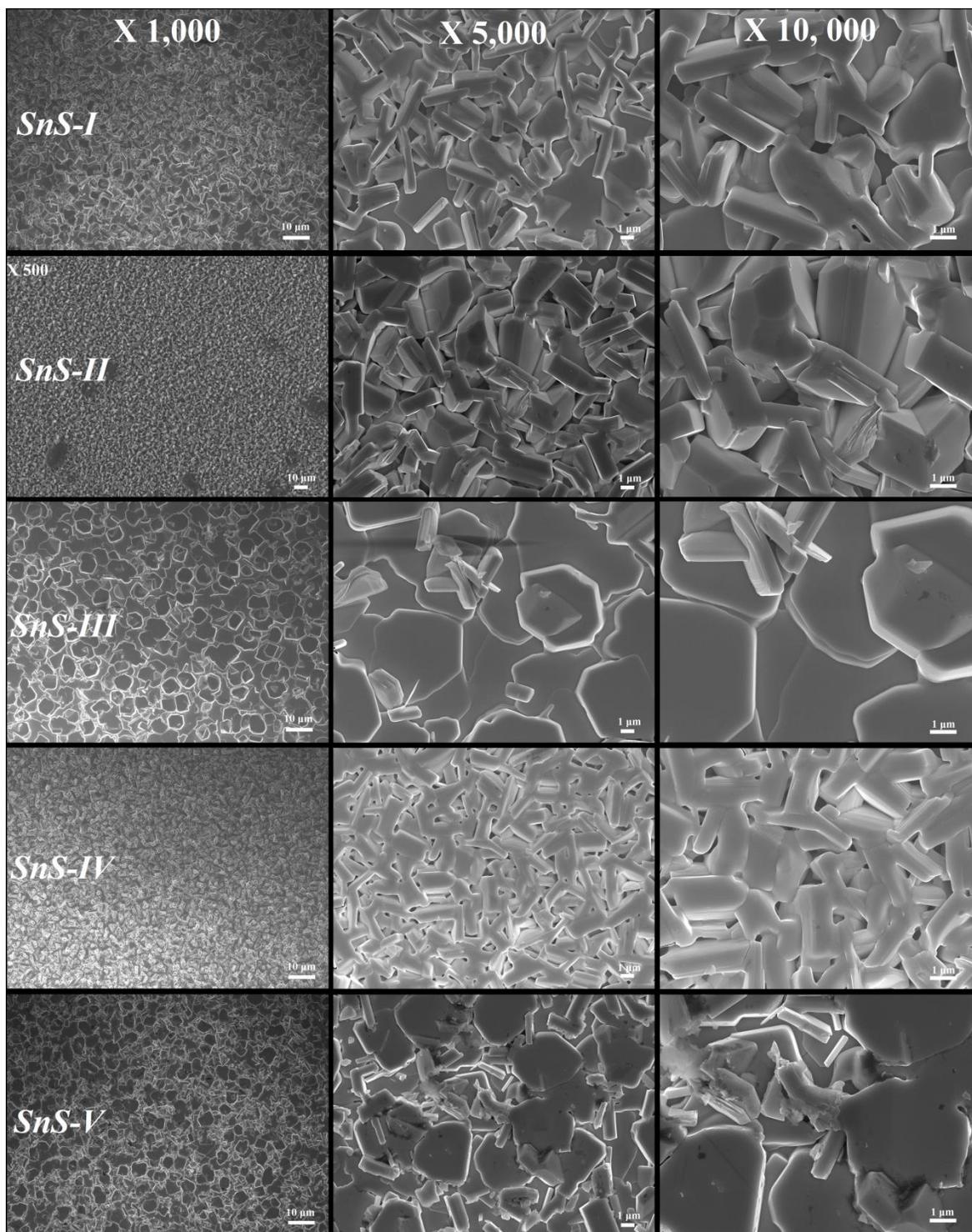


Figura IV.21.- Micrografías tipo FESEM-SEI a X 1,000, X 5,000 y X 10,000 magnificaciones tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.

Para dilucidar respecto a los posibles mecanismos de crecimiento de las capas cristalinas de SnS, se utilizaron imágenes tipo FESEM-SEI a altas magnificaciones (X 25,000, X 50,000 y X 100,000 aumentos) y estas se muestran en la figura IV.22. Puesto que las morfologías presentes en los cristales nos puede dar una idea de cómo estos se van formando.

El análisis del crecimiento cristalino para bajas (2 Pa) presiones revela bordes redondeados relajados en los cristales con morfologías tipo de barras. Tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (> 2.7 Pa), una morfología con bordes rectangulares y bien definidos se puede observar que adopta una forma tipo barra. Para 3.3 Pa, el análisis de los granos en forma de plaquetas revela una nucleación tipo “coalescencia de apilamiento”, lo cual sugiere un mecanismo de crecimiento tipo estratificado (a capas). A 4 Pa se observa un cambio morfológico a cristales en forma de barras con bordes relajados anisótricamente redondeados. Finalmente, a 4.7 Pa es posible observar morfologías en tipo de placas, donde se aprecia también el mecanismo de crecimiento estratificado, donde el apilamiento de los granos con morfologías tipo placas sugieren una DPO a lo largo de los planos (0 1 0) paralelos a los planos de la superficie del sustrato [32]. De tal manera que las “morfologías tipo barras” pudiesen ser correlacionadas con los planos preferencialmente orientados a lo largo de los planos (1 1 1) paralelamente orientados a la superficie del sustrato. El análisis de los granos en forma de plaquetas hace pensar que posiblemente lo que está ocurriendo es que, una vez que se forma el grano primario, el material sublimado se va depositando sobre la superficie formando un grano en forma de capas (estratos) que va creciendo hasta llegar a una estructura crítica a la cual a partir de ahí comienza a formarse un grano de diferente morfología. A esto anteriormente descrito se le denominara a lo largo del presente trabajo como nucleación tipo “coalescencia de apilamiento”.

Por otra parte, de la comparación de las figuras IV.20 y IV.21, así como de la figura IV.22 se puede observar que el crecimiento de los estratos (capas) cristalinos de SnS pareciesen deberse a un tipo de apilamiento de subcapas nanométricas. Todo lo explicado anteriormente se puede asociar a la coalescencia de estas “hojas apiladas” constituyentes de los granos micro-cristalinos de SnS.

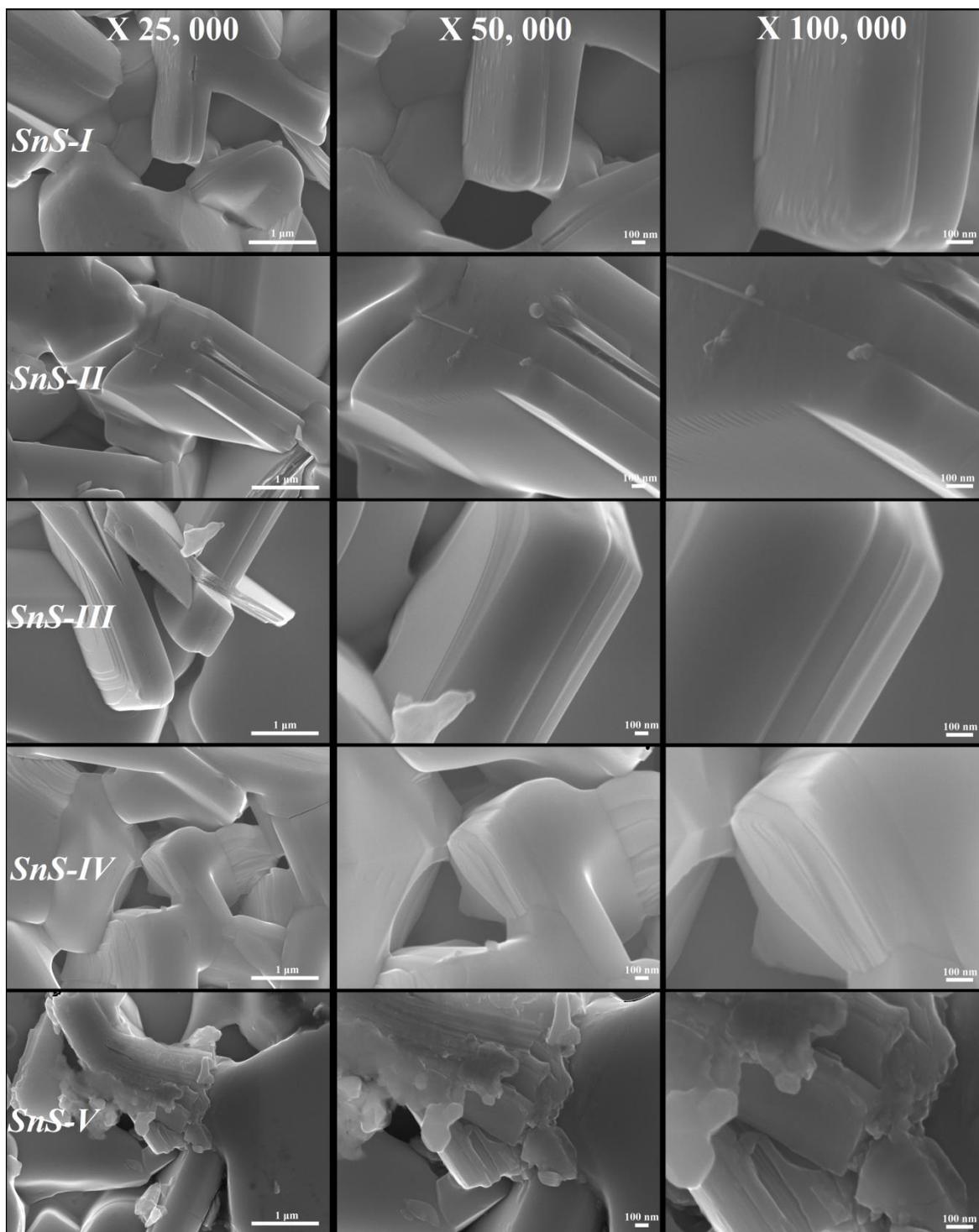


Figura IV.22.- Micrografías tipo FESEM-SEI a X 25,000, X 50,000 y X 100,000 magnificaciones tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSV T.

