



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DESARROLLO DEL MATERIAL CUATERNARIO  $Cu_xZnFeS_y$   
PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS SOLARES”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

**ABRAHAM MÉNDEZ RESÉNDIZ**

DIRIGIDA POR

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**

CO-DIRIGIDA POR

**Dr. SERGIO ALFONSO PÉREZ GARCÍA**

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2015



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DESARROLLO DEL MATERIAL CUATERNARIO  $Cu_xZnFeS_y$   
PARA APLICACIONES EN DISPOSITIVOS SOLARES”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

**ABRAHAM MÉNDEZ RESÉNDIZ**

DIRIGIDA POR

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**

CO-DIRIGIDA POR

**Dr. SERGIO ALFONSO PÉREZ GARCÍA**

SINODALES:

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**

DIRECTOR

**Dr. SERGIO ALFONSO PÉREZ GARCÍA**

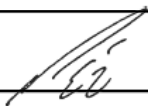
CO-DIRECTOR

**Dra. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ**

SINODAL

**Dr. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES**

SINODAL

\_\_\_\_\_  
  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
RESUMEN	
<b>1. ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
1.1. Celdas solares	2
1.2. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	4
1.3. FeS y $\text{FeS}_2$	5
1.4. Deposición física en vacío	6
1.5. Semiconductores	7
1.5.1. Teoría de bandas	9
1.5.2. Semiconductividad intrínseca	12
1.5.3. Semiconductividad extrínseca	14
1.5.4. Efecto Hall	16
1.6. Caracterización de películas delgadas	18
1.6.1. Espectroscopía UV-Vis	18
1.6.2. Difracción de rayos X	19
1.6.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	20
1.6.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	21
1.6.5. Espectroscopía Raman	21
1.6.6. Perfilometría	22
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>23</b>
2.1. General	23
2.2. Específicos	23

<b>3. METODOLOGÍA</b>	24
3.1. Materiales	24
3.2. Reactivos y soluciones	24
3.3. Equipo	25
3.4. Limpieza de sustratos	25
3.5. Deposición de películas delgadas en alto vacío	26
3.6. Tratamiento térmico	27
3.7. Caracterización	28
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	29
4.1. Deposición de las películas delgadas en alto vacío	29
4.2. Análisis de rayos X	34
4.3. Análisis de composición EDS	42
4.4. Análisis de XPS	44
4.5. Análisis de morfología por MEB	46
4.6. Análisis de las propiedades ópticas con espectroscopía UV-Vis	51
4.7. Análisis de las propiedades eléctricas a partir del efecto Hall	55
<b>5. CONCLUSIONES</b>	57
<b>6. REFERENCIAS</b>	59
<b>7. ANEXOS</b>	63

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Datos de regresión lineal para el FeS.	29
2	Datos de regresión lineal para el ZnS.	30
3	Condiciones utilizadas para las diferentes muestras.	33
4	Principales picos obtenidos de los difractogramas y los picos característicos de la kesterita.	40
5	Tamaño de grano calculado a partir de la ecuación de Scherrer.	42
6	Energías de enlace reportadas para los elementos de interés obtenidas con una fuente de Al K $\alpha$ (Wagner et. Al, 1979) y las energías de enlace obtenidas para las muestras 10 y 11 utilizando la misma fuente.	45
7	Composición atómica porcentual obtenida a partir del análisis de XPS.	45
8	Espesores de las diferentes muestras obtenidos a partir de los análisis de SEM y perfilometría.	49
9	Resultados de la medición de los anchos de banda prohibida para diferentes muestras.	54
10	Resultados del análisis de efecto Hall.	55

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Demanda de energía a nivel mundial (gris), energía existente (cubos grandes) y energía utilizable (cubos pequeños). Estos últimos incluyen las restricciones estructurales y ecológicas, así como limitaciones en cuanto a eficiencia de las técnicas disponibles. La energía solar por si sola podría ser suficiente para cubrir la demanda a nivel mundial.	2
2	Presiones vapor al equilibrio de materiales seleccionados. Las diagonales indican los puntos de fusión.	7
3	Diferentes configuraciones de fuentes de evaporación térmica por resistencias.	8
4	Ultima banda de energía ocupada (banda de valencia) y la brecha de energía ( $E_g$ ) entre la primera banda de energía desocupada (banda de conducción).	10
5	Grado de ocupación de las bandas en (a) semiconductores, (b) aislantes y (c) metales a temperaturas cercanas a 0 K. Los estados electrónicos permitidos en las zonas sombreadas se encuentran ocupados por electrones y los estados de energía a energías elevadas se encuentran vacíos.	11
6	Para un semiconductor, ocupación de los estados electrónicos (a) antes y (b) después de la excitación desde la banda de valencia a la banda de conducción, en los que se genera un electrón libre y un hueco.	12
7	Modelo de los enlaces electrónicos en la conducción eléctrica del Si intrínseco: (a) antes de la excitación. (b) y (c) después de la excitación (movimiento de huecos y electrones en respuesta a un campo eléctrico).	13
8	Modelo de semiconductividad extrínseca tipo n, (a) un átomo de fósforo, sustituye un átomo de Si. (b) Excitación para formar un	

	electrón libre. (c) Movimiento del electrón libre en respuesta a un campo eléctrico.	15
9	Modelo de semiconducción extrínseco tipo p, (a) un átomo de impureza de boro sustituye un átomo de silicio. (b) El movimiento de este hueco en respuesta un campo eléctrico.	16
10	Demostración esquemática del efecto Hall. Portadores de carga positivos y/o negativos que son parte la corriente $I_x$ son desviados por el campo magnético $B_z$ y dan lugar al voltaje Hall, $V_H$ .	17
11	Difracción de rayos X debido a los planos de los átomos (A-A' y B-B').	20
12	Gráfica de espesor de FeS en función del tiempo y su respectiva regresión lineal.	30
13	Gráfica de espesor de ZnS en función del tiempo.	31
14	Difractogramas de rayos X obtenidos de los polvos utilizados (línea negra). Las líneas rojas verticales indican los picos reportados en el patrón con que se identificaron los diferentes precursores.	35
15	Difractogramas de rayos X obtenidos de las películas de delgadas de CuS, ZnS y FeS (línea negra). Las líneas rojas verticales indican los picos reportados en el patrón con que se identificaron los diferentes precursores.	36
16	Difractogramas de las muestras después del tratamiento térmico en vacío a 550°C.	38
17	Difractograma de las muestras obtenidas después del tratamiento térmico en atmosfera de azufre a 550°C.	39
18	Difractograma de las muestras después del tratamiento térmico en atmosfera de azufre a 580°C.	40
19	Grafica de los resultados de EDS, mostrando los porcentajes de Fe, Zn, Cu y S de cada muestra, las líneas corresponden a los	

	porcentajes deseados de azufre (línea negra), de cobre (línea roja), de hierro y de zinc (línea azul).	43
20	Análisis por MEB de la muestra 8, imágenes superficial (izquierda) y transversal (derecha).	47
21	Análisis por MEB de la muestra a) 10 b) 11, en ambas se muestran las imágenes superficial (izquierda) y transversal (derecha).	48
22	Análisis por MEB de la muestra a) 5, b) 6, c) 7 y d) 8, en cada una se muestran las imágenes superficial (izquierda) y transversal (derecha).	50
23	Gráfica de los espesores obtenidos para cada muestra a partir de MEB y perfilometría.	51
24	Gráfica de los resultados de la prueba de transmitancia de las diferentes muestras.	52
25	Gráfica de los resultados de la prueba de absorbancia de las diferentes muestras.	53
26	Gráfica de Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para la muestra 10, la línea recta representa la extrapolación del rango lineal para obtener el valor de $E_g$ .	54



## RESUMEN

El compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ha emergido como una de las alternativas más viables y prometedoras en cuanto a materiales con aplicación en celdas solares debido a sus propiedades ópticas y eléctricas; se han reportado varias formas diferentes de obtener este compuesto, siendo una de ellas aquella en la que se utilizan sulfuros como precursores ( $\text{CuS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SnS}$ ). De manera análoga, el sulfuro de hierro ha llamado la atención de los investigadores en el campo de las celdas solares, ya que es un material semiconductor muy abundante y no tóxico con propiedades que podrían tener una gran aplicación en los dispositivos fotovoltaicos. En el presente trabajo se obtuvieron películas delgadas de un compuesto cuaternario similar al  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  sustituyendo el Sn por el Fe, utilizando la técnica de evaporación en alto vacío. Se variaron las condiciones de intensidad de corriente y tiempo de depósito, con un posterior tratamiento térmico en atmósfera de azufre (sulfurizado) para obtener la estequiometría  $\text{Cu}_2\text{FeZnS}_4$ , las películas obtenidas fueron caracterizadas para determinar sus propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas, su estructura cristalina y composición. Para ello se empleó, microscopía electrónica de barrido; espectroscopía ultravioleta-visible, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, difracción de rayos X, análisis de composición por EDS y se llevó a cabo un experimento de efecto Hall para determinar el tipo de semiconductor (p o n), la concentración de portadores de carga y la resistividad del material. A partir de estos análisis se determinó que se logró obtener el material  $\text{Cu}_2\text{FeZnS}_4$ , con una estructura tipo kesterita con composición homogénea en la película, semiconductor tipo n, coeficiente de absorción mayor a  $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ , concentración de portadores  $\sim 10^{20}$  y ancho de banda prohibida entre 2.2-2.7 eV, con lo que se puede ver la factibilidad de que el material sea utilizado como capa absorbente en celdas solares.

## 1. ANTECEDENTES

Los combustibles fósiles como carbón, petróleo y gas han sido los medios primarios para la generación de energía por varios siglos. Sin embargo, debido al calentamiento global derivado de la quema de combustibles fósiles, el aumento de la demanda energética debido al incremento en los estándares de vida y la tensión geopolítica acerca de las reservas petroleras y energía nuclear, nos enfrenta, en la actualidad, a una amenaza para el bienestar del planeta que no se veía desde la última era de hielo.

El gran interés en fuentes de energía renovables y el incremento significativo en el costo de combustibles fósiles ha propiciado que los países busquen fuentes de energía y tecnologías con menores costos, como celdas solares, turbinas eólicas, turbinas hidráulicas, biocombustibles, generadores geotérmicos y reactores nucleares, para lograr generar electricidad a menores costos y de forma más limpia.

Este tipo de energías están disponibles universalmente y pueden ayudar a disminuir el calentamiento global reduciendo la huella de carbono. De igual forma la energía basada en la conversión fotovoltaica de la luz solar en electricidad a partir de una serie de semiconductores altamente disponibles, parece ser probablemente la más limpia, más ubicua, y potencialmente la alternativa más confiable (Fraas, 2010; Jha, 2010; Abou-Ras, 2011; Ankur, 2011; Dittrich, 2011; Flammersberg, 2010; Kitai, 2011).

En la figura 1 se puede observar la demanda de energía en el mundo y la energía potencialmente utilizable a partir de varias energías renovables, siendo la energía solar una gran alternativa, por lo cual las celdas solares parecen ser una de las técnicas más prometedoras, ya que combinan una serie de ventajas. Estas pueden ser utilizadas casi en cualquier dimensión, desde una celda pequeña en las calculadoras hasta plantas de energía solar en el rango de GW (Flammersberger, 2010).

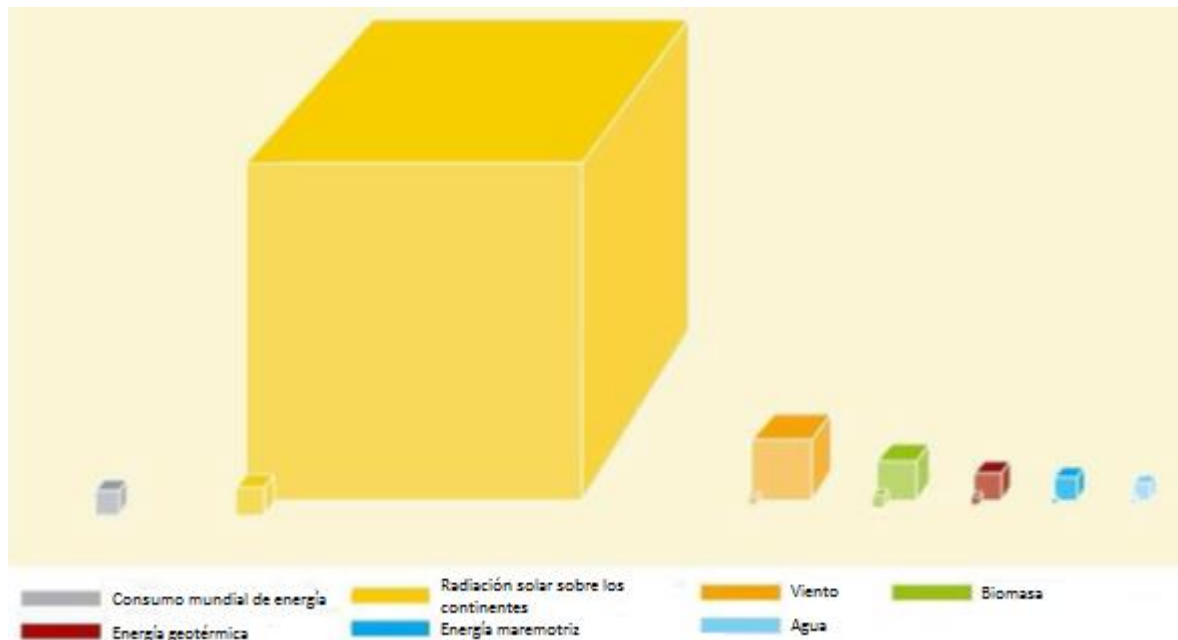


Figura 1. Demanda de energía a nivel mundial (gris), energía existente (cubos grandes) y energía utilizable (cubos pequeños). Estos últimos incluyen las restricciones estructurales y ecológicas, así como limitaciones en cuanto a eficiencia de las técnicas disponibles. La energía solar por si sola podría ser suficiente para cubrir la demanda a nivel mundial (Flammersberger, 2010).

Esto hace de las celdas solares una fuente autónoma de energía. Además, es una tecnología que es silenciosa, no genera ningún tipo de emisión y no tiene partes móviles, lo que la convierte en una tecnología de amplio tiempo de vida. Los productores garantizan de 20-25 años, pero en principio mayores tiempos de vida son posibles (Flammersberger, 2010).

### 1.1. Celdas solares

Desde 1839, Edmond Becquerel descubrió que dos placas diferentes de latón inmersas en un líquido producían una corriente continua cuando se les hacía incidir luz solar (Fraas y Partain, 2010). Ahora se cree que en realidad produjo una celda solar de película delgada de cobre-óxido cuproso. En 1954, en los laboratorios Bell Chapin et al., descubrieron y demostraron una celda solar de silicio monocristalino con un porcentaje de eficiencia del 6%. Mientras las celdas solares basadas en

silicio aún dominan el mercado actualmente, otros tipos de celdas solares han entrado en el mercado (Las celdas solares son conocidas también como celdas fotovoltaicas, (PV) del inglés photovoltaic cells). Estos nuevos tipos de celdas han propiciado la diversificación en aplicaciones potenciales y también han ofrecido formas alternativas para la producción de electricidad a bajo costo.