IV.II.3.2 Distribución espacial composicional

La figura IV.23 muestra las micrografías de SEM tipo LABE (*Low angle backscattered electron image*) para las películas de SnS depositadas por CSVT variando la presión de la cámara de 2 a 4.7 Pa. Debido a la naturaleza de la detección de los electrones retrodispersados (altas energías), donde los electrones del haz incidente interactúan con los núcleos atómicos de los átomos constituyentes de la muestra, las imágenes tipo LABE son un recurso importante para determinar la distribución espacial de la composición.

Esta imagen (Fig. IV.23) muestra una homogeneidad de claros y oscuros (contrastes) para todas las presiones de la cámara de vacío. Se observan algunas diferencias marcadas de contraste (oscuros), mismos que son asociados a la profundidad. En las imágenes a X 1, 000 aumentos se observa exactamente el mismo contraste para todas las presiones, lo cual es una medida de la homogeneidad composicional a lo largo de las películas de SnS. En la medida en que se van aumentando las magnificaciones (X 5,000 y X 10, 000 aumentos), se van definiendo mejor cada una de las morfologías (es posible entrar más en detalle sobre los granos), revelando que inclusive en las intersecciones entre los distintos granos, se pueden observar la homogeneidad composicional.

Por ejemplo, para la muestra *SnS-I* a X 10, 000 aumentos se observan plaquetas que tienen distintos tipos de inclinaciones (orientaciones) sin importar la cara o la inclinación de observación de la estructura tipo plaqueta, siempre se observa el mismo contraste. Las zonas oscuras están relacionadas en este caso a regiones de mayor profundidad superficial. Tras incrementos de la presión de la cámara de depósito a 3.3 Pa (*SnS-III*), se observan las placas homogéneas previamente comentadas. Con un incremento adicional en la presión de depósito, estas características permanecen similares.

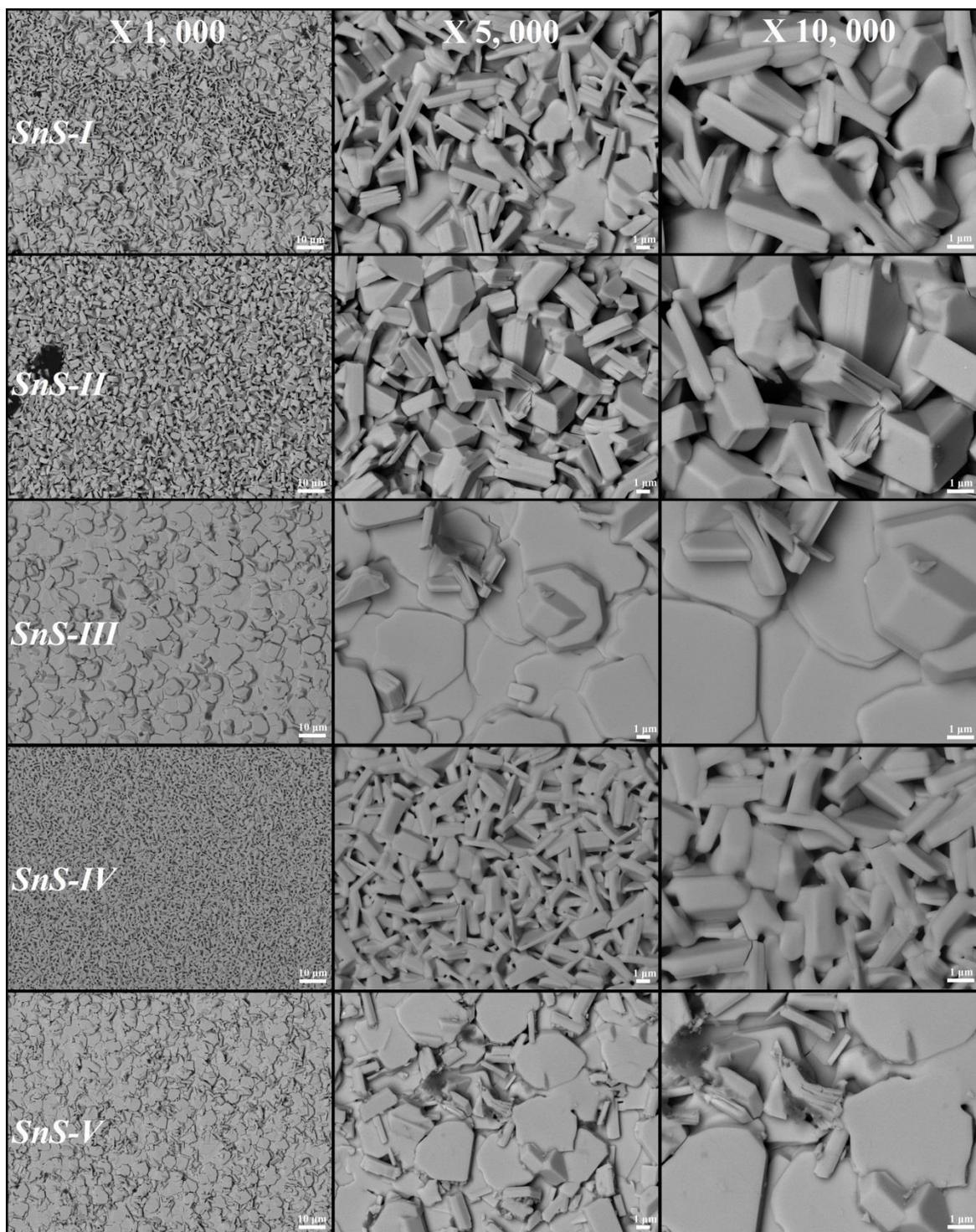


Figura IV.23.- Micrográficas tipo FESEM-LABE a X 1,000, X 5,000 y X 10,000 magnificaciones para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT preparadas a las distintas presiones.

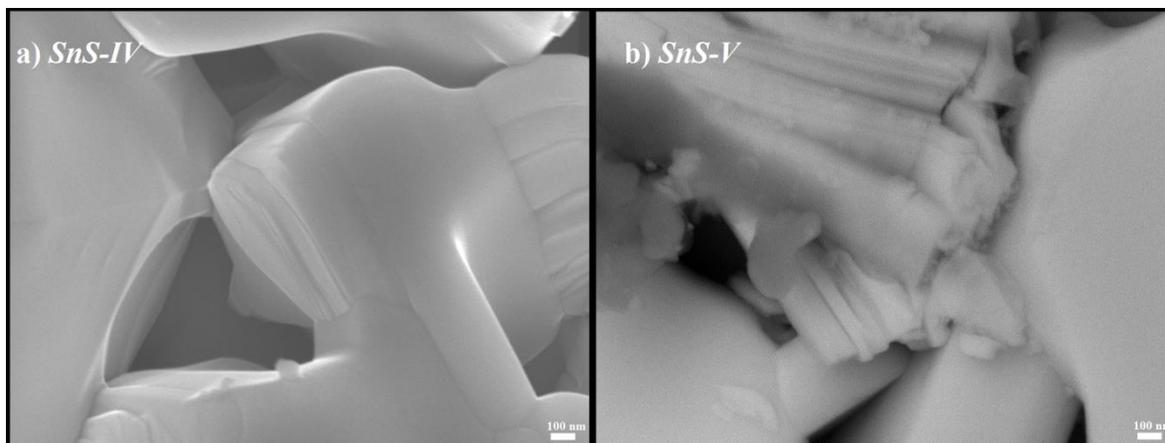


Figura IV.24.- Micrografías tipo FESEM LAME a X 50,000 magnificaciones para las películas de SnS depositadas por CSV T preparadas a la presiones de: **a)** 4 Pa y **b)** 4.7 Pa). Se muestran en **a)** y **b)** dos zonas distintas de apilamiento de las placas cristalinas.

La figura IV.24 muestra las imágenes tipo LAME para las muestras *SnS-IV* y *SnS-V*, representando las dos distintas morfologías, donde se puede apreciar que independientemente de que se tengan barras superficiales o placas en el fondo, para todos los casos se observa una homogeneidad en la distribución espacial de las composiciones químicas elementales de las especies (granos) y por tanto se espera que las distintas morfologías no se encuentren asociadas a dos diferentes fases composicionales del material. Esto a su vez resulta consistente con los resultados de la DRX (Sección IV.II.1), donde no se aprecia una contribución significativa de otras fases en los difractogramas.

IV.II.3.3 Análisis espectroscópico de energías dispersivas (EDS)

La figura IV.25 muestra el espectro global de EDS para una zona a X 10, 000 aumentos a una distancia de trabajo de 10 mm y con un voltaje de aceleración de 10 kV para la muestra depositada por CSV T a una presión de 4 Pa (*SnS-IV*). A partir de la relación de intensidades de los picos asociados a cada elemento en los espectros de EDS se calcularon las relaciones S/Sn para cada muestra, las cuales se muestran en la tabla IV.3. En esta tabla se observa que en general se obtuvo una razón porcentual atómica (S/Sn) en el rango (0.89 – 0.95) (Fig. IV.26).

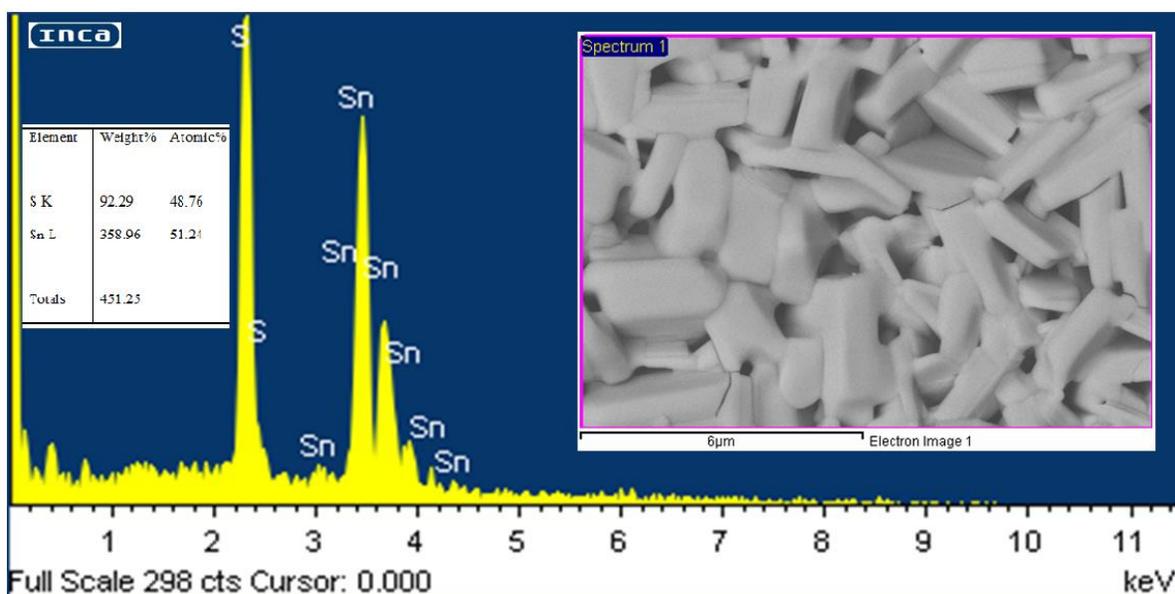


Figura IV.25.- Espectro global de EDS para la muestra *SnS-IV*. Voltaje de aceleración: 10 kV. Encuadre: Micrografía tipo FESEM-LABE.

Tabla IV.3.- Tasa de depósito, razón composicional S/Sn, tamaño de grano, rugosidad, coeficiente de absorción, brecha de energía prohibida (*band gap*), poder termoeléctrico y resistividad de las películas delgadas depositadas por CSV T.

Nombre de la Muestra	Tasa de depósito (nm/min)	S/Sn	Tamaño de grano (µm)	Rugosidad local promedio (nm)	α (532nm) ($\text{cm}^{-1} \times 10^4$)	E_G (eV)	Q (mV/K)	ρ ($\Omega \text{ cm} \times 10^3$)
<i>SnS-I</i>	98 ± 3	0.89	4.80 ± 0.20	227 ± 15	2.03	1.76 ± 0.08	0.60 ± 0.02	86 ± 13
<i>SnS-II</i>	94 ± 2	0.93	4.14 ± 0.12	265 ± 13	2.13	1.74 ± 0.03	0.59 ± 0.03	148 ± 17
<i>SnS-III</i>	56 ± 1	0.94	3.75 ± 0.08	318 ± 20	3.54	1.68 ± 0.09	0.57 ± 0.03	203 ± 29
<i>SnS-IV</i>	58 ± 1	0.95	3.59 ± 0.09	248 ± 29	3.51	1.72 ± 0.07	0.62 ± 0.02	247 ± 33
<i>SnS-V</i>	66 ± 2	0.92	4.88 ± 0.11	333 ± 17	3.02	1.72 ± 0.12	0.75 ± 0.03	182 ± 13

Por otro lado, la figura IV.26 muestra la variación de la relación S/Sn con la presión de depósito. En esta figura se observa que las películas delgadas de SnS depositadas por CSV T se encuentran ligeramente desviadas de la composición estequiométrica debido a deficiencias de azufre. Se puede apreciar que la composición de azufre de las capas de SnS se incrementa con el incremento de la presión de depósito de 2 a 2.7 Pa y después permanece aproximadamente constante. Para ulteriores incrementos en la presión, se observan simultáneamente un máximo y un mínimo en la composición estequiométrica y el tamaño de grano, respectivamente para la muestra *SnS-IV* (4 Pa).

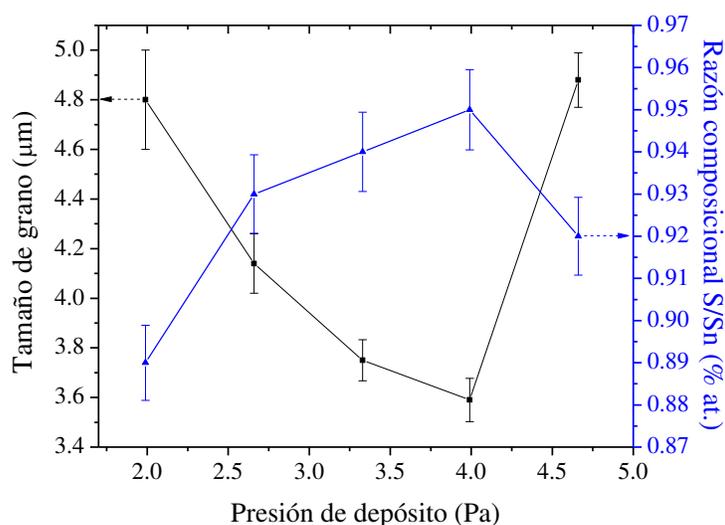


Figura IV.26.- Variación del tamaño de grano y la razón atómica composicional S/Sn tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSV T.

Para la muestra *SnS-V*, puede ser apreciado un ligero decaimiento en la razón estequiométrica (S/Sn ~ 0.92) mientras que las dimensiones de las morfologías en forma de plaquetas (Fig. IV.23) se ven incrementadas con respecto a las presentes en la muestra *SnS- IV*. Este comportamiento puede ser explicado mediante las grandes diferencias en los valores para las presiones de vapor del estaño (Sn) y del azufre (S) y de sus afectaciones tras variaciones en la presión de la cámara de vacío (Fig. I.13).

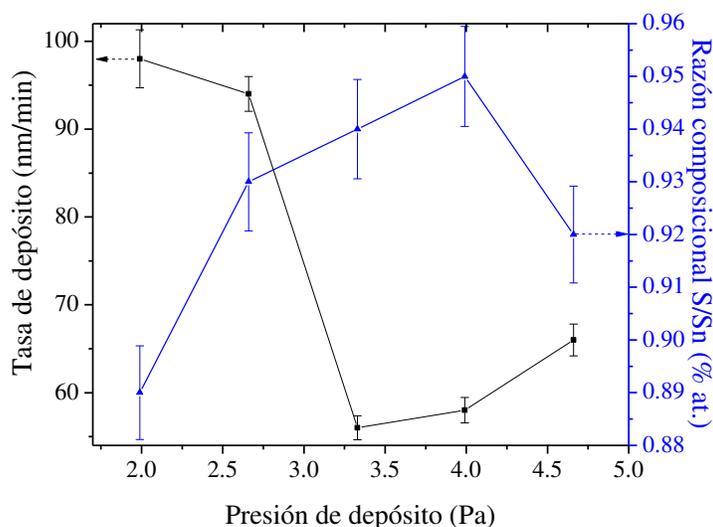


Figura IV.27.- Variación de la tasa de depósito y la razón atómica composicional S/Sn tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSV T.

IV.II.3.4 Tasa de depósito

Considerando los espesores medidos por perfilometría y el tiempo de síntesis, se calculó la tasa de depósito para cada película. La figura IV.27 muestra cómo cambia la tasa de depósito con la presión de depósito. Se puede observar que para las presiones más bajas, la tasa de depósito es cercana a 100 nm/min. Con el incremento de la presión de depósito (> 4 Pa) esta tasa decrece.

En esta misma figura se muestra el cambio de la relación composicional con la presión de depósito. Se puede observar que existe una relación entre la desviación de la composición estequiométrica y la mayor tasa de crecimiento. Para bajas presiones en la cámara de vacío (2 Pa), se puede observar en la figura IV.27 una desviación de ($\sim 8 - 12$) % debido a deficiencias de azufre lo que coincide con la mayor tasa de depósito. Puesto que la presión de vapor del azufre es más baja que la del estaño (elemento más pesado), sucede que le es más fácil evaporar al azufre que al estaño para las mismas condiciones termodinámicas. Para altas velocidades (tasas) de depósito (bajas presiones), ambos tipos de átomos poseerán un menor tiempo para acomodarse en el sustrato, y posiblemente, a bajas presiones el “flujo de aire” (debido a la extracción de las bombas de vacío) arrastra los vapores de azufre, mas no la sublimación del estaño. A presiones de 3.3 y 4.0 Pa, se observa que la relación composicional es aproximadamente constante mientras la tasa de depósito casi no cambia. Por tanto, mediante el control de la velocidad de depósito de las especies, puede cambiarse la cinética de crecimiento así como la manera en que las distintas morfologías presentes son preferencialmente orientadas.

A partir de la figura IV.27 resulta posible dilucidar dos esquemas distintos de crecimiento. Para las presiones de 2 y 2.7 Pa, donde adicionalmente se observan decrementos en el espesor de la película (*SnS-II*). Tras ulteriores incrementos en la presión de la cámara de vacío de 2.7 a 3.3 Pa, se observa el segundo esquema de depósito. Esto puede explicar la correlación entre las presiones 2.7 y 3.3 Pa, previamente sugeridas como presiones transicionales por los resultados de DRX (Sección IV.II.1) y Raman (Sección IV.II.2) previamente discutidos.

IV.II.4 Microscopía de fuerza atómica: Estudios topográficos y coincidencia de fases

Se utiliza la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) para realizar los estudios de detalles topográficos, así como de las características morfológicas superficiales de los granos de SnS. La figura IV.28 muestra estas características, así como los estudios de detalles topográficos para un área de barrido de $5 \mu\text{m}^2$ por el microscopio operando en el modo de repiqueteo (*tapping*). En estas imágenes se observan las imágenes generados por 3 distintos canales de detección: dos correspondiendo a las características de altura (imágenes 2D y 3D) y uno correspondiendo al canal de diferencias de fase. La detección de la señal en este canal permite diferenciar regiones de alta y baja adhesión superficial o dureza por parte de la interacción de la punta de prueba con las estructuras presentes en la muestra. Este canal (fase) permite la detección de variaciones de fases composicionales, así como diferencias de orientaciones a lo largo de las estructuras cristalinas sobre las superficies de las muestras barridas por la sonda.