La tecnología de celdas solares de película delgada se originó en la década de los 60's con el  $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$  (Fraas y Partain, 2010), la cual fue la primera celda solar de película delgada (flexible) en alcanzar un 10% de eficiencia en 1981 (Fraas y Partain, 2010). Aún cuando las celdas solares basadas en silicio son las más conocidas y utilizadas comercialmente, el área de películas delgadas que no están basadas en silicio es la más grande y estudiada. Las películas delgadas inorgánicas fotovoltaicas son un tema de investigación muy antiguo con más de 30 años y decenas de miles de artículos publicados. Al mismo tiempo este tema es un campo de estudio emergente debido al progreso tecnológico y al tremendo crecimiento de la industria fotovoltaica en los años recientes. Las películas fotovoltaicas pretenden lograr las mayores eficiencias de conversión a la par de los costos más bajos posibles. Por esta razón, un entendimiento profundo de los materiales fotovoltaicos y su aplicación en celdas solares es un pre-requisito para lograr mayores progresos en este campo. Con el fin de entender y tener un mejor control sobre el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos en años recientes, una gran, y siempre en crecimiento, variedad de técnicas de análisis provenientes de diversas áreas de la física, química y ciencia de materiales han sido aplicadas con el fin de ampliar las bases del conocimiento acerca de las películas delgadas (Abou-Ras y col., 2011).

Varios tipos de semiconductores como el  $\text{CdTe}$ ,  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) y  $\text{TiO}_2$ , etc., han sido estudiados extensivamente para su uso en la aplicación de celdas solares de película delgada. Sin embargo, debido a la toxicidad del Cd y la limitada disponibilidad del In y del Ga, los materiales fotovoltaicos no tóxicos y abundantes en la naturaleza son de gran interés. El semiconductor cuaternario  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

(CFTS) es uno de los materiales fotovoltaicos más prometedores como una alternativa de capa absorbidora en el desarrollo de celdas solares amigables con el medio ambiente y de bajo costo debido a su estructura cristalina análoga al CIGS (Meng y col., 2015).

## 1.2. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

El exitoso desarrollo de materiales semiconductores de tipo calcopirita como el  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS), los ha llevado a su comercialización por un número cada vez mayor de compañías. Las propiedades optoelectrónicas han reportado eficiencias cercanas a 20% en una sola celda y mayores del 10% en nivel de panel. Buscando alternativas que no contienen In, y como candidato para reemplazar al compuesto CIGS como película absorbente en las celdas solares debido a sus propiedades físicas similares y también de fabricación, se ha estudiado el material  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) que presenta una estructura muy similar y un ancho de banda prohibida de 1.4-1.5 eV, además de que solamente contiene materiales no tóxicos y abundantes. (Schubert y col., 2011; González y col., 2014). Se ha demostrado, experimental y teóricamente que el CZTS presenta dos estructuras cristalinas estables particulares a temperatura ambiente, la kesterita y la estanita (Oliveira y col., 2012). Las técnicas utilizadas para la obtención del compuesto han sido variadas, dividiéndose en métodos al vacío y métodos sin vacío. Dentro de los métodos con vacío se encuentran la evaporación térmica y por haz de electrones, co-evaporación utilizando sulfuros como precursores y erosión catódica (sputtering) en diferentes configuraciones. Los métodos sin vacío que se han realizado comprenden electrodeposición, deposición por baño químico y spray pirolisis. En ambos casos se utiliza normalmente un tratamiento de sulfurización a temperaturas oscilando de 500°C a 600°C de acuerdo a los datos reportados (Fernandes y col., 2013; Touati y col., 2013).

### 1.3. FeS y FeS<sub>2</sub>

Los sulfuros de hierro representan una parte importante de la familia de los calcogenuros que se han estudiado ampliamente debido a sus importantes propiedades fotovoltaicas y optoelectrónicas. El sistema de sulfuro de hierro (Fe-S) posee un complicado diagrama de fases. De entre estas diferentes fases, el FeS ha sido la última en estudiarse ya que la fase pirita (FeS<sub>2</sub>) ha atraído un gran interés para su investigación (Muhammad y col., 2015). La pirita es un material absorbente alternativo para celdas solares debido a su alto coeficiente de absorción  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  para longitudes de onda  $\leq 700 \text{ nm}$  y un ancho de banda prohibida de 0.95 eV, valor deseable ya que se encuentra en el rango necesario para aprovechar la energía del espectro solar, además de ser de bajo costo. Su coeficiente de absorción es dos órdenes de magnitud mayor que el del Silicio. También presenta la característica de que solamente una capa delgada (menor de 100 nm de espesor) es requerida en la fabricación de celdas de este material. La pirrotita (FeS) ha atraído la atención considerablemente desde la década de 1950 debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas y sus transiciones de fase (Hu y col., 2008). El FeS en particular, presenta diferentes propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas dependiendo de la temperatura y la presión. A temperatura ambiente el FeS es un semiconductor con un valor muy pequeño de ancho de banda prohibida de 0.04 eV cuando se encuentra en masa. Además su gran abundancia y carácter no tóxico son también razones que influyen para tener un gran interés en el FeS. Este material puede ser utilizado como parte absorbente en celdas solares debido a su alto coeficiente de absorción y su bajo valor de ancho de banda prohibida (Maji y col., 2012). En uno de los trabajos más recientes reportados, donde el FeS se trabajó como película delgada, se obtuvo un valor de ancho de banda prohibida de 1.87 eV, el cuál es un valor esperado para las celdas solares (Muhammad y col., 2015).

#### 1.4. Deposición física en vacío

A pesar de ser una de las técnicas más antiguas para la deposición de películas delgadas, la evaporación térmica es aún muy utilizada en el laboratorio y en la industria para la deposición de metales y aleaciones (Seshan, 2002). La deposición física en vacío (PVD por sus siglas en inglés) es una de las técnicas de este tipo con mayor uso en la actualidad. Este es un proceso en el cual los átomos o moléculas provenientes de una evaporación térmica alcanzan el sustrato sin ninguna colisión con moléculas de gas residual en la cámara de deposición. Este tipo de deposición requiere un vacío relativamente bueno. La deposición en vacío requiere normalmente de vacíos con una presión más baja de  $10^{-4}$  Torr para asegurar un extenso recorrido libre entre colisiones. En la figura 2 se muestran las presiones vapor de una serie de materiales como función de la temperatura, se puede observar que las pendientes de las curvas de presión vapor son extremadamente dependientes de la temperatura. Las presiones vapor de diferentes materiales a una misma temperatura pueden diferir en varios ordenes de magnitud. Para la deposición en vacío una tasa de deposición razonable puede obtenerse solo si la evaporación es considerablemente alta, una presión vapor de  $10^{-2}$  Torr es típicamente considerada como un valor aceptable.

En la mayoría de las deposiciones en vacío una cierta cantidad de material (carga) es calentado. El calentamiento por resistencias es la técnica más común para evaporar materiales a temperaturas menores a  $1,500^{\circ}\text{C}$ , mientras que los haces de electrones enfocados se usan comúnmente para temperaturas arriba de  $1,500^{\circ}\text{C}$ . La forma más común para calentar los materiales que se evaporan debajo de  $1,500^{\circ}\text{C}$  es por contacto con una superficie caliente la cual alcanza altas temperaturas al hacer pasar una corriente eléctrica a través de un material. Los materiales más comúnmente utilizados como resistencias son W, Ta, Mo, C y el cerámico conductor BN/TiB<sub>2</sub>.

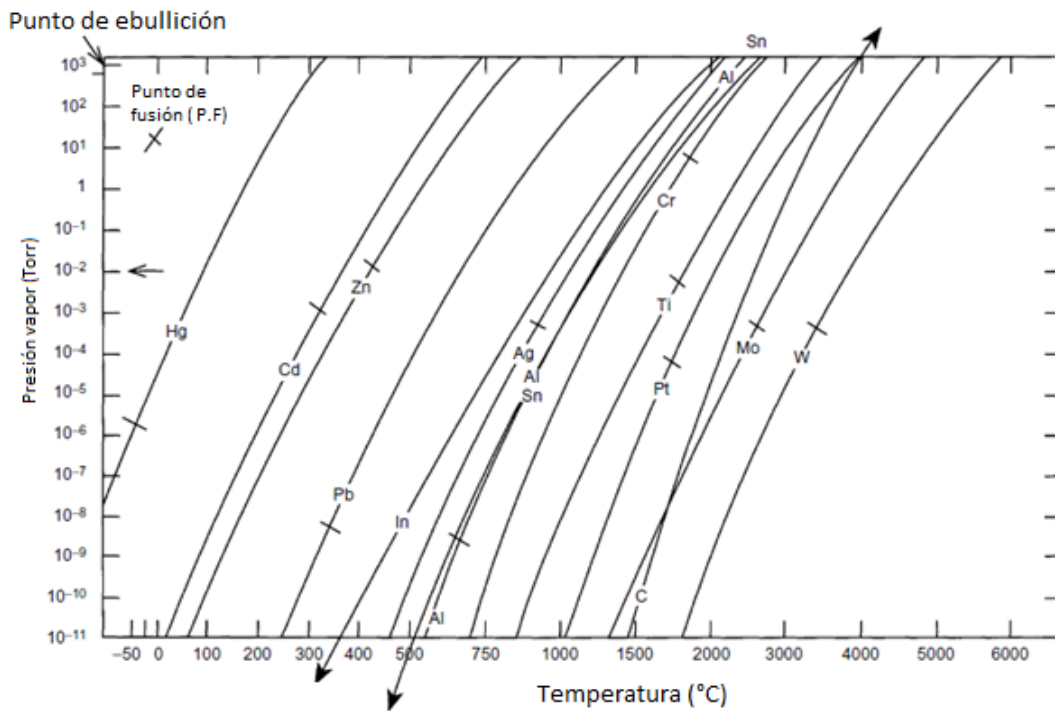


Figura 2. Presiones vapor al equilibrio de materiales seleccionados. Las diagonales indican los puntos de fusión (Mattox, 2010).

La forma de la superficie que se calienta puede tener diferentes configuraciones, puede ser un cable enrollado, una chalupa, canasta, etc., como ilustra en la figura 3 (Mattox, 2010).

### 1.5. Semiconductores

Los semiconductores son materiales que presentan propiedades eléctricas intermedias entre los conductores eléctricos (metales y aleaciones metálicas) y aislantes (cerámicos y polímeros). Por otra parte, las características eléctricas de estos materiales son extremadamente sensibles a la presencia de impurezas en concentraciones diminutas, además de verse modificadas también por el efecto de la temperatura, un campo eléctrico o magnético o la incidencia de algún tipo de radiación (Callister y Rethwisch, 2010).



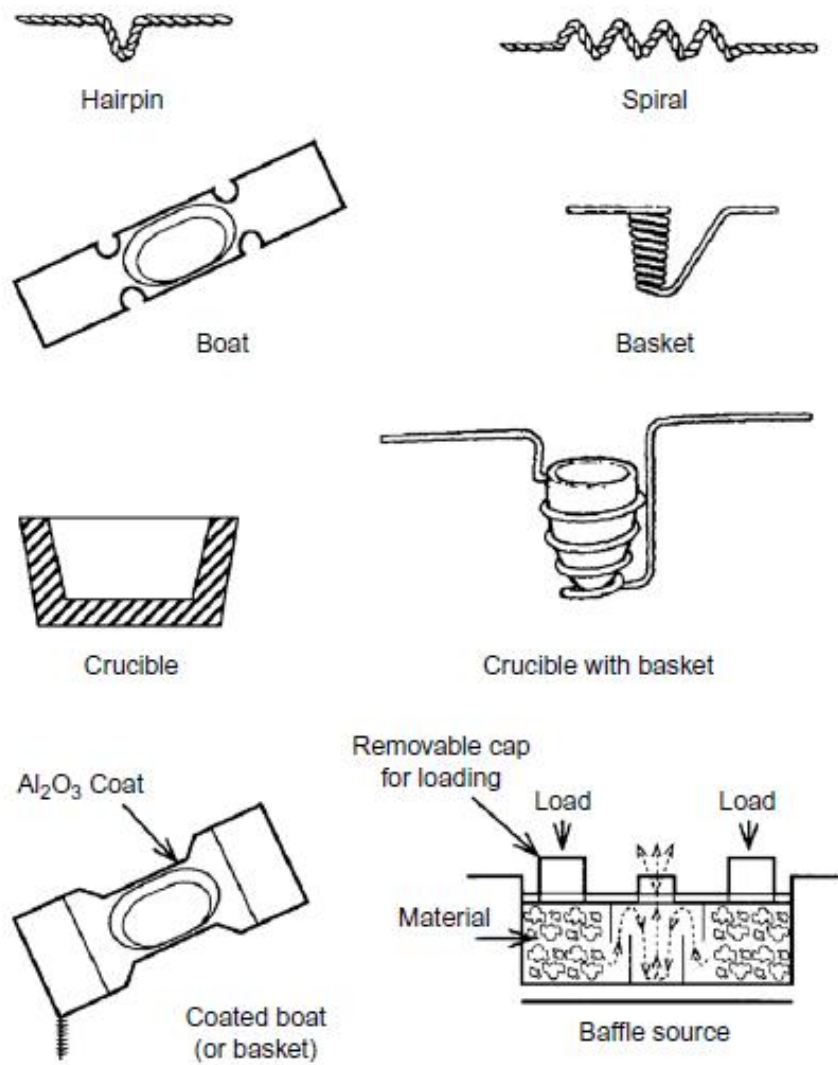


Figura 3. Diferentes configuraciones de fuentes de evaporación térmica por resistencias (Mattox, 2010).

Se puede lograr un entendimiento fundamental del comportamiento de los electrones en los sólidos cristalinos utilizando la teoría de bandas de los sólidos. Esta teoría explica una serie de atributos fundamentales de los electrones como:

- I. Concentración de portadores de carga en semiconductores
- II. Conductividad eléctrica en metales y semiconductores
- III. Propiedades ópticas como absorción y fotoluminiscencia

#### IV. Propiedades asociadas con uniones y superficies de semiconductores y metales.

##### 1.5.1. Teoría de bandas

Existen diferentes formas de explicar la existencia de bandas de energía en los sólidos cristalinos. La forma más simple es considerar un solo átomo que posee una serie de niveles discretos de energía para sus electrones; los electrones ocupan estados cuánticos con números cuánticos  $n$ ,  $l$ ,  $m$  y  $s$  denotando el nivel de energía, orbital y el espín de los electrones. Ahora si un número  $N$  de átomos idénticos se colocan juntos en un espacio muy cercano como en un cristal, entonces existe cierto grado de traslape entre los orbitales electrónicos externos. Esto significa que existe la probabilidad de que cualquier par de esos electrones externos de átomos adyacentes pueden intercambiar lugares. Aún así, el principio de exclusión de Pauli requiere que cada electrón ocupe un estado de energía único. Satisfacer el principio de exclusión de Pauli se convierte en tema de interés ya que los electrones que intercambian lugares, efectivamente ocupan nuevos estados de energía, los cuales están espacialmente extendidos. Los dos electrones aparentemente ocupan el mismo estado de energía espacialmente extendido.