En la figura IV.28 se observa un cambio en la tonalidad de algunos granos, lo que da una medida de la heterogeneidad en fase de las muestras. Esto se asocia a la presencia de dos direcciones de orientación preferencial distintitas entre estos granos, pues por DRX, Raman, SEM y EDS no se observaron diferencias marcadas en la composición. Esto resulta consistente con los análisis previamente realizados. Además, esta figura muestra una vista superficial de las imágenes de altura 2D para áreas de escaneo de $(5 \times 5) \mu\text{m}$, donde se revela que las partículas son depositadas en formas rectangulares bien definidas tal y como se sugiere en la sección anterior. La raíz cuadrática media (rms) de la rugosidad se calcula mediante ImageJ y se presenta en la tabla IV.3. La rugosidad presenta variaciones entre 220 y 235 nm para todos los valores de presión de depósito. Este parámetro presenta un mínimo para la muestra *SnS-IV*.

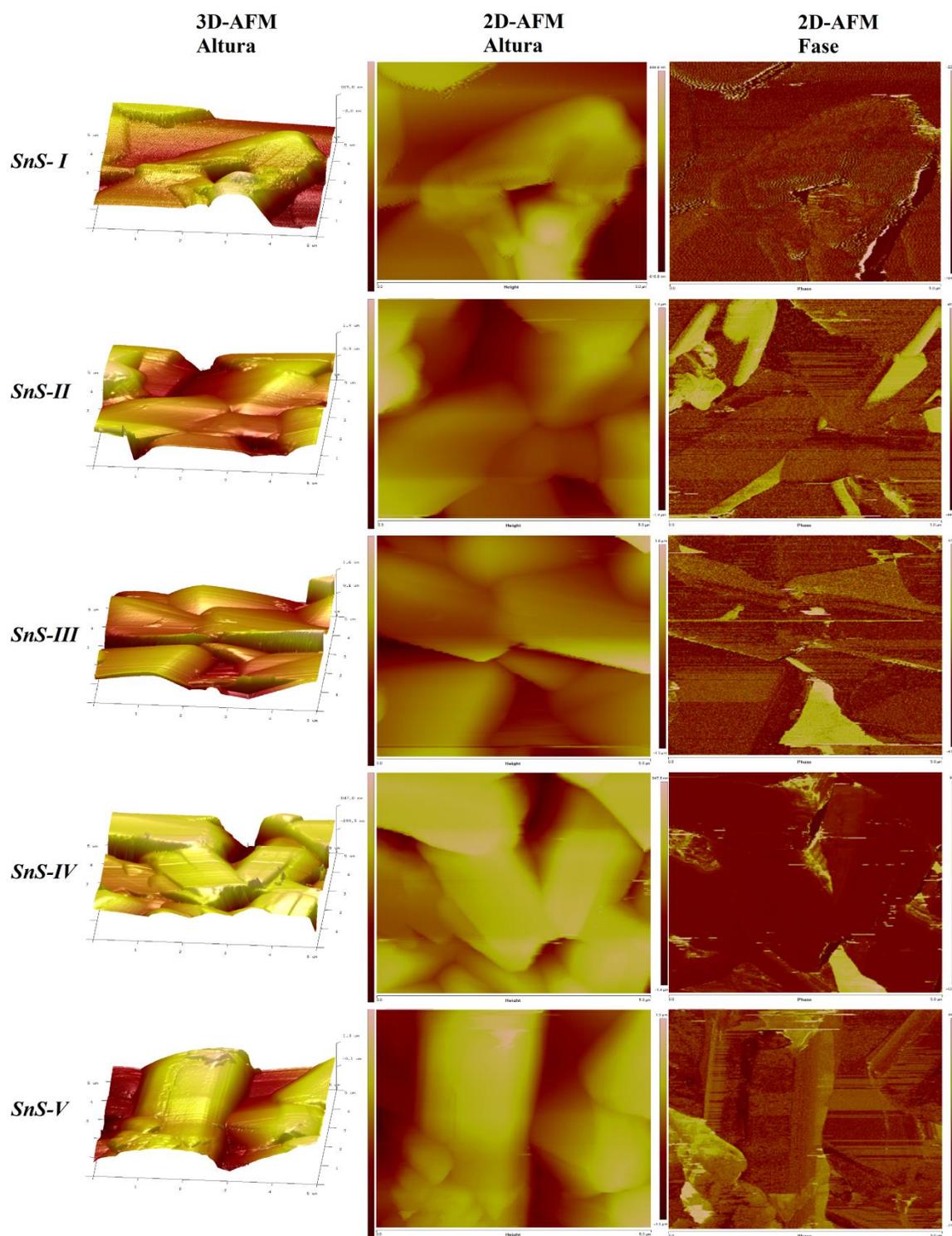


Figura IV.28.- Micrografías de fuerza atómica: imágenes de altura 2D, 3D e imágenes de fase para un área de barrido de $(5 \times 5) \mu\text{m}$ para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT preparadas.

IV.II.5 Absorción óptica y estudios de la energía de banda la prohibida (*band gap*)

Los espectros de transmitancia ($T(\lambda)$) y reflectancia ($R(\lambda)$) para las películas de SnS, fueron colectadas en el rango (200 – 1100) nm y posteriormente utilizados para determinar el coeficiente de absorción ($\alpha(\lambda)$) relacionando ($T(\lambda)$), la reflectancia total ($R(\lambda)$) y el espesor (d) de las películas delgadas de SnS para cada longitud de onda según la ecuación:

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

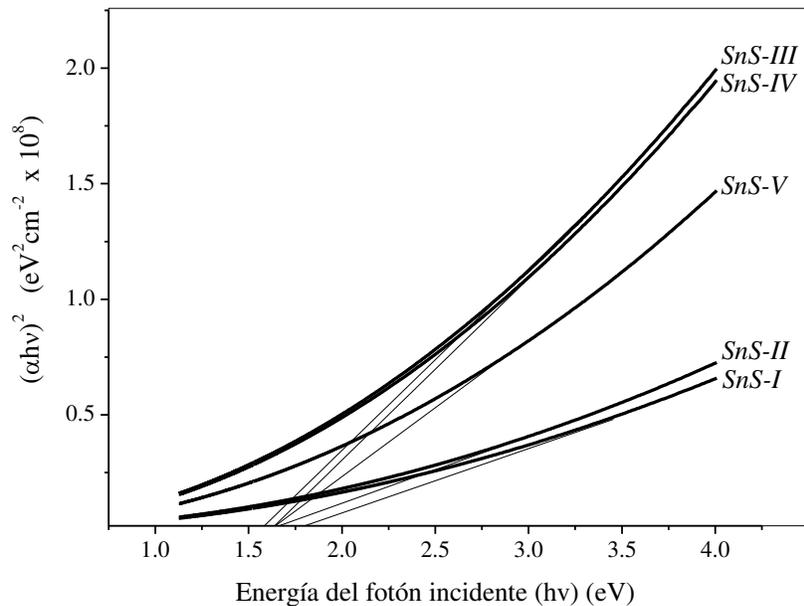


Figura IV.29.- Gráficos de Tauc (curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$) para diferentes valores en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSV T.

Como resultado de este cálculo, se encontró un coeficiente de absorción: $(\alpha) \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ sobre el borde de absorción fundamental para todas las películas delgadas de SnS depositadas por CSV T. Por otra parte, la energía del *band gap* óptico se encuentra relacionada con el coeficiente de absorción mediante la expresión $(\alpha h\nu)^{1/p} = A(h\nu - E_g)$. La extrapolación de la región lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ con el eje de energía ($(\alpha h\nu)^2 = 0$) determina el *band gap* óptico de la transición permitida directa en un material semiconductor [9]. En la figura IV.29 se muestra la variación de (α) con la energía incidente del fotón en las curvas $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$, los cuales también se conocen como gráficos de Tauc [9] para las películas de SnS depositadas por CSV T en el rango de presión de vacío de 2 a 4.7 Pa. Esta extrapolación se muestra en la figura IV.29 y los valores de

band gap se presentan en la tabla IV.3. En la literatura es posible encontrar un amplio rango de variación para la brecha óptica de energía prohibida de 1 a 2.3 eV para el compuesto SnS [34-39].

Los valores de *band gap* aquí calculados (1.68 a 1.76 eV (Fig. IV.31 y tabla IV.3)) son congruentes con los reportados en la literatura [14-17]. El *band gap* óptico de las películas delgadas se encuentra comúnmente influenciado por factores como: la estructura cristalina, defectos estructurales volumétricos (dislocaciones, vacancias), efectos de confinamiento cuántico [13,14], el espesor de la película [13] así como de su composición química. En general, teniendo en cuenta que el análisis de DRX (Sección IV.II.1) sugiere la misma naturaleza cristalina (fase del material), no sería de esperarse que estos efectos tengan una influencia relevante en los valores obtenidos de banda prohibida (*band gap*). Adicionalmente, los análisis de SEM (Sección IV.II.3.1) y de AFM (Sección IV.II.4), sugieren una variación en el tamaño promedio de los granos en el orden de 3.6 – 4.9 μm y por tanto las variaciones en los valores del *band gap* entre las películas depositadas pudiesen encontrarse parcialmente relacionadas con las diferencias en el tamaño de grano (Fig. IV.31).

La figura IV.30 muestra la dependencia del *band gap* con la tasa de depósito (espesor) de las películas delgadas de SnS. A una presión de 4.7 Pa el valor del *band gap* (1.72 eV) permanece constante (respecto a la presión 4 Pa), pero la razón atómica composicional (S/Sn) decrece (Fig. IV.26 en la sección IV.II.3.4). Este hecho sugiere que existe una relación directa entre el *band gap* y la razón S/Sn para las películas delgadas de SnS. Los cambios en el valor del *band gap* pueden ser debidos también a cambios en la dirección preferencial de orientación de los granos asociados con la estructura cristalina ortorrómbica reportada para el SnS. En los difractogramas de DRX (Fig. IV.1 en la sección IV.II.1) se observaron cambios en el grado de orientación preferencial con la variación de la presión de depósito. De esta manera, solo el último de los anteriormente mencionados efectos emerge como la elucidación más relevante para dar explicación a los datos aquí observados. Por tanto, la DPO puede ser correlacionada con los cambios en la energía del *band gap* para las muestras sintetizadas por CSVT.

Estos resultados se encuentran en concordancia con el hecho de que los compuestos estratificados son altamente anisotrópicos (Sección IV.II.2) y estos poseen diferentes propiedades ópticas para diferentes orientaciones cristalográficas [15].

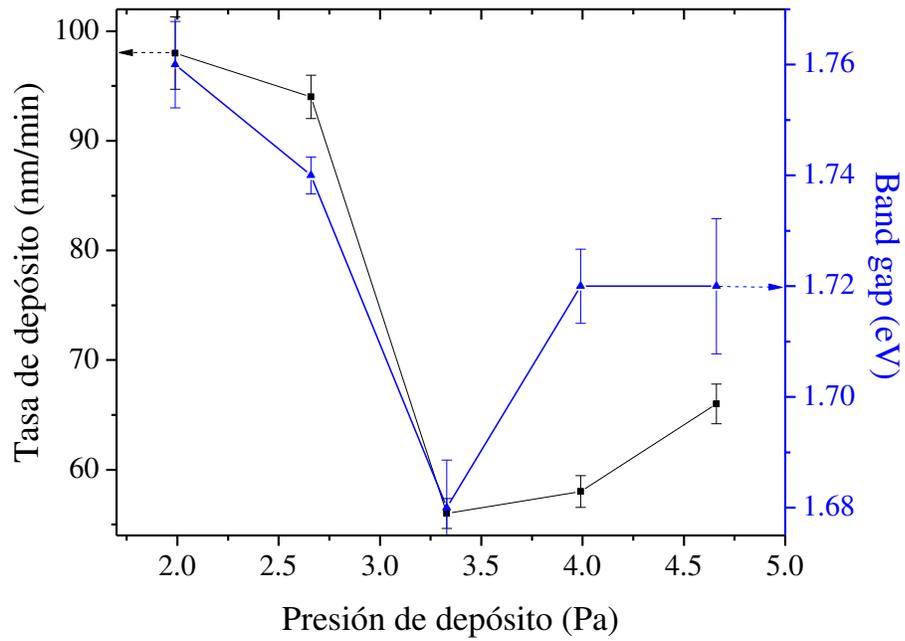


Figura IV.30.- Variación de la tasa de depósito y la energía de *band gap* tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.

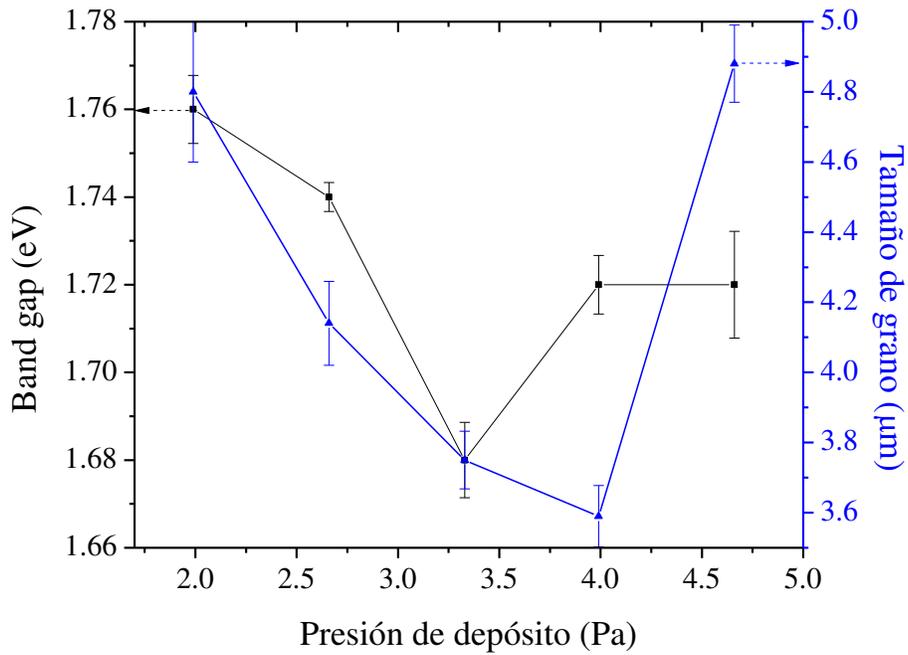


Figura IV.31.- Variación de la energía de *band gap* y del tamaño de grano tras incrementos en la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.

La figura IV.31 muestra la variación del *band gap* y el tamaño de grano para todas las presiones utilizadas en el depósito de películas delgadas de SnS por CSV T. Para una presión de depósito de 2 Pa, se observa un valor máximo para el *band gap* (Fig. IV.30). Con el incremento de la presión a 2.7 Pa se observa un ligero decremento en el tamaño de grano (así como mínimas variaciones morfológicas en éste: Fig. IV.20), junto con una reducción en el valor del *band gap*. Para una presión de depósito de 3.3 Pa, el análisis del crecimiento de los granos con morfología tipo plaquetas (Fig. IV.20) revela una nucleación mediante el apilamiento de capas, lo cual sugiere un mecanismo de crecimiento estratificado, para este valor de presión poseedor del valor mínimo de *band gap* para toda la serie de películas de SnS depositadas. Tras ulteriores incrementos en la presión de depósito a 4 Pa, es posible observar un cambio morfológico a estructuras barradas con bordes anisótricamente relajados presentando un incremento en la energía del *band gap*. Finalmente, para la presión de 4.7 Pa, se revela nuevamente estructuras con morfologías tipo plaquetas, donde el crecimiento estratificado puede ser revelado más sin presentar impacto alguno en los valores de *band gap* respecto a la muestra SnS-IV. En concordancia con estudios previos, el crecimiento estratificado mediante el apilamiento de placas de SnS sugiere una DPO a lo largo de la dirección [0 1 0] paralela a la superficie del sustrato [32], de tal manera que las morfologías tipo barra pudiesen encontrarse relacionadas con una orientación de los planos a lo largo de la dirección [1 1 1] perpendiculares (en diagonal) respecto a la superficie de la película (Sección IV.II.1). Por tanto, esto indica una relación entre las características tanto morfológicas como direccionales con las variaciones en la energía del *band gap*. Esta figura también sugiere que bajo el segundo esquema de crecimiento (presiones ≥ 3.3 Pa), la energía del *band gap* no se encuentra principalmente influenciada por la variación del tamaño de grano tras incrementos en la presión de depósito. Podría darse el caso en que en las fronteras de grano existan defectos que generen fases secundarias, puesto que los granos son muy grandes, la contribución de estas fases es mínima. Entonces, resulta posible observar un decremento para el valor del *band gap* tras incrementos de la presión de depósito de 2 a 3.3 Pa. A partir de esta presión (muestra SnS-III), se observa un incremento en el valor del *band gap* y éste se mantiene aproximadamente constante hasta 4.7 Pa. Sin embargo, estos datos también pudiesen sugerir una posible relación entre el tamaño de partícula (grano) y la brecha de energía prohibida (*band gap*) hasta 3.3 Pa, valor de presión para el cual ocurre una transición orientacional de fase. Esto pudiese explicar el punto de inflexión en la curva de la tasa de depósito (Fig. IV.30) para la muestra SnS-III, sugiriendo el crecimiento de una posible orientación distinta de la misma estructura cristalina. Adicionalmente, Valiukonis et al. [40] han observado que con el incremento de la temperatura o la presión de síntesis las estructuras de SnS experimentan transiciones estructurales, de una estructura desordenada a una de mayor orden.

IV.II.6 Estudios eléctricos

IV.II.6.1 Tipo de conductividad y poder termoeléctrico (efecto Seebeck)

Mediante el análisis de los datos recabados por la prueba de la “punta caliente”, fue posible identificar el tipo de portadores de carga mayoritarios en las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT. El análisis reveló que todas las muestras presentan una conductividad tipo p. En general, el exceso de átomos no metálicos (S) influencia un número equivalente de vacancias metálicas (Sn), de tal manera que cada anión inducirá dos cargas positivas (huecos) en la red de SnS [41]. Además, la existencia de vacancias de Sn (substituciones anti-sitio) inducidas por las pequeñas entalpías de formación de las vacancias de estaño (introducción de niveles de poca profundidad dentro de la banda prohibida) [42], o la manifestación de un tipo de vacancias variable [17] son características de los compuestos IV-VI que juegan un papel importante en el establecimiento de la conductividad tipo p en estos compuestos. Adicionalmente, los átomos intersticiales de S son otro defecto intrínseco importante que contribuye a la conductividad tipo p del material [18].

El poder termoeléctrico (Q o coeficiente de Seebeck) fue determinado para todas las muestras depositadas y presentado en la figura IV.32 y en la tabla IV.3. El poder termoeléctrico se define como “ dV/dT ”, relacionando los incrementos en el voltaje con el transporte de los portadores de carga mayoritarios mediante un proceso difusivo debido a su vez al gradiente de temperatura inducido. Un mayor valor de Q significa entonces una mayor contribución de los portadores de carga mayoritarios, i. e., una más alta concentración de éstos.

La figura IV.32 muestra la variación de la energía del *band gap* y del poder termoeléctrico con el incremento de la presión de depósito. Esta figura muestra un ligero decremento para los valores de Q con el incremento de la presión de depósito de 2 a 3.3 Pa, donde se observa un mínimo tanto para Q como para el *band gap* en la muestra *SnS-III*. Para el segundo esquema de crecimiento (4 – 4.7 Pa) es posible observar un aumento en el valor de Q. Por tanto, esto refuerza el hecho de que 3.3 Pa sea una presión de transición, como se comentó en secciones anteriores.

Por otro lado, la figura IV.33 compara la variación de la tasa de depósito con el poder termoeléctrico con el incremento de la presión de depósito. En esta figura se observa un valor mínimo para ambas propiedades del material para una presión de 3.3 Pa. Asimismo, es posible notar una mayor velocidad de depósito para el segundo esquema de crecimiento (4 – 4.7 Pa) que para el primer esquema. Análogamente al caso anterior, esto refuerza la dilucidación de 3.3 Pa como una presión de transición. Más aun, una consecuencia de incrementar la concentración de huecos, i. e., en la razón atómica composicional S/Sn, es el decremento en la movilidad de los portadores mayoritarios de carga (huecos) [43].