El principio de exclusión de Pauli solo se puede satisfacer si esos electrones ocupan una serie de distintos estados de energía espacialmente extendidos. Esto genera una serie de niveles de energía ligeramente diferentes para los electrones que se originaron todos del mismo orbital atómico. Se dice que el orbital atómico se separa en una banda de energía que contiene una serie de estados electrónicos que poseen una serie de niveles de energía separados estrechamente. Esto genera una serie de bandas de energía en el cristal. Los electrones en los orbitales atómicos internos permanecerán virtualmente inalterados ya que no existe traslape de estos electrones en el cristal.

De esta teoría se desprende que las bandas de energía representan los valores permitidos de energía ( $E$ ) y estas se encuentran separadas por brechas de energía ( $E_g$ ) que representan valores prohibidos de  $E$  (figura 4).

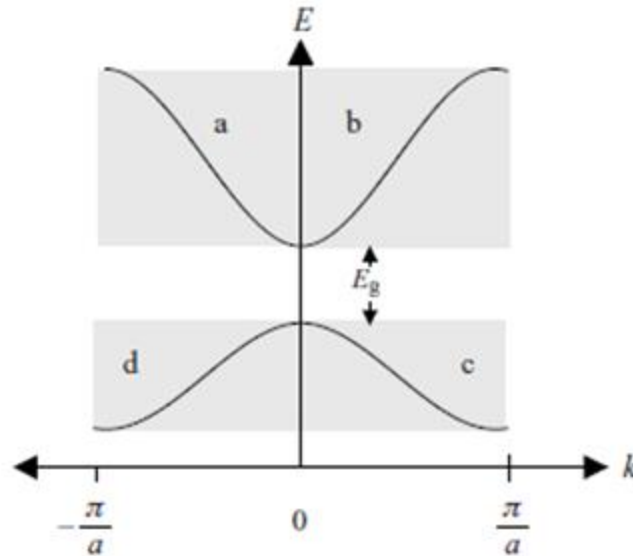


Figura 4. Última banda de energía ocupada (banda de valencia) y la brecha de energía ( $E_g$ ) entre la primera banda de energía desocupada (banda de conducción) (Kitai, 2011).

El número de estados electrónicos en una banda ( $n$ ) se puede determinar utilizando la fórmula

$$n = 2N$$

Donde  $N$  se define como el número de celdas unitarias en un cristal.

La existencia de  $2N$  estados electrónicos en una banda no determina el número real de electrones en la banda. A bajas temperaturas los electrones ocuparán los niveles de energía más bajos permitidos.

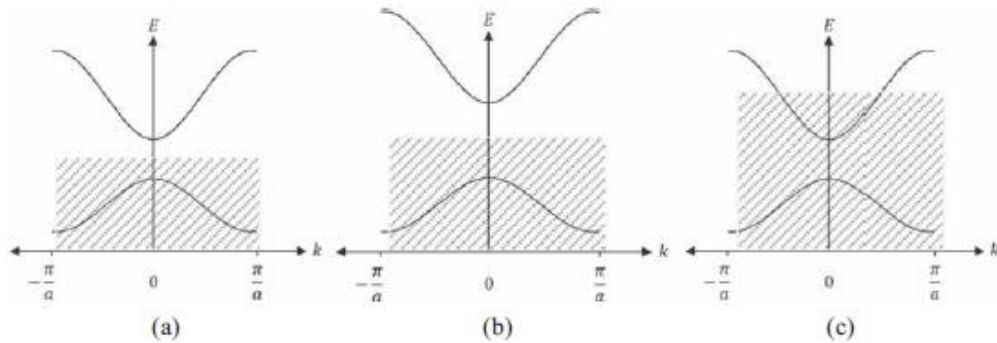


Figura 5. Grado de ocupación de las bandas en (a) semiconductores, (b) aislantes y (c) metales a temperaturas cercanas a 0 K. Los estados electrónicos permitidos en las zonas sombreadas se encuentran ocupados por electrones y los estados de energía a energías elevadas se encuentran vacíos (Kitai, 2011).

Los materiales presentan diferentes configuraciones en las bandas electrónicas dependiendo de su naturaleza, es decir, si se consideran conductores, semiconductores o aislantes como se puede observar en la figura 5. En los semiconductores la última banda ocupada se encuentra separada de la primera banda desocupada por un  $E_g$  que se encuentra típicamente en un rango que va desde menos de 1 eV a valores entre 3 y 4 eV; los electrones pueden ser promovidos a través de la brecha de energía  $E_g$  por energía térmica u óptica, provocando que la conducción eléctrica se lleve a cabo. Para aislantes el  $E_g$  se encuentra desde 4 eV hasta más de 6 eV. En los metales el  $E_g$  casi no tiene influencia en las propiedades eléctricas, la alta conductividad de electrones se da debido a la existencia de estados vacíos en la última banda ocupada y los electrones pueden ser promovidos muy fácilmente a estados de energía más altos dentro de la banda (Kitai, 2011).

La conductividad eléctrica de los materiales semiconductores es no tan alta como la de los metales, sin embargo, estos poseen algunas características eléctricas únicas que los vuelven especialmente útiles. Las propiedades eléctricas de estos materiales son extremadamente sensibles a la presencia aún de pequeñas cantidades de impurezas. Los semiconductores intrínsecos son aquellos en los

cuales el comportamiento eléctrico se basa la estructura electrónica inherente en el material puro. Cuando las características eléctricas están controladas por átomos de impurezas, se dice que el semiconductor es extrínseco (Callister y Rethwisch, 2010).

### 1.5.2. Semiconductividad intrínseca

Los semiconductores intrínsecos se caracterizan por su estructura de bandas con una banda de valencia completamente llena separada de la banda de conducción por un ancho de banda prohibido relativamente estrecho, generalmente menor a 2 eV. Dos elementos semiconductores son el Si y el Ge con ancho de banda prohibida de 1.1 y 0.7 eV respectivamente. En los semiconductores intrínsecos por cada electrón excitado hacia la banda de conducción se deja atrás un electrón faltante en uno de los enlaces covalentes, o en la estructura de la banda, un estado de electrón vacante en la banda de valencia, como se puede observar en la figura 6.

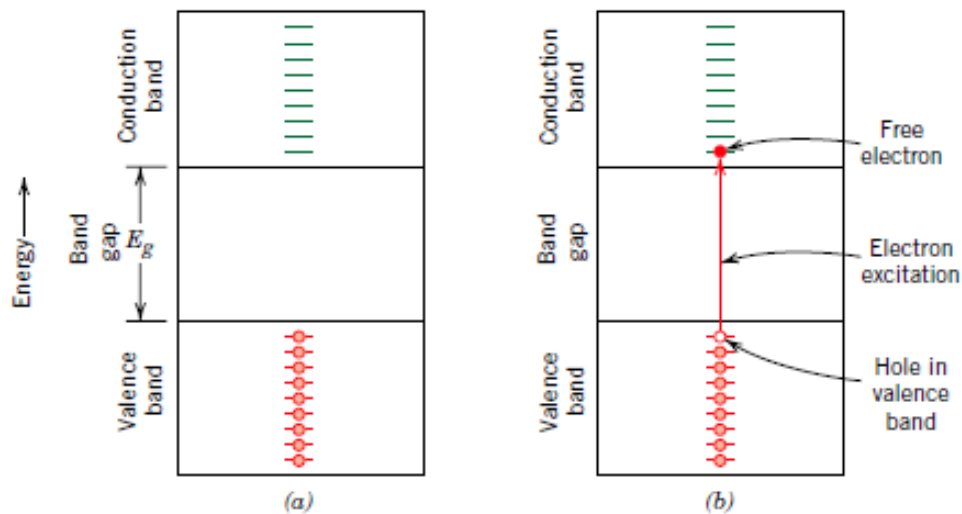


Figura 6. Para un semiconductor, ocupación de los estados electrónicos (a) antes y (b) después de la excitación desde la banda de valencia a la banda de conducción, en los que se genera un electrón libre y un hueco (Callister y Rethwisch, 2010).

En esta figura se observa cómo se encuentran los electrones en la banda de valencia en un semiconductor y posteriormente, al verse excitado uno de los electrones logra pasar a la banda de conducción, donde ahora se considera como un electrón libre y a su vez, en su lugar se genera el llamado hueco.

Bajo la influencia de un campo eléctrico, la posición del electrón faltante dentro de la red cristalina se puede representar con movilidad debido al movimiento de otros electrones de valencia que repetidamente completan el enlace incompleto (figura 7). En este proceso se trata al electrón faltante como una partícula con carga positiva llamada hueco (hole). Este hueco se considera con una carga igual a la del electrón pero con signo opuesto ( $+1.6 \times 10^{-19}$  C). Entonces en la presencia de un campo eléctrico, los electrones excitados y los huecos se mueven en direcciones opuestas. Además, en los semiconductores tanto electrones como huecos son dispersados por las imperfecciones de las redes cristalinas.

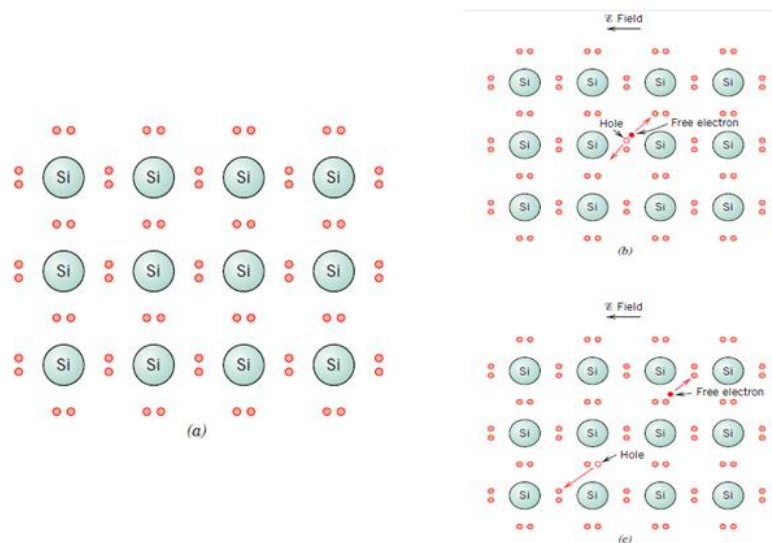


Figura 7. Modelo de los enlaces electrónicos en la conducción eléctrica del Si intrínseco: (a) antes de la excitación. (b) y (c) después de la excitación (movimiento de huecos y electrones en respuesta a un campo eléctrico) (Callister y Rethwisch, 2010).

### 1.5.3. Semiconductividad extrínseca

Virtualmente, todos los semiconductores son extrínsecos, esto es, que su comportamiento eléctrico está determinado por impurezas, las cuales, aún en concentraciones muy bajas, introducen un exceso de electrones o huecos. Por ejemplo, una concentración de impurezas de un átomo en  $10^{12}$  átomos es suficiente para convertir al silicio en extrínseco a temperatura ambiente. Para ilustrar como se logra la semiconductividad extrínseca, se puede considerar nuevamente el silicio. Este posee cuatro átomos, los cuales están enlazados covalentemente con cuatro átomos adyacentes de Si. Entonces si se supone un átomo de valencia V como impureza, solo cuatro de los cinco electrones de esta impureza podrán participar en los enlaces, lo cual generará, un electrón extra sin enlazar atraído débilmente por fuerza electrostáticas, la energía de enlace de este electrón es relativamente pequeña ( $\sim 0.01$  eV) por lo que puede ser fácilmente removido del átomo, lo que lo convierte en electrón libre o conductor.

Debido a esta característica el número de electrones en la banda de conducción excede por mucho los huecos en la banda de valencia; un material de este tipo se dice que es un semiconductor extrínseco tipo n, lo cual se muestra en la figura 8, donde un átomo de impureza como el fósforo sustituye un átomo de Si lo que provoca que se genere un electrón de enlace extra orbitando al átomo de impureza. Un efecto opuesto sucede con la adición de una impureza sustitucional trivalente al silicio o al germanio. Uno de los enlaces covalentes alrededor de ese átomo es deficiente en un electrón, esta deficiencia se puede ver como un hueco que está débilmente enlazado al átomo de impureza. Este hueco puede ser liberado de la impureza debido a la transferencia de un electrón de un enlace adyacente. En esencia el electrón y el hueco intercambian posiciones. Un hueco que se está moviendo, se considera en un estado excitado y participa en el proceso de conducción, de una manera análoga al electrón excitado descrito anteriormente, generando entonces un exceso de cargas positivas y por lo tanto un semiconductor tipo p, este caso se ilustra en la figura 9, donde un átomo de impureza de boro

sustituye a un átomo de silicio, provocando la deficiencia de un electrón de valencia o hueco ya que el boro cuenta con tres electrones de valencia (Callister y Rethwisch, 2010).

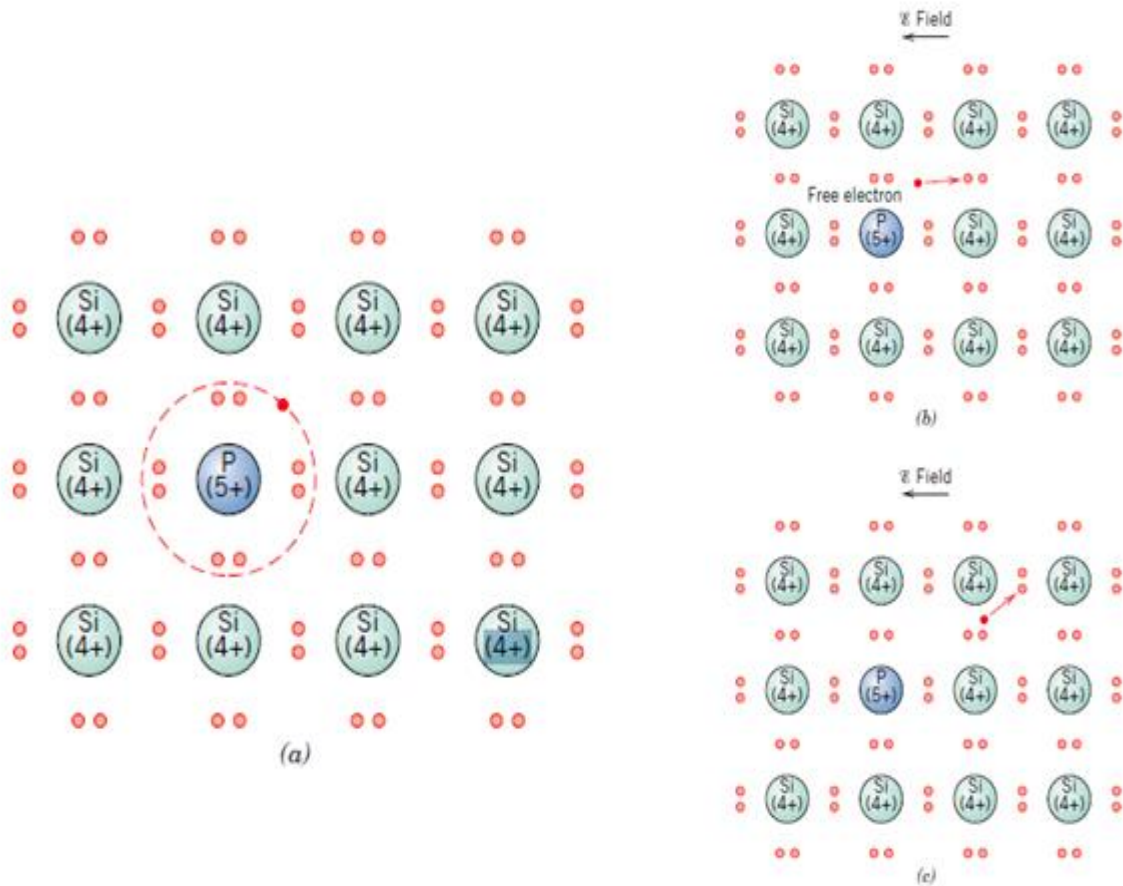


Figura 8. Modelo de semiconductividad extrínseca tipo n, (a) un átomo de fósforo, sustituye un átomo de Si. (b) Excitación para formar un electrón libre. (c) Movimiento del electrón libre en respuesta a un campo eléctrico (Callister y Rethwisch, 2010).