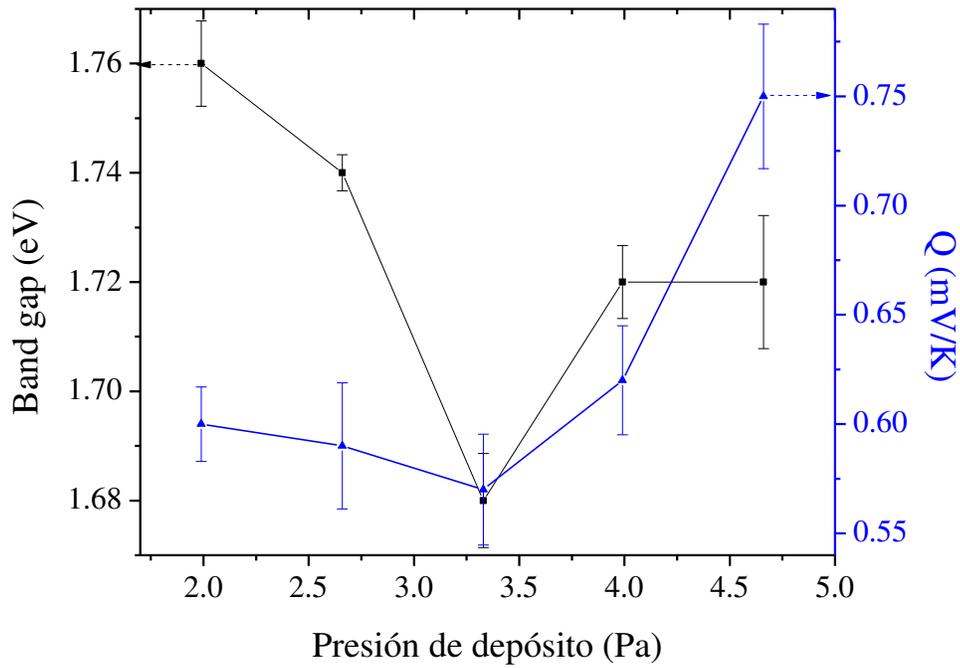


Figura IV.32.- Variación de la energía de *band gap* y del poder termoeléctrico (Q) con el incremento de la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.

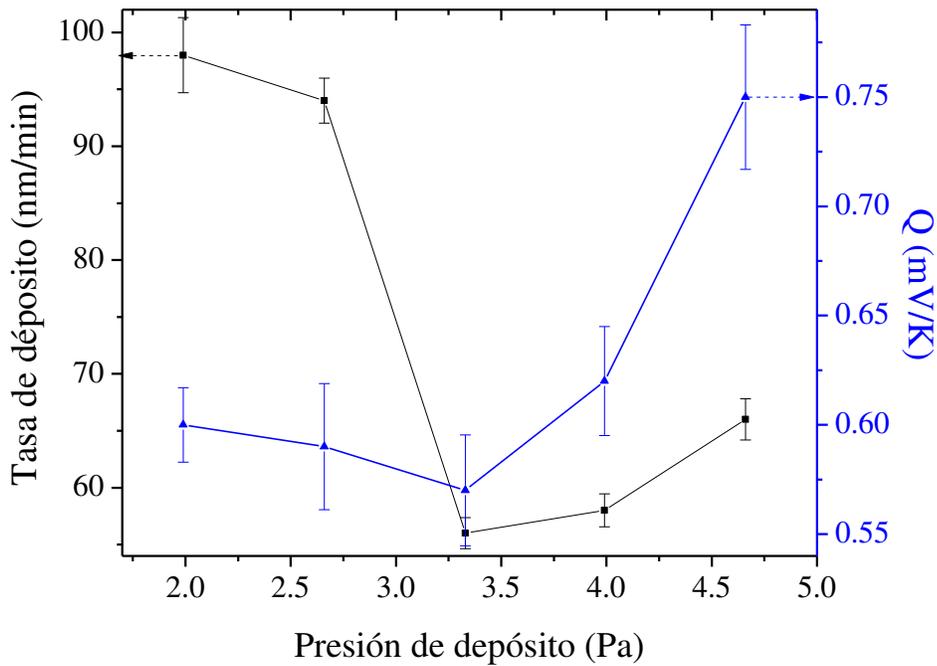


Figura IV.33.- Variación de la energía de la tasa (velocidad) de depósito y del poder termoeléctrico (Q) con el incremento de la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.

IV.II.6.2 Resistividad eléctrica

Para realizar las mediciones de resistividad eléctrica se utilizó la técnica estándar de 4 puntas. Los valores de resistividad para las películas se presentan en la tabla IV.3, encontrándose éstos entre 10^4 y $10^5 \Omega \text{ cm}$. La figura IV.34 muestra las variaciones del tamaño de grano y del valor de la resistividad eléctrica con el incremento de la presión de depósito para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.

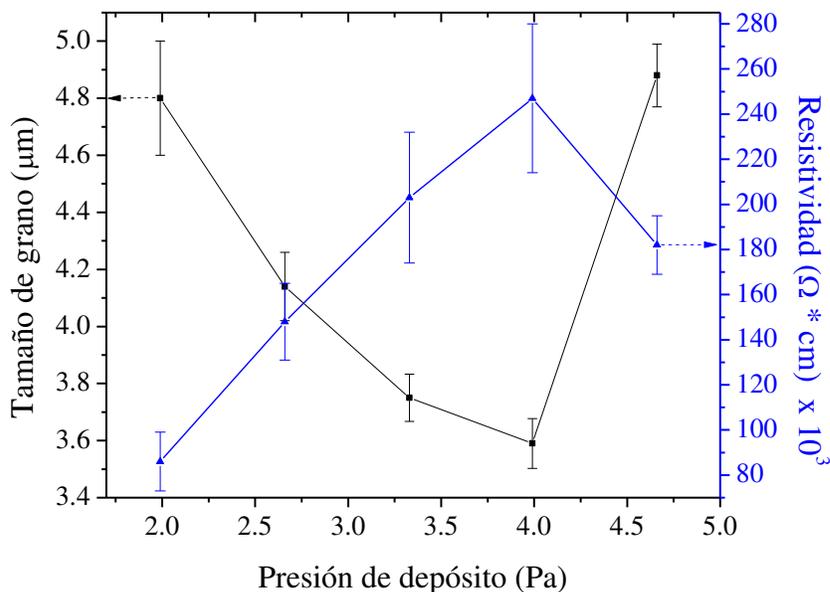


Figura IV.34.- Variación del tamaño de grano y de la resistividad eléctrica con el incremento de la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSVT.

En la figura IV.34 se observa que la resistividad aumenta con el aumento de la presión de depósito hasta 4.0 Pa, disminuyendo nuevamente para la presión de 4.7 Pa. Si comparamos estos resultados con los de tamaño de grano se observa un comportamiento inversamente proporcional entre estas dos curvas, de tal forma que entre menor es el tamaño de partícula, mayor es la resistividad (o menor es la conductividad). Cuando se reduce el tamaño de grano aumenta la cantidad de fronteras de grano. Como estas regiones generalmente tienen gran cantidad de defectos en ellas se presenta una mayor resistividad de los portadores de carga dentro del material [44]. Para una presión de depósito de 4 Pa, es posible observar un mínimo en el valor del tamaño de grano, así como un máximo en la resistividad. En general, las variaciones de la resistividad eléctrica dependen de la concentración de defectos, fronteras intergranulares, tamaño de grano y la orientación cristalina para las fases puras cristalinas en los materiales anisotrópicos.

Para la muestra *SnS-V* se tiene una morfología de granos similar pero ligeramente más grandes a los de la muestra *SnS-I*, donde adicionalmente se observa que la reducción en el valor de la resistividad (ρ) no es directamente proporcional, i.e., $\rho_{SnS-I} < \rho_{SnS-V}$, no obstante que el tamaño de grano (T_g) $T_{g_{SnS-I}} \approx T_{g_{SnS-V}}$. El SnS muestra características anisotrópicas bien definidas (Sección IV.II.2). De esta manera, es de esperar que no solo el tamaño de grano contribuya a las propiedades eléctricas, sino también lo hace la DPO de las placas cristalinas apiladas de SnS. Esto pudiera explicarse que la muestra *SnS-V* tiene el mayor tamaño de grano, pero no el mínimo de resistividad. La resistividad también se puede relacionar con la variación de la razón composicional (S/Sn), puesto que la movilidad de los huecos a lo largo de la dirección paralela a la dirección [0 1 0] de las placas es 10 veces mayor que en la dirección perpendicular [5,28].

La figura IV.35 muestra la variación de la resistividad eléctrica y la rugosidad con el incremento de la presión de depósito. En esta figura es posible observar que la rugosidad aumenta con el incremento de la presión de la cámara de vacío de 2 a 3.3 Pa, disminuye para 4 Pa y aumenta nuevamente para la presión de 4.7 Pa alcanzando su valor máximo. Se puede observar que hay una relación entre la rugosidad y resistividad a bajas presiones de depósito. Independientemente de que la rugosidad está también estrechamente relacionada con el tamaño de grano y la DPO, ésta también podría relacionarse al contacto electrodo (punta)-muestra, el que se dificulta con el aumento de la rugosidad.

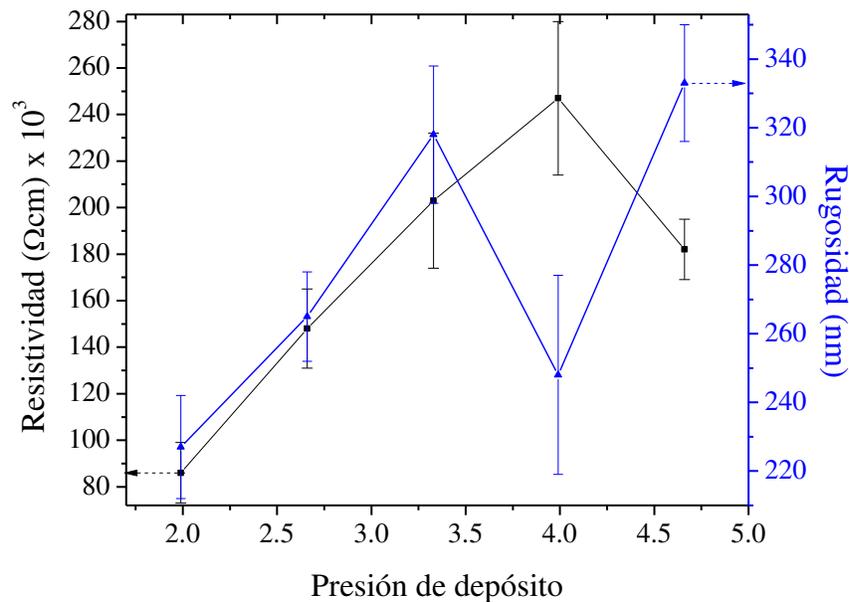


Figura IV.35.- Variación de la resistividad y de la rugosidad con el incremento de la presión de la cámara de vacío (2 – 4.7 Pa) para las películas delgadas de SnS depositadas por CSV T.

IV.III: Estudio comparativo

En este trabajo se demostró que es posible obtener películas densas y homogéneas de SnS tanto por rocío químico (CSP) como por transporte de vapores en espacio cercano (CSV T). En cada técnica se obtienen propiedades diferentes de las películas, tanto en lo que se refiere a estructura, orientación preferencial y composición, como a sus propiedades ópticas y eléctricas. En las tablas IV.4 y IV.5 se presentan los parámetros de crecimiento para las películas óptimas obtenidas en cada caso y sus propiedades físicas.

Tabla IV.4- Parámetros de síntesis y depósito para la obtención de las películas óptimas por las técnicas de CSP y CSV T como material absorbente en celdas solares de segunda generación.

Nombre de la muestra	CSP		Nombre de la muestra	CSV T
	<u>I-390</u>	<u>I-370</u>		<u>SnS-V</u>
Temperatura del sustrato (°C)	390	370	Temperatura de depósito (°C)	570
Presión del gas transportador (kPa)	98.06		Fuente Substrato	500
			Presión de la cámara de depósito (Pa)	4.7

Tabla IV.5- Comparación de los resultados de las películas óptimas de las películas delgadas de SnS sintetizadas y depositadas por CSP y CSV T, respectivamente.

Nombre de la muestra	CSP		CSV T
	<u>I-390</u>	<u>I-370</u>	<u>SnS-V</u>
Tasa de depósito (nm/min)	80.0 ± 0.7	228 ± 6	66 ± 2
S/Sn	0.80	0.83	0.92
Tamaño de grano (nm)	187 ± 7	265 ± 11	4880 ± 110
Rugosidad α	31 ± 5	58 ± 7	333 ± 17
(@ 532 nm) (cm ⁻¹ × 10 ³)	8.27	2.91	3.02
E _G (eV)	1.63 ± 0.05	1.33 ± 0.04	1.72 ± 0.12
P _G (%)	7 ± 2	2.0 ± 0.3	-
Q (mV/K)	0.020 ± 0.005	0.05 ± 0.01	0.75 ± 0.03
Tipo de conductividad	n	p	p
ρ (Ω cm × 10 ³)	80 ± 4	1.38 ± 0.04	182 ± 13

Por la técnica de CSV T se obtiene una mejor cristalinidad de las películas, una mejor estequiometría y mayor tamaño de granos. Pero a su vez se obtienen valores de *band gap* muy por encima del valor óptimo, valores de resistividad altos y valores de fotoconductividad bajos. En estos materiales la conductividad está muy marcada por la presencia de vacancias.

En compuestos similares (CZTS, por ejemplo) se ha observado que las composiciones con mejores propiedades para sus aplicaciones en celdas solares son aquellas que muestran ligeras desviaciones de la estequiometría ideal. Puede ser esta la razón por la que las muestras obtenidas por CSP presentan mejor conductividad y fotoconductividad que las obtenidas por CSVT, a pesar de tener peor cristalinidad y menor tamaño de granos. Las muestras obtenidas por esta técnica son también las que tienen un valor de *band gap* más cercano al óptimo para su aplicación en celdas solares.

En general se observa que las propiedades ópticas y eléctricas dependen mucho de la estequiometría, cristalinidad y orientación preferencial. Esta es la razón de las grandes variaciones reportadas en la literatura para el SnS. Por eso es muy importante tener un control adecuado de las variables de depósito, ya que pequeños cambios en cualquiera de los parámetros de depósito puede modificar mucho las propiedades físicas de las películas.

Por otra parte es notorio que las películas crecidas por CSVT, que son las que tienen mejor estequiometría, cristalinidad y mayor tamaño de grano, son las que tienen un *band gap* más alto y peores propiedades eléctricas. Por tanto es importante continuar con este trabajo y evaluar otras técnicas de caracterización que permitan profundizar en la influencia de las propiedades morfológicas, estructurales y composicionales en las propiedades físicas de los materiales, buscando su optimización para aplicarlos en dispositivos optoelectrónicos.

Referencias

- [1] P. M. Nikolic, P. Miljkovic, B. Mihajlovic, L. Lavrencic, *J. Phys. C: Solid Status Phys.* 10 (11), L289-L292 (1977).
- [2] L. S. Price, I. P. Parkin, A. M. E. Hardy, R. J. H. Clark, [Chem. Mater.](#) 11(7), 1792-1799 (1999).
- [3] N. R. Mathews, H. B. M. Anaya, M. A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, J. A. Toledo-Antonio, [J. Electrochem. Soc.](#) 157(3), H337-H341 (2010).
- [4] L. S. Price, I. P. Parkin, M. N. Field, A. M. E. Hardy, R. J. H. Clark, T. G. Hibbert, K. C. Molloy, [J. Mater. Chem.](#) 10(2), 527-530 (2000).
- [5] S. Sohila, M. Rajalakshmi, C. Ghosh, A.K. Arora, C. Muthamizhchelvan, [J. Alloys Compd.](#) 509(19) 5843-5847 (2011).
- [6] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, A. A. Baladdin, [Appl. Phys. Lett.](#) 86(15), 053103 (2005).
- [7] H. R. Chandrasekhar, R. G. Humphreys, U. Zwick, M. Cardona, [Phys. Rev. B](#) 15, 2177 (1977).
- [8] X. L. Gou, J. Chen, P. W. Shen, *Mater. Chem. Phys.* 93(2-3), 557-566 (2005).
- [9] J. Tauc, A. Menth, [J. Non-Cryst Solids](#) 8-10, 569-585 (1972).
- [10] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, M. E. Calixto, [Thin Solid Films](#) 517(7), 2497-2499 (2009).
- [11] D. Avellaneda, M. T. S. Nair, P. K. Nair, [J. Electrochem. Soc.](#) 155(7), D517-D525 (2008).
- [12] C. Gao, H. Shen, L. Sun, H. Huang, L. Lu, H. Cai, [Mater. Lett.](#) 64(20), 2177-2179 (2010).
- [13] E. O. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, R. Miles, [Thin Solid Films](#) 517(7), 2485-2488 (2009).
- [14] P. Tygai, A. G. Vedeshwar, [Bull. Mater. Sci.](#) 24(3), 297-300 (2001).
- [15] P. Sinsermuksakul, Y. H. Jae, N. Wontae, S. H. Adam, R. G. Gordon, [Adv. Energy Mater.](#) 1(6), 1116-1125 (2011).
- [16] S. Cheng, G. Conibeer, [Thin Solid Films](#) 520(2), 837-841 (2011).
- [17] K. Biswas, S. Lany, A. Zunger, [Appl. Phys. Lett.](#) 96, 201902 (2010).
- [18] C. Gao, H. Shen, [Thin Solid Films](#) 520(9), 3523-3527 (2012).
- [19] Lee A. Burton, D. Colombara, R. D. Abellon, F. C. Grozema, L. M. Peter, T. J. Savenije, G. Dennler, A. Walsh, [Chem. Mater.](#) 25(24), 4908-4916 (2013).
- [20] Chung-Cheng Huang, Yow-Jon Lin, Cheng-Yu Chuang, Chia-Jyi Liu, Yao-Wei Yang, [J. Alloys Compd.](#) 553, 208-211 (2013).
- [21] A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, [Thin Solid Films](#) 480-481, 452-456 (2005).
- [21] N. Koteeswara Reddy, K. T. Ramakrishna Reddy, [Solid State Electron.](#) 49(6), 902-906 (2005).
- [22] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, [Mater. Chem. Phys.](#) 71(1), 40-46 (2001).
- [23] N. Koteeswara Reddy, M. Devika, Yoon-Bong Hahn, K.R. Gunasekhar, [Appl. Surf. Sci.](#) 268, 317-322 (2013).