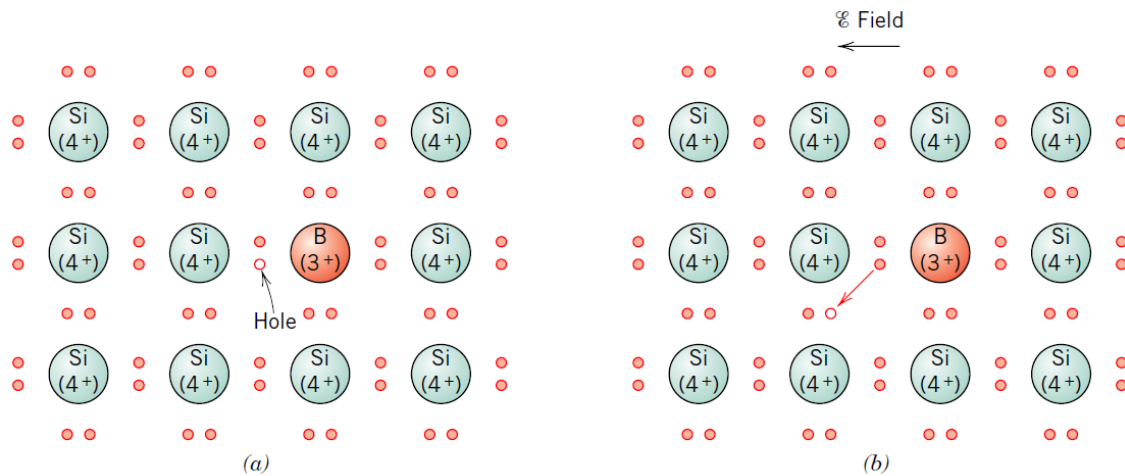


Figura 9. Modelo de semiconducción extrínseco tipo p, (a) un átomo de impureza de boro sustituye un átomo de silicio. (b) El movimiento de este hueco en respuesta un campo eléctrico (Callister y Rethwisch, 2010).

#### 1.5.4. Efecto Hall

Para ciertos materiales, es deseable determinar el tipo de portadores de carga (electrones o huecos), su concentración y su movilidad. Estas determinaciones no son posibles a través de una simple medición de conductividad, se debe de realizar un experimento de efecto Hall. Este efecto es el resultado del fenómeno en el cual un campo magnético aplicado de manera perpendicular al movimiento de partículas cargadas ejerce una fuerza de forma perpendicular al campo magnético y la dirección de movimiento de las partículas. Para demostrar este efecto, se puede considerar una configuración como en la figura 10, un paralelepípedo con una de sus esquinas situadas en el origen de un plano cartesiano. En respuesta a la aplicación de un campo eléctrico externo, los electrones y/o los huecos se mueven en la dirección “x” dando lugar a la generación de la corriente  $I_x$ . Cuando se impone un campo magnético en la dirección positiva de “z” (denotado como  $B_z$ ) la fuerza resultante en los portadores de carga provocará que estos sean deflectados en la dirección “y”, los huecos (portadores de carga positiva) hacia la cara derecha y los electrones (portadores de carga negativa) hacia la cara izquierda como se observa

en la figura. Por lo tanto, un cierto voltaje, denominado “voltaje Hall”, se establecerá en la dirección “y”. La magnitud de este voltaje dependerá de  $I_x$ ,  $B_z$ , y el espesor  $d$ , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$V_H = \frac{R_H I_x B_z}{d}$$

Donde  $R_H$  se denomina como el coeficiente de Hall, el cual es constante para un material dado. La polaridad del voltaje Hall es una función del tipo de semiconductor. La concentración del portador de carga mayoritario y la movilidad pueden ser determinados a partir del voltaje Hall (Callister y Rethwisch, 2010).

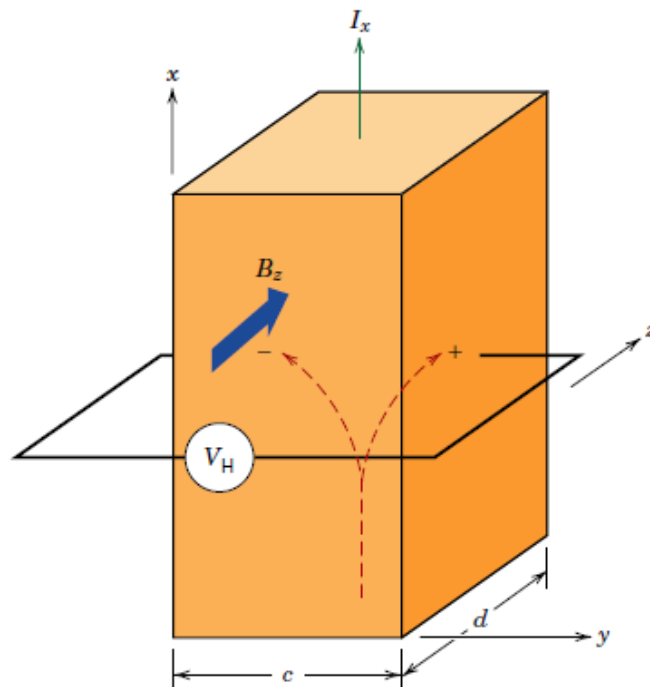


Figura 10. Demostración esquemática del efecto Hall. Portadores de carga positivos y/o negativos que son parte la corriente  $I_x$  son desviados por el campo magnético  $B_z$  y dan lugar al voltaje Hall,  $V_H$  (Callister y Rethwisch, 2010).

## 1.6. Caracterización de películas delgadas

### 1.6.1. Espectroscopia UV-Vis

El rango del espectro en el cual la espectroscopia ha sido utilizada durante mas tiempo y que sigue siendo de las más aplicadas es la región visible y del visible cercano. En este rango la espectroscopía se puede realizar a simple vista, aún así, se han aplicado técnicas muy sofisticadas con el fin de revelar muchos detalles acerca de las estructuras electrónicas (Kuzmany, 2009).

La espectroscopia en la región del ultravioleta y del visible es ampliamente utilizada para la caracterización de un gran número de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas. Esta técnica se basa en utilizar una radiación de longitudes de onda en la región de 190 a 800 nm las cuales se hacen incidir sobre la muestra. Sin embargo, la mayoría de los principios se pueden aplicar a mediciones en otras regiones del espectro como la región del infrarrojo. El principio de esta técnica se encuentra en la medición de la transmitancia (cociente de la potencia entre el haz emergente y el haz incidente) y la absorbancia (logaritmo del cociente de la potencia entre el haz incidente y el haz emergente) (Skoog, 2007).

La intensidad de absorción de una de los procesos está determinado por la probabilidad mecánico-cuántica de la tasa de transición de un sistema, cambiando de un estado electrónico inicial a un estado electrónico final. En general el estado inicial es el estado basal y el final es un estado excitado. Para los semiconductores la transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción comienza abruptamente para una energía que excede la energía del ancho de banda prohibida (Kuzmany, 2009). Debido esto a partir de los espectros obtenidos de esta técnica se puede calcular el valor del ancho de banda prohibida para un semiconductor.

### 1.6.2. Difracción de rayos X

Históricamente, una gran parte del entendimiento acerca de los arreglos atómicos o moleculares en sólidos ha resultado de las investigaciones de difracción de rayos X, además, los rayos X siguen siendo de gran importancia para el desarrollo de nuevos materiales. La difracción se lleva a cabo cuando una onda se encuentra con una serie de obstáculos espaciados de manera regular los cuales son (1) capaces de dispersar la onda y (2) el espaciamiento que poseen es comparable en magnitud a la longitud de onda (Callister y Rethwisch, 2010).

Los rayos X son fotones, estos poseen una energía mayor que la radiación UV y menor que la de los rayos gama. De manera muy general, su rango de energía va de 10 eV a 100 KeV. La generación de rayos X casi siempre se lleva a cabo bombardeando un metal con electrones de media energía. En primera instancia los electrones atómicos son excitados a estados de energía más altos; estos átomos excitados posteriormente se relajan a su estado basal cediendo energía en forma de rayos X. Debido a que las energías de estos rayos X son específicas para el átomo que las generó, estos se conocen como “rayos X característicos” (Abou-Ras y col., 2011).

Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, una parte del haz será dispersada en todas direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ion que se encuentre en la trayectoria de haz (figura 11).

La condición para la difracción es:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin \theta$$

Esta ecuación es conocida como la ley de Bragg, donde n es el orden de la reflexión, que debe ser un número entero consistente con el  $\sin \theta$  sin exceder la unidad. Si la ley de Bragg no se satisface, la interferencia no será constructiva lo que generará un haz difractado de muy poca intensidad (Callister y Rethwisch, 2010).

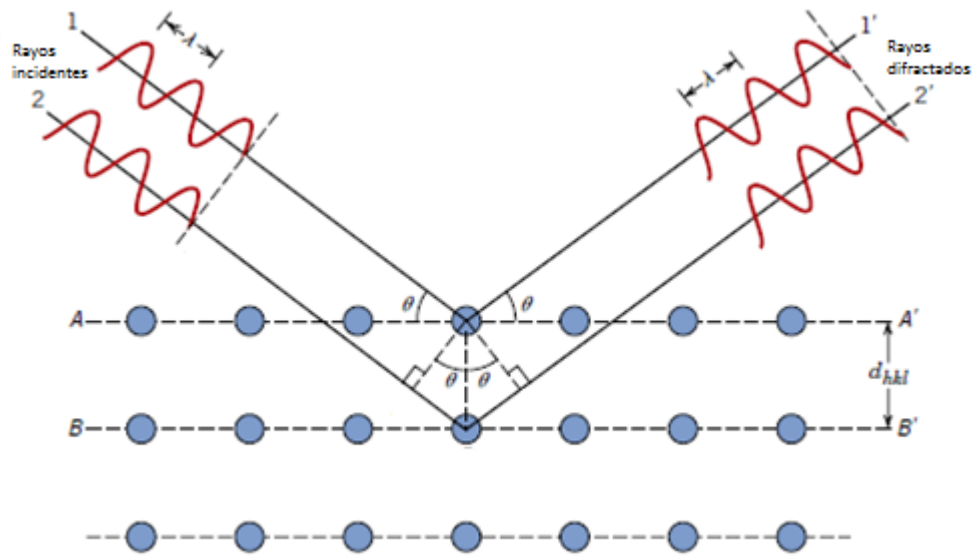


Figura 11. Difracción de rayos X debido a los planos de los átomos (A-A' y B-B').

### 1.6.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB), provee la posibilidad no solo de obtener la imagen de una cierta posición de interés hasta una resolución de angstroms si no también analizar microestructuras, composición, así como propiedades eléctricas y optoelectrónicas de capas individuales y sus interfaces en las celdas solares de película delgada. La técnica de MEB es la aplicada más frecuentemente para obtener imágenes de celdas solares de película delgada. También muy frecuentemente, los microscopios electrónicos de barrido se encuentran equipados con detectores de rayos X (EDX, por sus siglas en inglés, energy-dispersive X-rays), los cuales se utilizan para analizar composiciones elementales locales en las películas delgadas (Abou-Ras y col., 2011).

Un mapa de rayos X derivado de un microscopio electrónico no es otra cosa si no una imagen de la muestra formada a partir de una parte seleccionada (y probablemente procesada) del espectro de rayos X. Existen diferentes razones por las cuales este proceso es muy valioso. Una de las aplicaciones más comunes es

como una técnica cualitativa para identificar a partir de la imagen obtenida, variaciones en la composición en diferentes partes de la muestra, que posteriormente podrán ser sometidas a un análisis más detallado. Si existe una variación composicional que pueda ser mapeada, entonces esta técnica puede mostrar esta variación. Este análisis se lleva a cabo a través de los electrones retrodispersados por la muestra y se le denomina EDS o EDX, por sus siglas en inglés (Garratt-Reed y Bell, 2003).

#### 1.6.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS por sus siglas en inglés) mejor conocida como Espectroscopía Electrónica para el Análisis Químico (ESCA por sus siglas en inglés) es una de las herramientas que sirven para determinar el estado y composición química de las muestras (Ramaiah, 2014). El análisis de superficies por esta técnica implica la irradiación de la muestra en vacío por un haz de rayos X y clasificar los electrones emitidos por la muestra de acuerdo a su energía. El espectro que se obtiene es una gráfica del número de electrones emitidos por intervalo vs energía de enlace. Cada elemento posee un espectro elemental único y los picos en los espectros de una muestra son aproximadamente la suma de los picos elementales de cada constituyente. Debido a que el camino libre medio de los electrones es muy pequeño, los electrones detectados se originan solamente de unas pocas capas atómicas en la parte superior. Datos cuantitativos pueden ser obtenidos de las alturas de los picos y sus áreas y la identificación de su estado químico se puede realizar a partir de las posiciones exactas y las separaciones de los picos (Wagner y col., 1979).

#### 1.6.5 Espectroscopía Raman

En 1928 el físico de la India C.V. Raman descubrió que la longitud de onda de una pequeña fracción de la radiación dispersada por algunas moléculas difería de la del haz incidente y además que los cambios en la longitud de onda dependían de la estructura química de las moléculas responsables de la dispersión (Skoog, 2007).

Debido a que estos picos distintivos provienen de cambios en la energía vibracional, rotacional o electrónica de la molécula excitada, esto genera una identificación factible de las moléculas ya que tienen un comportamiento parecido a una “huella digital”. Como resultado de lo anterior la espectroscopia de la dispersión Raman se ha vuelto una herramienta popular de análisis en la caracterización de materiales (Kumar, 2012).

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente laser de alta potencia de radiación monocromática de la región visible o del IR cercano. Durante la radiación el espectro de la radiación dispersada se mide a cierto ángulo (90° normalmente) con un espectrómetro adecuado.

#### 1.6.6 Perfilometría

Es una técnica en la cual se puede obtener el espesor y rugosidad de la superficie de una muestra la cual esta previamente preparada. El análisis consiste en el desplazamiento de una aguja muy fina a través de la región de interés, lo que provoca ciertas variaciones verticales de la aguja. Cuando hay una variación considerable en la superficie (escalón) la aguja se defleca generando ya sea en pantalla o impresión, un valor que corresponde al espesor del material (Zaleta, 2009).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. General

Desarrollar el material cuaternario  $Cu_xZnFeS_y$  en película delgada a partir de compuestos binarios por la técnica de evaporación en vacío.