- [24] P. Nwofe, K. Ramakrishna-Reddy, G. Sreedevi, J. Tan, I. Forbes, R. Miles, [Energy Procedia 15, 354-360 \(2012\)](#).
- [25] L. Ehm, K. Knorr, P. Dera, A. Krimmel, P. Bouvier, M. Mezouar, [J. Phys.: Condens. Matter 16, 3545-3554 \(2004\)](#).
- [26] U. C. Oh, Jung Ho Je, [J. Appl. Phys. 74, 1692 \(1993\)](#).
- [27] S. Biswas, S. Kar, S. Chaudhuri, [Appl. Surf. Sci. 253\(23\), 9259-9266 \(2007\)](#).
- [28] M. Nassary, [J. Alloy Compd. 398\(1-2\), 21-25 \(2005\)](#).
- [29] M. Peters, L. McNeil, [Phys. Rev. B: Condens. Matter 41, 5893 \(1990\)](#).
- [30] P. Fernandes, P. Salomé, A. da Cunha, [J. Alloy Compd. 509\(28\), 7600-7606 \(2011\)](#).
- [31] K. Ramakrishna-Reddy, P. Purandhara-Reddy, [Material Letters 56\(1-2\), 108-111 \(2002\)](#).
- [32] A. Wangperawong, S. Herron, R. Runser, C. Hägglund, J. Tanskanen, H. Lee, B. Clemens, S. Bent, [Appl. Phys. Lett. 103, 052105 \(2013\)](#).
- [33] L. Cheng, M. Liu, M. Wang, S. Wang, G. Wang, Q. Zhou, Z. Chen, [J. Alloys Compd. 545, 122-129 \(2012\)](#).
- [34] N. Koteswara-Reddy, K. Ramakrishna-Reddy, [Thin Solid Films 325 \(1-2\), 4-6 \(1998\)](#).
- [35] N. Koteswara-Reddy, K. Ramakrishna-Reddy, G. Fisher, R. Best, P. Dutta, [J. Phys. D: Appl. Phys. 32\(9\), 988 \(1999\)](#).
- [36] B. Thangaraju, P. Kaliannan, [J. Phys. D: Appl. Phys. 33\(9\), 1054 \(2000\)](#).
- [37] P. Pramanik, P. Basu, S. Biswas, [Thin Solid Films 150\(2-3\), 296-276 \(1987\)](#).
- [38] Z. Zainal, M. Hussein, A. Ghazali, [Sol. Energy Mater. Sol. Cells 40\(4\), 347-357 \(1996\)](#).
- [39] A. Ghazali, Z. Zainal, M. Hussein, A. Kassim, [Sol. Energy Mater. Sol. Cells 55\(3\), 273-249 \(1998\)](#).
- [40] G. Valiukonis, D. Guseinova, G. Krivaite, A. Sileika, [Phys. Stat. Solidi B Basic Solid State Phys. 135\(1\), 299-307 \(1986\)](#).
- [41] R. Barrow, G. Drummond, H. Rowlinson, Proc. Phys. Soc. London Sect. A 66, 885-888 (1953).
- [42] J. Vidal, S. Lany, M. D’Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis, J. Tate, [Appl. Phys. Lett. 100\(3\), 032104 \(2012\)](#).
- [43] H. Yanuar, F. Guastavino, C. Llinares, K. Djessas, G. Masse, [J. Mater. Sci. Lett. 19, 2135-2137 \(2000\)](#).
- [44] M. Devika, K. Ramakrishna-Reddy, N. Koteswara-Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, E. Gopal, K. Gunasekhar, [J. Appl. Phys. 100, 023518 \(2006\)](#).
- [45] “Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells”. Kentaro Ito. Shinsu University Nagano, Japón. Wiley. ISBN 987-1-118-43787-2 (2015).

Conclusiones

- Mediante la utilización de la técnica de rocío químico neumático (CSP) es posible lograr la síntesis de capas policristalinas de SnS. Independientemente de los valores de presión de síntesis (0.5 y 1.0 kgf/cm²) y la temperatura (350 – 390 °C) las películas muestran uniformidad, un carácter libre de poros (*pin-holes*) y una fuerte adherencia al sustrato.
- Los análisis de DRX y Raman muestran que las películas corresponden predominantemente a una estructura cristalina tipo: Cmc₂m-OR (g.e: 63), aunque bajo algunas condiciones de síntesis se presenta una fase secundaria correspondiente al de sesquisulfuro de estaño (Sn₂S₃). Se demuestra con el aumento de la temperatura del sustrato mejora en la calidad cristalina, pero aumenta la presencia de la fase secundaria Sn₂S₃.
- Los estudios de SEM y AFM revelan un recubrimiento densamente homogéneo donde no se evidencia la presencia de grietas ni agujeros. En las películas se observan cambios morfológicos con el incremento de la temperatura del sustrato: a bajas temperaturas se observan granos nanométricos conformados por *subgranos* con morfologías cuasi-esféricas, mientras que para mayores temperaturas se observan morfologías tipo placas. Los estudios de los perfiles de área en AFM estiman una rugosidad cuadrática media en el rango (30 – 58) nm. Las micrografías tipo LAFM, junto con el análisis de DRX, confirman la homogeneidad composicional de las películas. Los análisis EDS y DRX sugieren la presencia de alguna fase oxigenada de la familia Sn-S. La razón composicional S/Sn varió en el rango (0.66 – 0.83), con el aumento de la temperatura disminuye la concentración de azufre en la película. Los tamaños de grano estimados por AFM resultaron similares a los obtenidos por SEM (~ 120 – 650) nm. El tamaño de grano aumentó hasta un 400% con el incremento de la temperatura del sustrato. Se tuvieron velocidades de crecimiento en el rango (7 – 362) nm.
- Los estudios ópticos revelaron un coeficiente de absorción $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Mediante el cálculo de α , se obtuvieron los valores del *band gap* directo, encontrándose estos en el rango de (1.3 – 1.7) eV. Estos estudios también revelan la presencia de una fase secundaria con un valor de *band gap* coincidente con el del Sn₂S₃. Adicionalmente, se encontró una relación directa entre el tamaño de grano y el *band gap*.
- Se obtuvo un poder foto-conductivo de hasta el 50 % para las películas sintetizadas bajo ambas presiones, a bajas temperaturas. Los estudios del poder termoeléctrico revelan una conductividad tipo p para todas las películas de SnS sintetizadas por CSP, con la excepción de la muestra sintetizada para los mayores valores de presión y temperatura. Los valores del coeficiente de

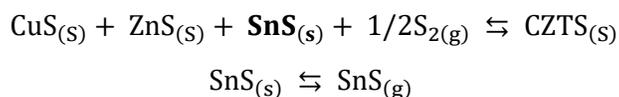
Seebeck para las muestras variaron en el rango (-0.01 – 0.85) mV/K. La resistividad eléctrica mostró grandes variaciones con la temperatura y presión de depósito, reportándose los valores en el rango de ($10^6 - 10^1$) Ω cm.

- Controlando los parámetros de crecimiento *in situ* se puede diseñar el tipo de conductividad eléctrica en las películas delgadas de SnS. Dado que la temperatura de síntesis y la solución precursora son las mismas para la síntesis de las películas SnS tipo n y p, es posible la síntesis secuencial de las capas n y p para la fabricación de las homouniones de SnS.
- Utilizando la técnica de CSVT es posible el depósito de estratos (capas) policristalinas altamente texturizadas de SnS. Las películas muestran uniformidad, un carácter libre de poros (*pin-holes*) así como una fuerte adherencia al sustrato.
- Los análisis de DRX y Raman muestran que las capas corresponden predominantemente a una estructura cristalina tipo: Pbnm-OR (g.e: 62) sin la presencia de fases secundarias. En los análisis de DRX se observa una dirección de crecimiento preferencial a lo largo de las direcciones [0 1 0] y [1 1 1]. Los análisis de Raman sugieren a 3.3 Pa como una presión de fase transicional.
- Las imágenes SEM y AFM de las películas de SnS depositadas por CSVT muestran un recubrimiento densamente homogéneo sin grietas o agujeros. Los estudios de los perfiles de área en AFM estiman una rugosidad cuadrática media en el rango (227 – 333) nm. Los granos presentan morfologías y bordes bien definidos, corroborando la buena cristalinidad supuesta por los análisis de DRX y Raman. Se observó la presencia de dos morfologías: granos tipo placas situadas en el “fondo”, mientras que sobre ellas se encuentran situados granos tipo barras rectangulares. Estas morfologías tipo placas y barras se correlacionan con las DPO obtenidas en los análisis de DRX. De los estudios de SEM se sugieren mecanismos de crecimiento mediante estratificaciones apiladas de los micro-granos de SnS. Las micrografías tipo LABE sugieren la existencia de una homogeneidad composicional independientemente de la morfología de las partículas. Los análisis de EDS revelan que la razón composición (S/Sn) se encuentra cercana a la estequiométrica (S/Sn = 0.89 – 0.95). Los tamaños de grano estimados por AFM resultaron similares a los obtenidos por SEM (~ 3.59 – 4.88) μ m. La velocidad de crecimiento obtenidas están en el rango (56 – 98) nm.
- Los estudios ópticos revelaron un coeficiente de absorción $\alpha > 10^4$ cm^{-1} . Mediante el cálculo de α , se obtuvieron los valores del *band gap* directo, encontrándose estos en el rango de (1.68 – 1.76) eV.
- Las películas de SnS depositadas por CSVT no muestran un carácter fotoconductor. El poder termoeléctrico indica una conductividad tipo p para todas las películas. El coeficiente Seebeck para todas las muestras se encuentra en el rango (0.57 – 0.75) mV/K. Se encontró una relación directa entre el *band gap* y el poder termoeléctrico.

- El análisis de todos estos resultados sugieren a 3.3 Pa como una presión de transición morfológica. La resistividad eléctrica varía en el rango de $(10^4 - 10^5) \Omega \text{ cm}$ con la variación de la presión en la cámara de depósito. Por tanto, la presión de la cámara de vacío juega un papel fundamental en el tamaño de partícula (grano), estructura cristalina, composición, velocidad de depósito, dirección de orientación preferencial, band gap y conductividad de las películas.

Finalmente, cabe resaltar que en la identificación de las fases secundarias en el equilibrio químico de la kesterita (CZTS), este compuesto coexiste con dos especies en su estado gaseoso.

La kesterita se puede formar cuando se encuentran el azufre (S) y **sulfuro de estaño (SnS)** presentes en fases gaseosas, en conjunto con sulfuro de cobre (Cu_{2-x}S) y sulfuro de zinc (ZnS) en su fase sólida. Sin embargo, en la ausencia del S y del SnS en su fase gaseosa, el CZTS tiende a descomponerse en Cu_{2-x}S y ZnS [45]. Basado en la evidencia experimental de lo anteriormente mencionado, se propone la siguiente reacción de equilibrio en dos pasos:



Adicionalmente, para las temperaturas típicas de recocido (tratamiento térmico) de la kesterita, el azufre resulta encontrarse en su fase gaseosa, y por tanto se debe suplir la cámara de tratamiento con un exceso de S, para para mantener la reacción del lado del producto. Por otro lado, los sulfuros de cobre (Cu_{2-x}S) y zinc (ZnS), no resultan ser especies volátiles para dichas temperaturas, pero si el sulfuro de estaño (SnS). Debido a los equilibrios químicos, pequeñas cantidades de SnS existen en cualquier momento del tratamiento, y estas tienen la oportunidad de evaporarse.

Esta es la razón fundamental de porque el SnS debe también encontrarse presente en la atmosfera de los tratamientos térmicos del CZTS.

Por tanto, este trabajo trata de dar un entendimiento más amplio respecto al comportamiento de las propiedades físicas y químicas del compuesto SnS, en donde este a su vez, permite como consecuencia entender las propiedades del CZTS tras sus tratamientos térmicos.