### 2.2. Específicos

- Obtener el material cuaternario sobre sustrato de vidrio Corning a partir del apilamiento de sulfuros binarios  $V/CuS/ZnS/FeS$ ,  $V/ZnS/CuS/FeS$  y  $V/CuS/FeS/ZnS$ .
- Realizar tratamientos térmicos a las hetero-estructuras en vacío y en azufre-vacío a diferentes temperaturas.
- Caracterizar, óptica, morfológica y estructuralmente las películas delgadas cuaternarias del tipo  $Cu_xZnFeS_y$ .



### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1. Material

- Cajas coplin
- Chalupas de tungsteno o molibdeno
- Guantes de nitrilo
- Pinzas para substrato
- Sustratos de vidrio corning
- Vasos de precipitado

#### 3.2. Reactivos y Soluciones

- Agua destilada
- Agua desionizada
- Azufre
- Jabón dextran
- Mezcla crómica
- Solución acuosa 3:1 de ácido nítrico
- Sulfuro de cobre (CuS) alta pureza (>99%), Sigma Aldrich
- Sulfuro de hierro (FeS) alta pureza (99.9%), Sigma Aldrich
- Sulfuro de Zinc (ZnS) alta pureza (99.99%), Sigma Aldrich
- Xileno
- Acetona
- Etanol
- Tolueno

### 3.3. Equipo

- Difractómetro de Rayos x
- Equipo de co-evaporación en alto vacío Oerlikon Balzers
- Equipo de sublimación en espacio cercano
- Espectrofotómetro Raman
- Espectrofotómetro UV-Vis
- Microscopio electrónico de barrido
- Espectroscopio fotoelectrónico de rayos X
- Perfilómetro
- Plato caliente

### 3.4. Limpieza de sustratos

A los sustratos de vidrio se les realizó una limpieza previa a la deposición de la película delgada, para eliminar suciedad y preparar la superficie de modo que la película tenga mejor adherencia. El tratamiento de los vidrios consiste en un lavado con jabón dextrán siendo posteriormente enjuagados con agua destilada, después se acomodan en una caja coplin para dejarlos inmersos en una solución de mezcla crómica por 24 horas. Posteriormente se enjuagan con agua destilada y se les da un ataque químico. El ataque consiste en dejarlos hervir 3 horas en una solución acuosa 3:1 de ácido nítrico, el tiempo se cuenta desde la formación de burbujas en la solución y controlando la temperatura entre 75-80 °C. Al terminar el tratamiento y después de dejarlos enfriar hasta temperatura ambiente, los vidrios son enjuagados con agua desionizada y almacenados en un contenedor con agua desionizada para evitar que se les adhieran partículas de polvo o cualquier otro contaminante. Los sustratos se secaron con nitrógeno de alta pureza justo antes de ser utilizados.

### 3.5. Deposición de las películas delgadas en alto vacío

El equipo que se utilizó para realizar la deposición es un Oerlikon Leybold Vacuum type: TD700. Para la deposición de las películas delgadas en primera instancia se eligió la chalupa que sirvió para depositar el material (chalupa de tungsteno EVS22010W, marca Lesker), cuidando de utilizar una diferente para cada material, esta se recortó con pinzas hasta el tamaño adecuado para colocarla en el evaporador y que esta lograra hacer contacto de buena manera en ambos extremos, donde se presionó con una rondana junto con un tornillo. Posteriormente se secó uno de los sustratos limpio y se colocó dentro del evaporador, en el porta sustrato, este puede ser el shutter (para el CuS) colocado a una altura de 16 cm, o en el porta sustrato designado para la co-evaporación (FeS y ZnS). Una vez con la chalupa y el sustrato colocado dentro del equipo, se procedió a pesar la cantidad requerida del reactivo a utilizar y esta se colocó en la chalupa correspondiente. Se cerró la compuerta del equipo y se aseguró para comenzar el vacío, para lo cual el sistema cuenta con una bomba mecánica con la que se alcanza un vacío del orden de  $10^{-2}$  mbar y una bomba turbo-molecular para un vacío del orden de  $10^{-5}$  mbar. Una vez alcanzado el vacío residual de  $5.5 \times 10^{-5}$  mbar se hizo pasar corriente por la chalupa, para dar inicio al proceso de evaporación o sublimación dependiendo de las propiedades del material a depositar. El espesor de la película fue determinado en función del tiempo que se hizo pasar la corriente por la chalupa de tungsteno y el amperaje en la misma.

Se determinó en trabajos anteriores para el CuS la condición a la cual se obtenía un espesor de 200nm, (3 min y 200 A), esta se dejó como condición fija. Posteriormente se hicieron ensayos con el FeS y ZnS, para encontrar la intensidad de corriente a la cual se puede generar el depósito con estas sustancias, por lo cual se obtuvo una curva después de encontrar el valor de amperaje óptimo y tiempos de deposición para cada caso. Una vez que se estableció el amperaje al cual se realizaron las evaporaciones del FeS y el ZnS, se utilizó está condición para

obtener el espesor necesario con el fin de obtener la estequiometría  $\text{Cu}_2\text{FeZnS}_4$ , para esto se varió el tiempo de deposición tomando como referencia el tiempo teórico obtenido de los experimentos que se realizaron con el FeS y ZnS, y se realizaron los experimentos a diferentes tiempos de deposición.

Las muestras obtenidas en cada paso y a diferentes condiciones fueron almacenadas en bolsas herméticas de plástico debidamente identificadas.

### 3.6. Tratamiento térmico

Las muestras obtenidas a diferentes condiciones fueron sometidas a tratamiento térmico, los tratamientos se realizaron en vacío a  $550^\circ\text{C}$  y en atmósfera de azufre a  $550^\circ\text{C}$  y  $580^\circ\text{C}$ .

Para los tratamientos en vacío las muestras previamente almacenadas se colocaron en el equipo, colocando como máximo tres en cada tratamiento, para lo que se introdujeron dejando un espacio entre cada muestra, posteriormente se selló la cámara y se comenzó el vacío, hasta obtener una lectura de presión de  $1.5 \times 10^{-2}$  torr, entonces se inició el calentamiento, realizándose un pretratamiento a  $100^\circ\text{C}$  por 10 min para eliminar posible humedad, una vez terminado el pretratamiento se elevó la temperatura hasta la temperatura de cada experimento, manteniéndose durante 20 min. Una vez transcurrido el tiempo de tratamiento se apagó la fuente de calor dejando enfriar las muestras en vacío hasta por lo menos  $60^\circ\text{C}$ , después de lo que se apagó la bomba de vacío y se esperó hasta que fue posible abrir la cámara para retirar las muestras.

Las películas obtenidas fueron almacenadas y cortadas para su posterior caracterización.

En el caso del tratamiento térmico con azufre este se realizó con una muestra por tratamiento ya que el contenedor de azufre solo cubre un sustrato. En este contenedor se pesaron 20 mg de azufre, se colocó encima el sustrato con la película en la cara inferior y se recubrió la caja con aluminio tratando de no dejar

huecos. Entonces se introdujo a la cámara del equipo y se siguió el mismo procedimiento que para el tratamiento en vacío.

### 3.6 Caracterización

Se utilizó perfilometría para conocer el espesor de las películas obtenidas, también se utilizó espectrometría UV-Vis realizando un barrido de 190nm-1100nm en modo de transmitancia y absorbancia para obtener los espectros de absorción y transmisión del material y así determinar el ancho de banda que presenta, por medio de las gráficas de Tauc. Se utilizó un análisis de difracción de rayos X para determinar las fases presentes en el material obtenido. Para conocer la composición, estequiometría y morfología se realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y un análisis EDS. Además el estudio fue complementado con un análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X para conocer la composición química superficial y los estados de oxidación de los elementos, así como los estados de oxidación a diferentes espesores en la película para determinar si existe o no cambios de fase o formación de otros compuestos en diferentes partes de la película.

Como caracterización eléctrica se realizó un experimento de efecto Hall para determinar la densidad de portadores de carga y la naturaleza del material (semiconductor p o n).

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Deposición de las películas delgadas en alto vacío

En este trabajo se realizaron diferentes experimentos para obtener las condiciones óptimas para la deposición, todos los experimentos se llevaron a cabo en vidrio corning, realizándose en primera instancia la deposición del CuS, ya que este compuesto es el que presenta la mayor difusión (Flammensberg, 2010) y por lo tanto tiende a lograr una mejor homogeneización de composición en las capas posteriores; se utilizaron las condiciones mencionadas en la metodología, shutter a 16 cm de altura, 200 A y un tiempo de 3 min, obteniendo un espesor de 200 nm para el CuS. Posteriormente para determinar las condiciones óptimas de deposición del FeS y ZnS se realizaron depósitos independientes de cada precursor sobre vidrio corning, utilizando 180, 200 y 220 A, siendo 200 A la corriente elegida en ambos casos. Una vez seleccionada esta corriente se procedió a realizar evaporaciones con diferentes tiempos y se midió el espesor de la película en cada caso, de las que se obtuvieron las gráficas de las figuras 12 y 13, para el FeS y para el ZnS respectivamente.

En el cuadro 1 se muestran los resultados de la regresión lineal para el FeS, la regresión se realizó con ayuda del programa Origin 9.1, en donde se calcula la ordenada al origen, la pendiente y el coeficiente de regresión R con un valor de 0.9928.

Cuadro 1. Datos de la regresión lineal para el FeS.

R	Ordenada al origen (nm)	Pendiente (nm/min)
0.9928	-284.6	28.5948

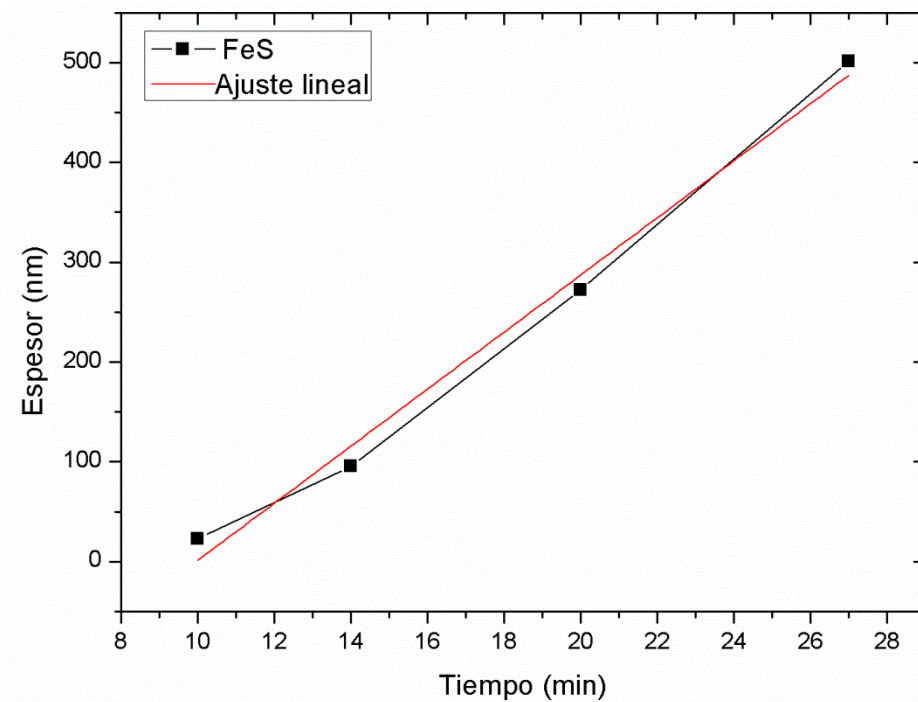


Figura 12. Gráfica de espesor de FeS en función del tiempo y su respectiva regresión lineal.

De los resultados de la regresión lineal se puede observar que los depósitos de FeS presentan un comportamiento lineal, sin embargo, la recta no intercepta en cero al eje de las ordenadas, esto se puede deber a que en los primeros minutos no se da la evaporación o esta presenta una tasa de deposición muy baja, aún así dentro del rango estudiado si se presenta una tendencia lineal, por lo que se usará esta ecuación como referencia en el cálculo de espesores necesarios para obtener la composición buscada.

Cuadro 2. Datos de la regresión lineal para el ZnS.

R	Ordenada al origen (nm)	Pendiente (nm/min)
0.7149	10.169	11.593

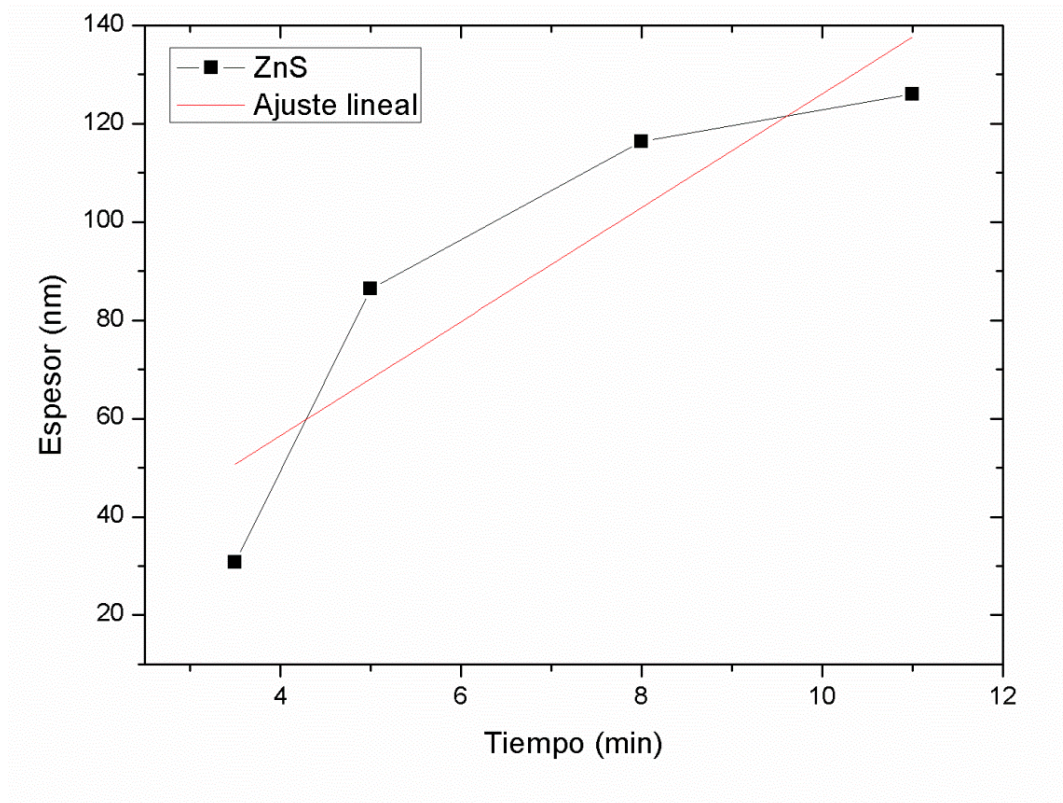


Figura 13. Gráfica de espesor de ZnS en función del tiempo.

En el cuadro 2 se muestran los resultados de la regresión lineal para el ZnS, la regresión se realizó con ayuda del programa Origin 9.1, en donde se calcula la ordenada al origen, la pendiente y el coeficiente de regresión R con un valor de 0.7149.

En el caso de los datos de la evaporación del ZnS, los datos obtenidos no presentan una tendencia tan definida como en el caso anterior, si bien el espesor se incrementa con el tiempo, no se tiene el comportamiento de una línea recta, esto se puede observar en la figura 14 y se corrobora con el bajo coeficiente R obtenido, debido a esto no fue posible obtener una ecuación para este caso por lo que los valores de espesor se leyeron directamente de la gráfica para tener una referencia. Una vez obtenidos estos datos se determinó el espesor teórico necesario para cumplir con la estequiometría deseada, utilizando como base las densidades de



cada sulfuro y considerando 200 nm de espesor de la película de CuS. El cálculo realizado se presenta a continuación:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n * PM}{A * h}$$

$$n = \frac{\rho * A * h}{PM}$$

Dónde:

$\rho$ = densidad

m= masa

V= volumen

n= moles

PM= peso molar

A= área

h= altura o espesor

En esta ecuación se reemplazó el valor del volumen por el del área multiplicada por la altura o espesor de la película, teniendo en cuenta que al realizar todos los experimentos sobre vidrio Corning de las mismas dimensiones, el área en todos los casos presenta el mismo valor, independientemente del sulfuro utilizado. Considerando la fórmula del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_4$  para la estequiometría, se observa que por cada mol de Zn o Fe, se tienen dos de Cu, por lo tanto:

$$\frac{n_{\text{CuS}}}{2} = n_{\text{FeS}} = n_{\text{ZnS}}$$

Entonces a partir de estos datos se pueden igualar las ecuaciones para los diferentes sulfuros con respecto al CuS, obteniéndose:

$$\frac{\rho_{\text{CuS}} * A * h_{\text{CuS}}}{2 * PM_{\text{CuS}}} = \frac{\rho_{\text{XS}} * A * h_{\text{XS}}}{PM_{\text{XS}}}$$

Donde X representa al Fe o al Zn y las áreas al ser iguales se puede simplificar la ecuación para obtener:

$$\frac{\rho_{CuS} * h_{CuS}}{2 * PM_{CuS}} = \frac{\rho_{XS} * h_{XS}}{PM_{XS}}$$

$$h_{XS} = \frac{\rho_{CuS} * h_{CuS} * PM_{XS}}{2 * \rho_{XS} * PM_{CuS}}$$

A partir de esta ecuación se calcularon los valores de espesor necesarios para el FeS y el ZnS; las densidades utilizadas fueron 4.6 g/cm<sup>3</sup> para el CuS, 4.1 g/cm<sup>3</sup> para el ZnS y 4.8 g/cm<sup>3</sup> para el FeS, con lo que se obtuvieron los siguientes espesores:

$$h_{ZnS} = \frac{(4.6 \text{ g cm}^{-3}) * (200 \text{ nm}) * (97.46 \text{ g mol}^{-1})}{2 * (4.1 \text{ g cm}^{-3}) * (95.61 \text{ g mol}^{-1})} = 114.36 \text{ nm de ZnS}$$

$$h_{FeS} = \frac{(4.6 \text{ g cm}^{-3}) * (200 \text{ nm}) * (87.91 \text{ g mol}^{-1})}{2 * (4.8 \text{ g cm}^{-3}) * (95.61 \text{ g mol}^{-1})} = 88.11 \text{ nm de FeS}$$

Con base en estos resultados se estimaron los tiempos de 7 min para el ZnS y 13 min para el FeS, para los experimentos posteriores. Las condiciones de dichos experimentos se encuentran resumidas en el cuadro 3.

Cuadro 3. Condiciones utilizadas para las diferentes muestras.

Muestra	Espesor teórico esperado (nm)			Tratamiento térmico
	FeS	ZnS	CuS	
1	87.13	116.33	200	Vacío 550°C
2	87.13	106.70	200	
3	58.53	116.33	200	
4	58.53	96.00	200	
5	58.53	106.70	200	
6	87.13	116.33	200	Atmósfera de azufre 550 °C
7	87.13	96.00	200	
8	87.13	106.70	200	
9	115.72	106.70	200	
10	87.13	106.70	200	Atmósfera de azufre 580 °C
11	115.72	106.70	200	

En estos experimentos se variaron los tiempos, y por lo tanto el espesor, ya que, aunque se tenía el dato del espesor teórico necesario y las gráficas de FeS y ZnS en función del tiempo, eran de esperarse desviaciones dependiendo de la porosidad del material depositado o algún otro problema como huecos o variación en el espesor de la película, además se ensayaron dos diferentes rutas en la evaporación de los sulfuros CuS/FeS/ZnS y CuS/ZnS/FeS; encontrándose la primera como el orden de evaporación con mejores resultados ya que en el segundo caso se presentaba desprendimiento de las películas, por lo que los experimentos se continuaron con el orden de apilamiento CuS/FeS/ZnS.

Una vez obtenidos las diferentes muestras y sometidas al tratamiento térmico respectivo (ver cuadro 2) se les realizaron diversos análisis con el fin de obtener información acerca de las fases presentes, la estructura, composición, propiedades ópticas y eléctricas; estos análisis se describen a continuación.

#### 4.2 Análisis de rayos X

Los análisis de rayos X se realizaron en diferentes etapas del experimento para observar si existían diferencias en las fases presentes desde los sulfuros precursores en polvo, posteriormente cuando se realizaron los depósitos independientes de cada sulfuro y por último en la muestra tratada térmicamente. En la figura 14 se muestran los difractogramas obtenidos de los polvos utilizados y su respectiva identificación con el patrón de la base de datos. De acuerdo a los resultados obtenidos se identificó para el CuS una estructura cristalina hexagonal, para el ZnS una estructura cristalina romboédrica y para el FeS una estructura cristalina hexagonal, fase conocida como triolita, los patrones utilizados se encuentran en el Anexo 1.

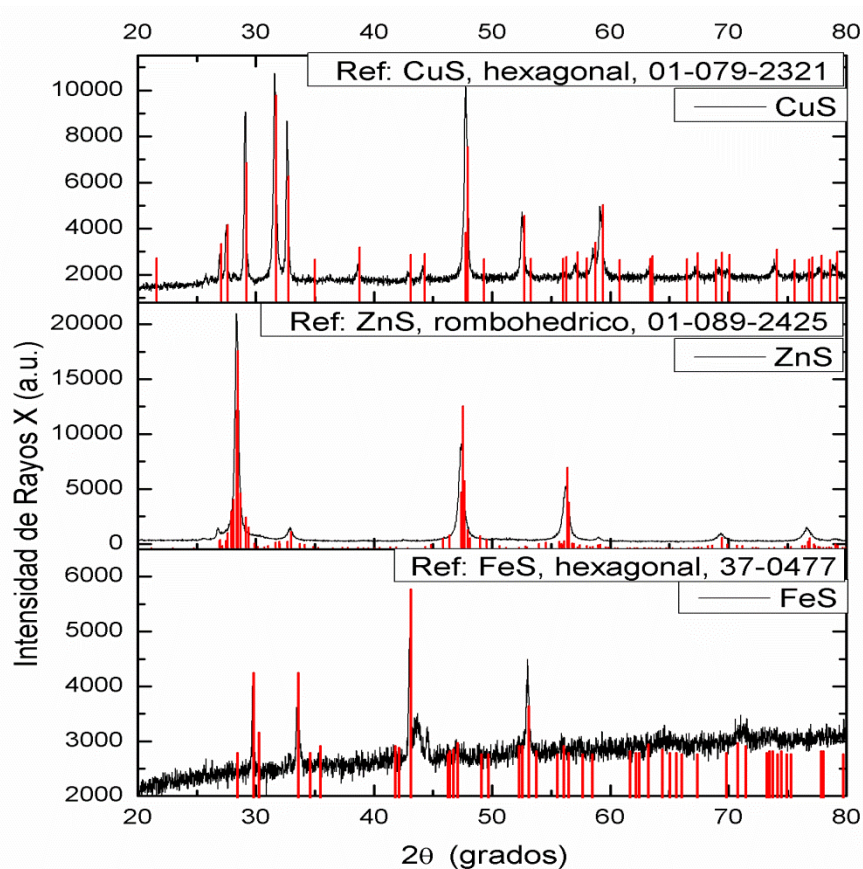


Figura 14. Difractogramas de rayos X obtenidos de los polvos utilizados (línea negra). Las líneas rojas verticales indican los picos reportados en el patrón con que se identificaron los diferentes precursores.

Posteriormente se obtuvieron los difractogramas para las películas independientes de CuS, FeS y ZnS, los cuales se presentan en la figura 15, donde se puede observar que los difractogramas obtenidos coinciden con los mismos patrones con los cuales se identificaron los polvos, por lo que se confirma que aún después de la evaporación y obtención de la película delgada no se presenta ningún cambio de fase; este mismo comportamiento se espera al realizar la evaporación de los tres compuestos en el apilamiento.

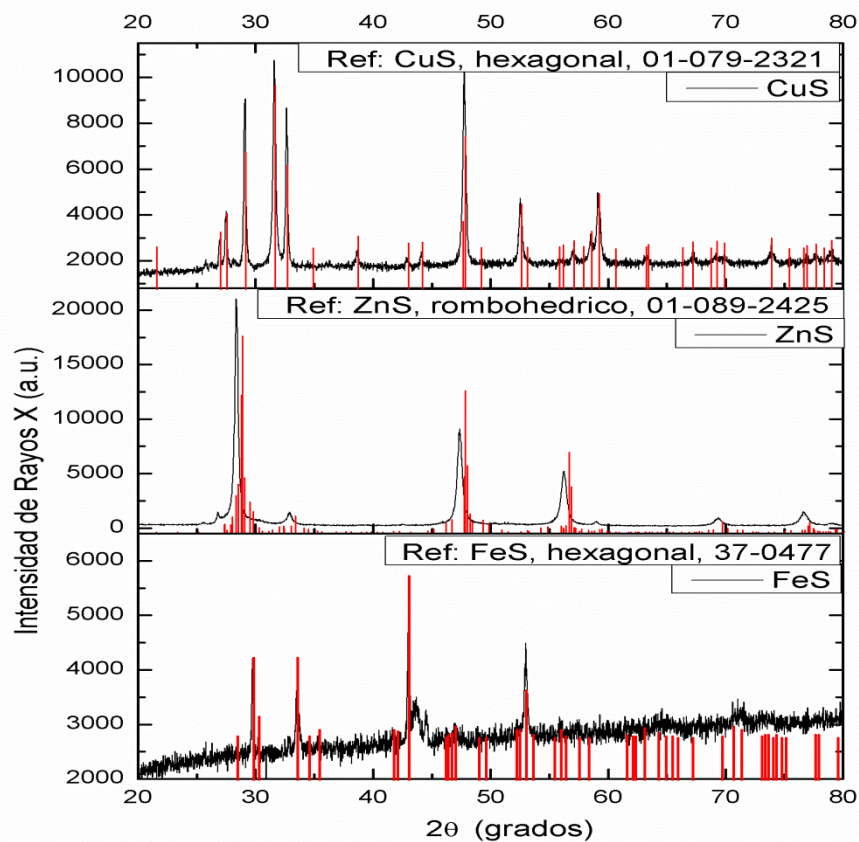


Figura 15. Difractogramas de rayos X obtenidos de las películas de delgadas de CuS, ZnS y FeS (línea negra). Las líneas rojas verticales indican los picos reportados en el patrón con que se identificaron los diferentes precursores.

En la figura 16 se muestran los resultados los difractogramas para las muestras que se trataron en vacío, la muestra faltante no se pudo analizar debido a la existencia de desprendimiento de la película, al observar estos difractogramas se puede notar que son muy parecidos entre sí, presentando los mismos picos e intensidades similares, con ligeras variaciones. Posteriormente se realizó la comparación contra los patrones de los sulfuros utilizados anteriormente, a lo que la identificación resulto negativa, es decir, los picos que se presentan no se pudieron atribuir a ninguno de los sulfuros precursores en el difractograma obtenido, además en el software de identificación con el cual cuenta el equipo utilizado tampoco se pudieron asignar los picos de las muestras con exactitud a ningún otro patrón dentro de la base de datos, esto debido a que los patrones con

los cuales existía similitud presentaron probabilidades menores al 60% en cuanto a la identificación, con esto podemos inferir que el material obtenido presenta una fase diferente a la de cualquiera de los sulfuros utilizados, por lo que, se puede decir que se dio la difusión de los átomos de las diferentes capas evaporadas en el sustrato, además de la existencia de una transformación de fase; sin embargo, no se pudo identificar la presencia del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_4$  debido a que aún no se cuenta con el patrón de difracción de este material, de igual forma no se puede descartar la presencia de compuestos ternarios u otras fases en el material obtenido ya que, en general, estos sulfuros presentan patrones de difracción muy similares entre sí; más adelante con los estudios de EDS y XPS, se discutirá más a fondo el material obtenido y si existen, o no, otras fases presentes.

La figura 17 muestra los difractogramas de las muestras obtenidas después del tratamiento térmico en atmósfera de azufre, en esta se puede observar un comportamiento similar a las muestras tratadas en vacío únicamente, mostrando los mismos picos, con la excepción de que el pico principal presenta una intensidad mayor para todas las muestras, ya las muestras tratadas en vacío presentan intensidades menores a 1000 mientras que todas las muestras tratadas en azufre presentan intensidades mayores a 1000. De manera análoga al caso anterior, no se pudo realizar la identificación con ninguno de los patrones con los que se contaba, dejando abierta la posibilidad la presencia del compuesto buscado o de fases secundarias.

Las últimas muestras que se analizaron fueron las tratadas a  $580^\circ\text{C}$  en atmósfera de azufre, los difractogramas se muestran en la figura 18, donde se puede observar que presentan el mismo patrón que en los casos anteriores, sin embargo en la muestra 11 se observa un pico bien definido en  $32.8^\circ$  cuya intensidad es considerablemente mayor a la que se presenta en otras muestras, por otro lado, la muestra 10, presenta los picos con las intensidades más bajas, comparativamente a las demás muestras.

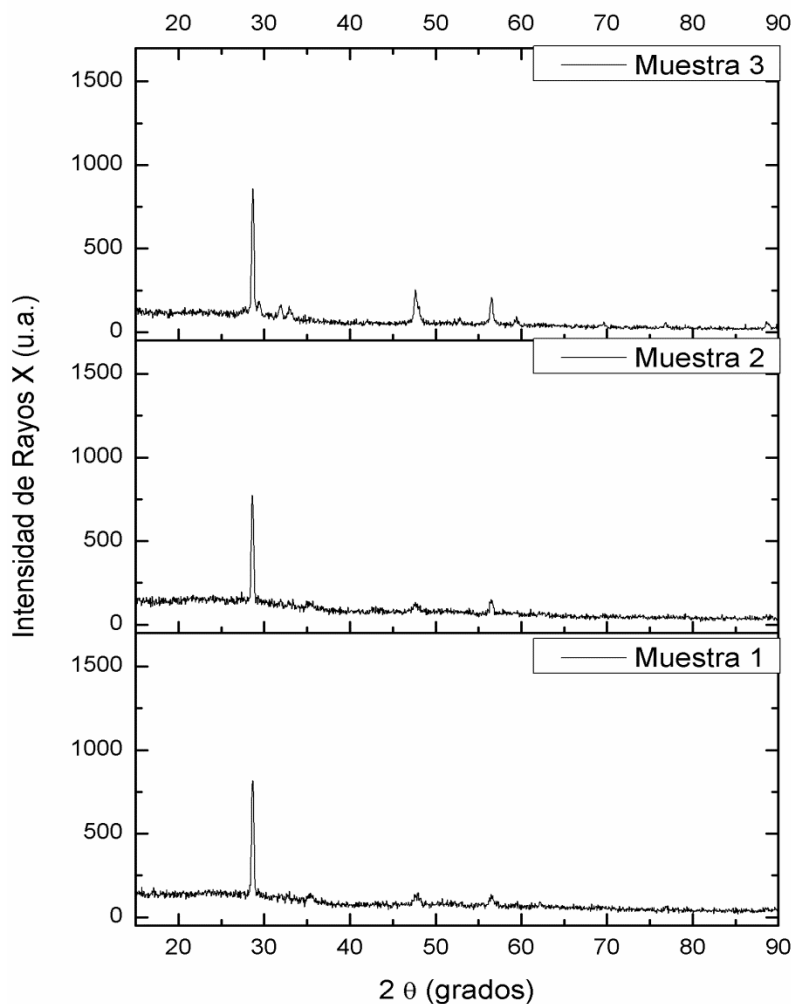


Figura 16. Difractogramas de las muestras después del tratamiento térmico en vacío a 550°C.

Ya que se espera que el compuesto  $\text{Cu}_2\text{FeZnS}_4$  presente una estructura como la de la kesterita, similar a su compuesto análogo con estaño ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ), se espera también que el patrón de difracción de ambos compuestos sea muy parecido, por esta razón y ya que no se cuenta con el patrón de difracción del compuesto deseado se realizó la comparación de los principales picos obtenidos para las muestras con el patrón característico de la kesterita, para lo cual se ocuparon los datos reportados por Quiroz y col. En el 2012 (cuadro 4).

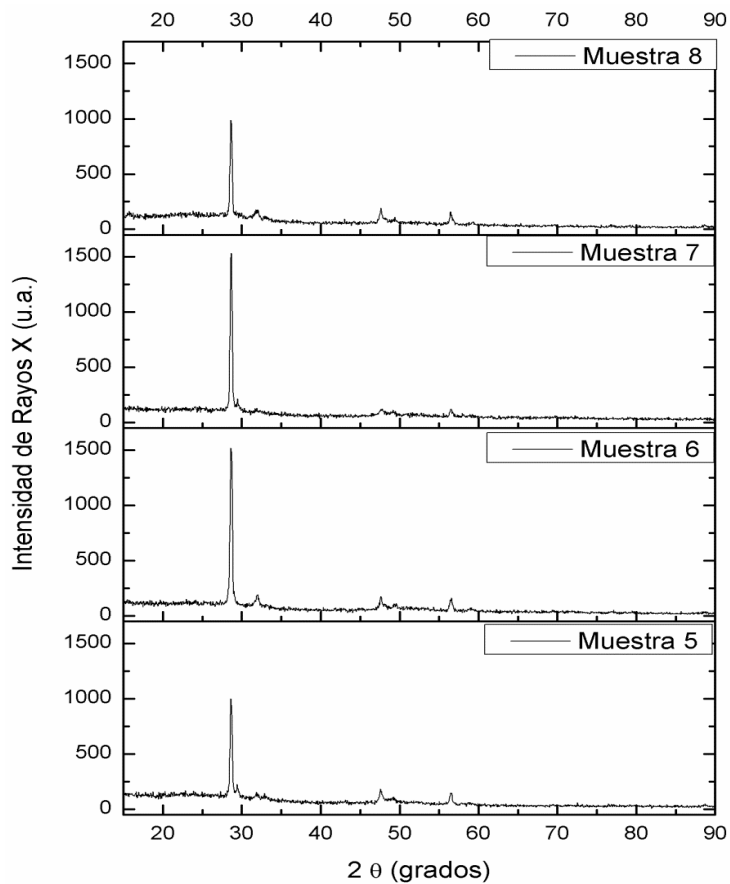


Figura 17. Difractograma de las muestras obtenidas después del tratamiento térmico en atmosfera de azufre a 550°C.

. En este cuadro se puede observar que los picos de las muestras son muy parecidos en cuanto a la posición de  $2\theta$  en la cual aparecen, esto evidencia que la estructura cristalina del compuesto obtenido por evaporación coincide con la estructura de la kesterita. Debido a que el compuesto estudiado es una película delgada obtenida por evaporación, cabe la posibilidad de que la estructura del material tenga un cierto arreglo preferencial, lo que explicaría la ausencia de algunos de los picos del patrón contra el que se realiza la comparación.



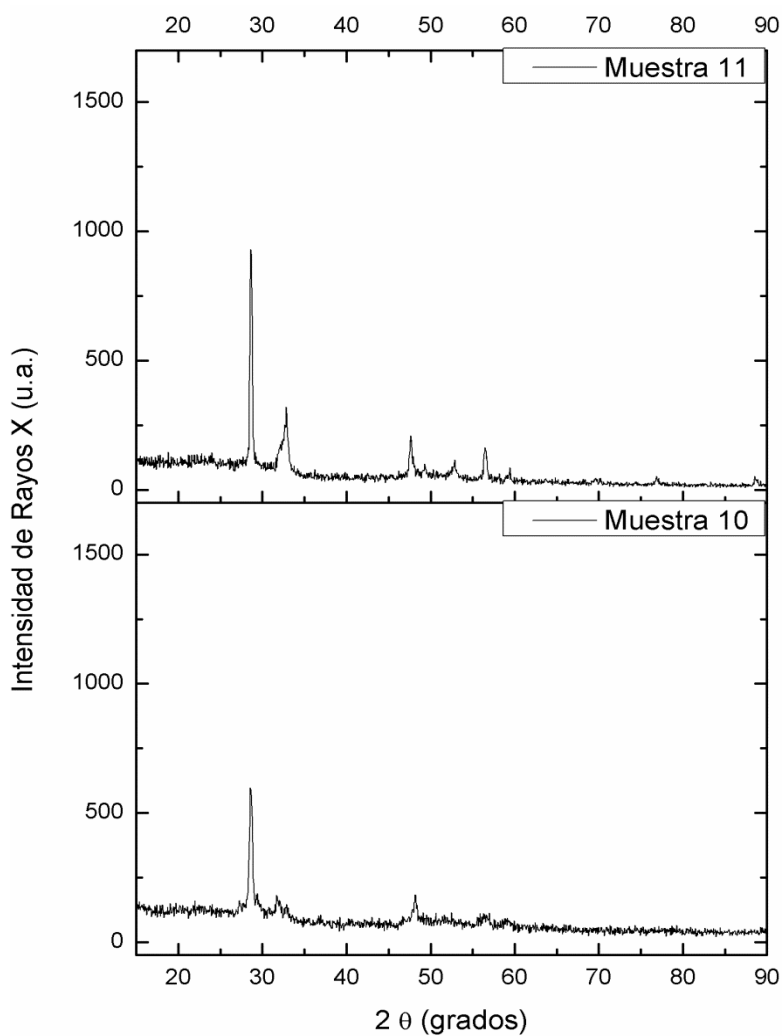


Figura 18. Difractograma de las muestras después del tratamiento térmico en atmósfera de azufre a 580°C.

Cuadro 4. Principales picos obtenidos de los difractogramas y los picos característicos de la kesterita.

Kesterita	M 1	M 2	M 3	M 5	M 6	M 7	M 8	M 10	M 11
$2\theta$									
28.4	28.675	28.625	28.675	28.625	28.625	28.675	28.625	28.575	28.625
32.91			32.925	32.875	32.025		31.775	31.725	32.825
47.23	47.975	47.675	47.625	47.575	47.675	47.825	47.675	48.225	47.675
56.04	56.475	56.475	56.525	56.475	56.575	56.525	56.475	56.975	56.475
76.25									

Posteriormente se calculó el tamaño promedio de los granos a partir de los rayos X, utilizando el pico de mayor intensidad (28.6° en 2θ) a partir de la fórmula de Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Dónde:

$\tau$  = tamaño de grano

K= factor de forma (0.9)

$\lambda$ = longitud de onda incidente de los rayos de CuK $\alpha$  (1.5406 Å)

$\beta$ = ancho total en la mitad del máximo (FWHM por sus siglas en inglés)

$\theta$ = ángulo de Bragg

A partir de este análisis se obtuvieron los tamaños de grano mostrados en el cuadro 5, los cuales se encuentran muy cercanos entre sí, a excepción de la muestra 10, la cual presentó el valor más bajo de todos, sin embargo, los tamaños de grano obtenidos corresponden a los obtenidos por Sánchez y col., 2016, para el CZTS obtenido a partir de evaporación en alto vacío de los sulfuros CuS/SnS/ZnS, donde ellos reportan buenas propiedades en de acuerdo a lo reportado previamente por otros autores, por lo que el material obtenido en el presente trabajo al presentar una estructura tipo kesterita, como se infiere del análisis de rayos X, y observando la similitud entre los tamaños de grano con lo que presenta una estructura comparable a su análogo, se puede esperar entonces que presente de igual forma buenas propiedades como parte de una celda solar.

Cuadro 5. Tamaño de grano calculado a partir de la ecuación de Scherrer.

Muestra	2 $\theta$ (grados)	Tamaño de grano (nm)
1	28.675	27.668
2	28.625	27.324
3	28.675	28.455
5	28.625	27.749
6	28.625	25.522
7	28.675	28.114
8	28.625	28.258
10	28.575	21.237
11	28.625	27.469

#### 4.3 Análisis de composición, EDS

En la figura 20 se observan los resultados del análisis de EDS, las muestras que no se aparecen en la gráfica no pudieron ser analizadas. Se nota como para la mayoría de las muestras se presenta una deficiencia en cuanto al porcentaje esperado de cobre y hierro, de igual forma presentan un exceso de Zn. Se puede notar que la estequiometría obtenida para la mayoría de las muestras se encuentra bastante alejada de lo esperado, no obstante, si se observan las muestras 5, 6 y 7 se nota que la cantidad de Zn, aunque alejada de lo esperado, concuerda con que la muestra 6, a la cual se dio un mayor tiempo de evaporación de ZnS y por lo tanto se esperaba un mayor espesor del mismo es la que presenta el mayor contenido de Zn, después sigue la muestra 5 y luego la 7, lo que concuerda con el espesor teórico esperado, sin embargo, al no tener los resultados de las demás muestras es difícil realizar una buena comparación. Al observar los resultados de las muestras tratadas a 550°C, ya que estas fueron las primeras que se obtuvieron, se decidió, para los siguientes experimentos aumentar ligeramente el espesor del CuS modificando el tiempo de deposición de 3 a 3.5 min, además se disminuyó el espesor del ZnS en relación con lo calculado teóricamente, con esto se obtuvieron las muestras 10 y 11, de las que la muestra 10 fue la que presento la relación de porcentajes más cercana a la estequiometría deseada. Para la muestra 11 se esperaba obtener un mayor porcentaje de Fe, sin embargo, esta presento un

porcentaje muy bajo de ese elemento, esto se pudo deber a que no se realizó correctamente la deposición en este caso.

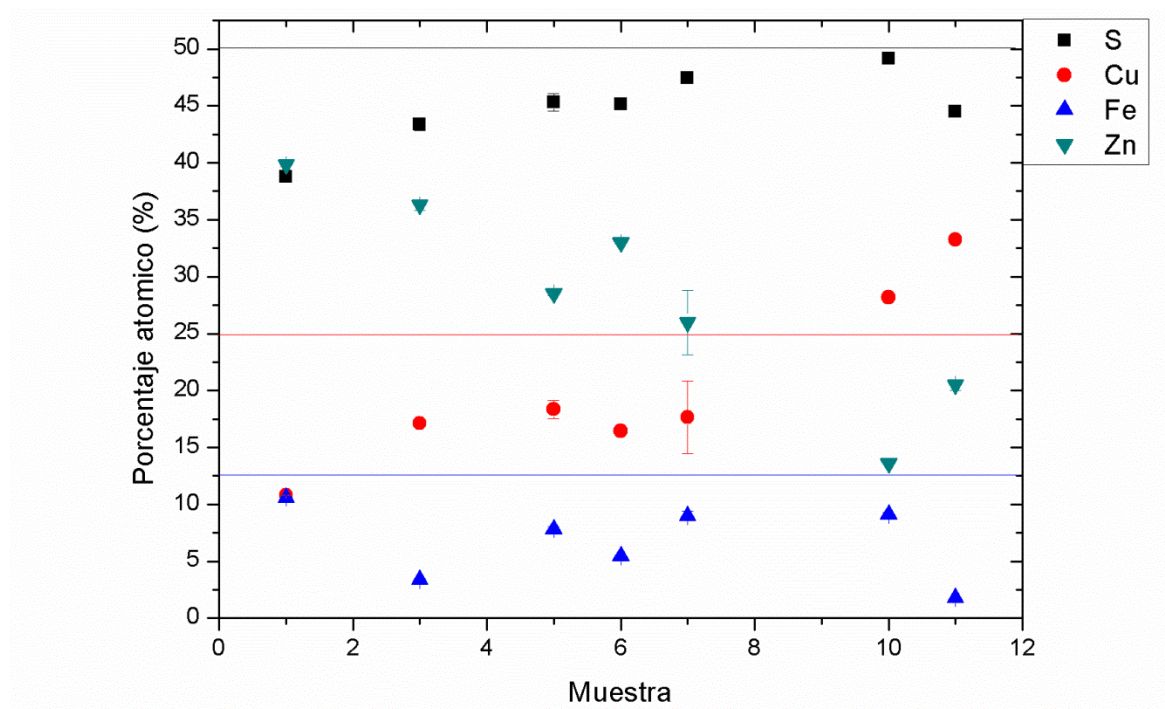


Figura 19. Grafica de los resultados de EDS, mostrando los porcentajes de Fe, Zn, Cu y S de cada muestra, las líneas corresponden a los porcentajes deseados de azufre (línea negra), de cobre (línea roja), de hierro y de zinc (línea azul).

De acuerdo a estos resultados la muestra 10 es la que presenta una estequiometría más cercana a la ideal, sin embargo, de acuerdo al análisis de rayos X se observa que todas las muestras parecen presentar la estructura de tipo kesterita, ya que como se discutió anteriormente, todas presentan los mismos picos en posiciones muy similares y los ángulos de  $2\theta$  coinciden con los reportados para la estructura tipo kesterita, por lo tanto, es posible que se tenga esta estructura como fase principal en todas las muestras, aún con la diferencia de composiciones, esto está de acuerdo a lo reportado por Valle Rios y col., 2015, en cuyo estudio reportaron la existencia de la fase kesterita en compuestos alejados de la estequiometría, donde concluyen que la estructura cristalina puede sufrir un

rearrreglo en los cationes para seguir formando la kesterita, ellos reportan varios casos, entre los que se encuentra la posibilidad de una estructura deficiente de Cu y rica en Zn, la cuál sea la que posiblemente se presenta en este trabajo al observar las composiciones obtenidas por EDS. Sin embargo, aún con la posible presencia de la fase kesterita en todas las muestras, se espera que la muestra con la composición más cercana a la estequiometría presente características superiores a las demás.

#### 4.4 Análisis de XPS

Este análisis solamente se llevó a cabo en las muestras 10 y 11, ya que entre ellas se encontraba la muestra con la composición más cercana al compuesto  $\text{Cu}_2\text{FeZnS}_4$ , este estudio se realizó tanto superficialmente como a diferentes profundidades para establecer si existía o no cambio en la composición en las muestras, el análisis y las gráficas obtenidas se encuentran en el anexo 2, aquí sólo se presentaran los resultados más relevantes.

En primera instancia se realizó el análisis superficial de ambas muestras, a partir del cual se determinó la presencia de los elementos de interés Cu, Fe, Zn y S, obteniéndose la señal correspondiente a los orbitales  $2p_{3/2}$ , los resultados se muestran en el cuadro 6, aquí se puede observar que se identifican los resultados obtenidos con los reportados para los electrones de los niveles  $2p_{3/2}$ , también se identificaron los elementos C y O en la superficie de las muestras, lo cual demuestra una oxidación de las mismas, sin embargo, en análisis de profundidad se concluye que esta capa es muy fina, ya que se remueve en el primer paso, esto se infiere ya que en la primera señal se obtiene un corrimiento de los picos de energía de enlace, el cuál desaparece y las señales se mantienen sin cambio significativo por el resto de las lecturas, lo que quiere decir que las muestras no presenta cambios de composición en el perfil de profundidad a excepción de la capa de óxido mencionada.

Cuadro 6. Energías de enlace reportadas para los elementos de interés obtenidas con una fuente de Al K  $\alpha$  (Wagner, et. Al, 1979), y las energías de enlace obtenidas para las muestras 10 y 11 utilizando la misma fuente.

Elemento	Rango (eV)	Líneas de los fotoelectrones		Líneas obtenidas de la muestra 11 (2p <sub>3/2</sub> )	Líneas obtenidas de la muestra 10 (2p <sub>3/2</sub> )
		2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub>	Energía de enlace (eV)	
S	8	166	165	162.08	161.78
Fe	8	723	710	711.79	719.6
Cu	4	954	934	933.45	934.08
Zn	2	1045	1022	1021.84	1023.71

A partir de esta técnica también se obtuvo la composición atómica porcentual de las muestras, resultados que se presentan en el cuadro 7.

Cuadro 7. Composición atómica porcentual obtenida a partir del análisis de XPS.

Elemento	Composición superficial (% at.)	
	Muestra 11	Muestra 10
S	48.35	33.98
Fe	6.77	4.56
Cu	5.45	4.01
Zn	39.44	57.46

En este resultado se observan composiciones muy diferentes a las obtenidas por el análisis de EDS, sin embargo, ya que el análisis de XPS se realiza a una escala muy superficial con alcance de solo unos pocos nanómetros, normalmente estos resultados no reflejan la composición real de todo el material, por lo que este valor no será tomado en cuenta para la composición final de las muestras, sin embargo con este análisis se puede obtener información de la composición superficial, en este caso se observa que las superficies son ricas en Zn y deficientes en Cu. En un

artículo sobre el compuesto análogo  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (Bär y col.,2011) se reporta la misma tendencia mostrada en este trabajo, es decir, se presenta una deficiencia de Cu en la superficie y una fase rica en Zn, además se reporta también la oxidación de la superficie y más específicamente del ZnS por lo que concluyen la posible presencia de un sulfato de Zn, lo cual podría presentarse en este caso ya que son compuestos muy similares y ambos análisis se realizaron con la técnica de XPS.

#### 4.5 Análisis de morfología por MEB

Se llevó a cabo el análisis de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido, en este estudio se obtuvieron imágenes tanto superficiales de las muestras como transversales, con el fin de elucidar si el material presentaba una fase homogénea lo cual supondría la transformación de fase y correcta difusión de los precursores o si, por el contrario, era posible observar las capas de los sulfuros originales y una notable separación de las fases en el compuesto, todas las imágenes superficiales se muestran a 50,000 aumentos, para poder realizar comparaciones entre ellas. Adicionalmente, a partir de las imágenes transversales de las muestras, se realizó el cálculo de los espesores de manera gráfica utilizando el software Origin 9.1 analizando directamente sobre las imágenes y haciendo la relación de acuerdo a la barra de dimensiones incluida en cada imagen, para cada caso se realizaron cinco mediciones en diferentes partes de la película.

Se presentan primeramente las muestras tratadas en vacío a  $550^\circ\text{C}$  en la figura 20. Aquí para la muestra 1, se observa en la superficie un arreglo granular y se pueden apreciar algunos huecos en el material, es decir, se obtuvo un material poroso, lo cual es indeseable ya que esto impide a los electrones y a los huecos fluir a través del material por lo que la corriente generada se ve disminuida considerablemente, en cuanto a la imagen transversal, no se observan las capas de los sulfuros precursores, por lo que hubo una buena homogeneización de los elementos, sin embargo se observan irregularidades en el grosor obtenido de la película. En la muestra 3 (figura 20 b)), se observa de igual manera una estructura granular, sin embargo, está se presenta más compacta que la anterior ya que no se distinguen

huecos y los granos son más grandes y definidos, no obstante, se observa que la superficie es rugosa, lo cual también se observa en el espesor que presenta algunas irregularidades.

En la figura 22 se encuentran las muestras tratadas en vacío-azufre y tratadas a 550 °C, donde se observa que en general estas muestras presentan también una estructura granular, sin embargo, los granos aparecen más esféricos que los de las muestras tratadas en vacío solamente y a excepción de la muestra 7, no presentan poros, aunque si se nota una rugosidad en la superficie.

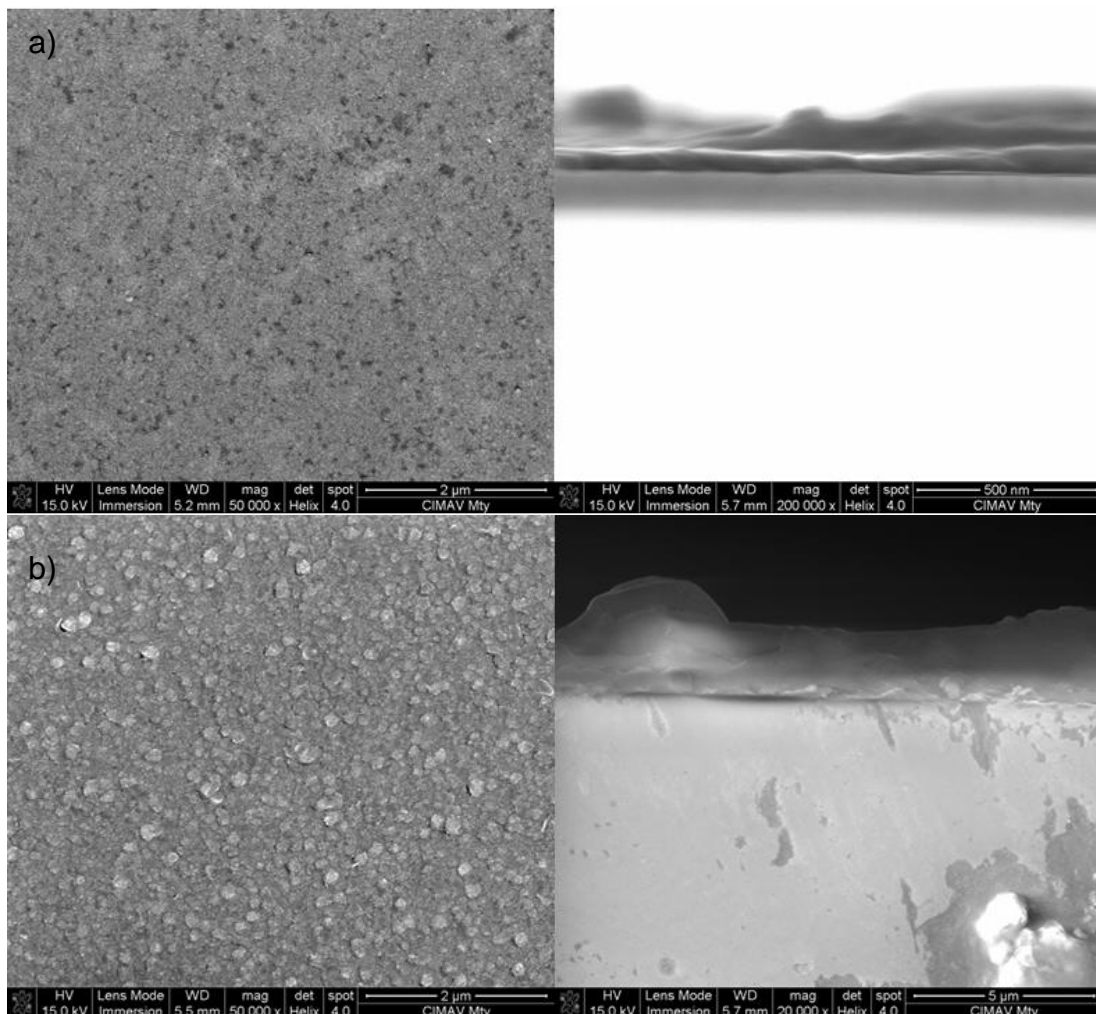


Figura 20. Análisis por MEB de la muestra a) 1 y b) 3, en ambas se muestran las imágenes superficial (izquierda) y transversal (derecha).



En lo concerniente a las imágenes transversales, se observan irregularidades en el espesor como se presentaron también en los casos anteriores, es por estas irregularidades que el cálculo de los espesores presenta mucha variación y se desvía de lo obtenido en el análisis realizado con perfilometría, lo cual se analizará más adelante.

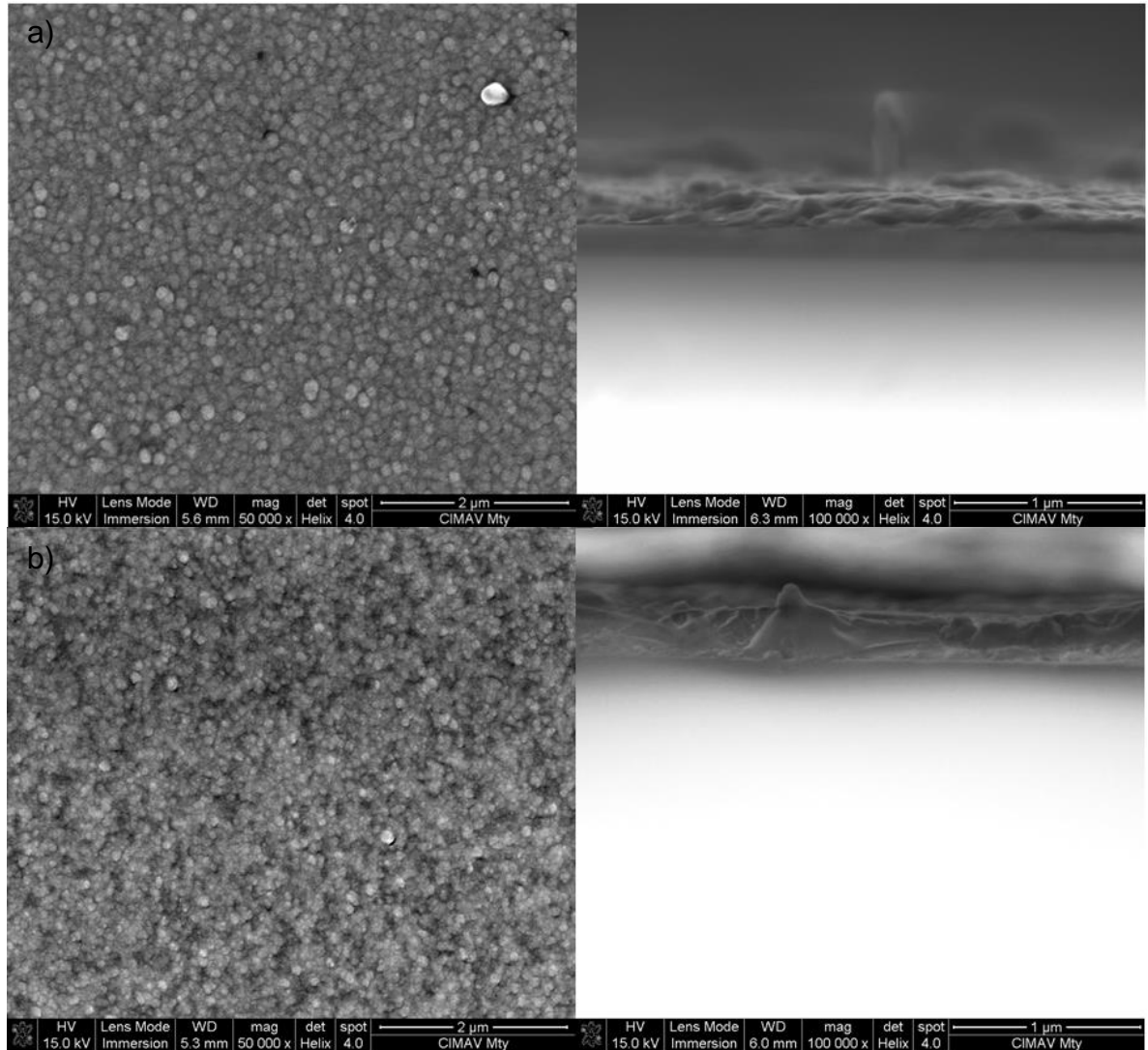


Figura 21. Análisis por MEB de la muestra a) 10 b) 11, en ambas se muestran las imágenes superficial (izquierda) y transversal (derecha).

En la figura 21 se observan los resultados del análisis de la muestra 10, en esta se observan las mismas características que se han mencionado para las muestras anteriores, sin embargo, cabe destacar que la estructura granular es más

homogénea y aparentemente la superficie no presenta tanta rugosidad como las muestras anteriores, lo cual se atribuye a que esta muestra es la que más se acerca a la estequiometría del compuesto  $\text{Cu}_2\text{FeZnS}_4$ , aún así, de acuerdo al análisis de XPS se cuenta con una superficie rica en Zn y la presencia de oxígeno, por lo que la oxidación de la superficie de esta muestra es muy probable.

La muestra 11 presenta el mismo comportamiento que la muestra 10, con la excepción de que esta parece ser más porosa por lo menos en la superficie, lo cual se observa de igual forma en la figura 21.

Cuadro 8. Espesores de las diferentes muestras obtenidos a partir de los análisis de MEB y perfilometría.

Muestra	Técnica de medición			
	SEM		Perfilometría	
	Espesor promedio (nm)	Desviación estándar (nm)	Espesor promedio (nm)	Desviación estándar (nm)
1	49.24	11.35	112.40	9.29
3	1818.41	91.26	186.00	19.17
5	246.50	9.99	364.80	115.12
6	151.70	15.08		
7	555.95	36.14	166.60	36.95
8	197.63	8.53	140.66	16.86
10	236.59	19.08	285.40	28.58
11	330.04	32.44	553.00	91.45

En el cuadro 8 se observan los valores de espesor obtenidos a partir de las técnicas de perfilometría y SEM, así como su desviación estándar, para una mejor comparación, los resultados se muestran en una gráfica en la figura 23, donde se observa que en la mayoría de los casos los valores de espesor concuerdan, a excepción de la muestra 3, donde el espesor obtenido difiere en una magnitud muy grande al obtenido con el perfilómetro, sin embargo, el dato obtenido por SEM se considera en este caso como erróneo, ya que de acuerdo a las condiciones en las que se trabajó, la obtención de ese espesor no es posible.

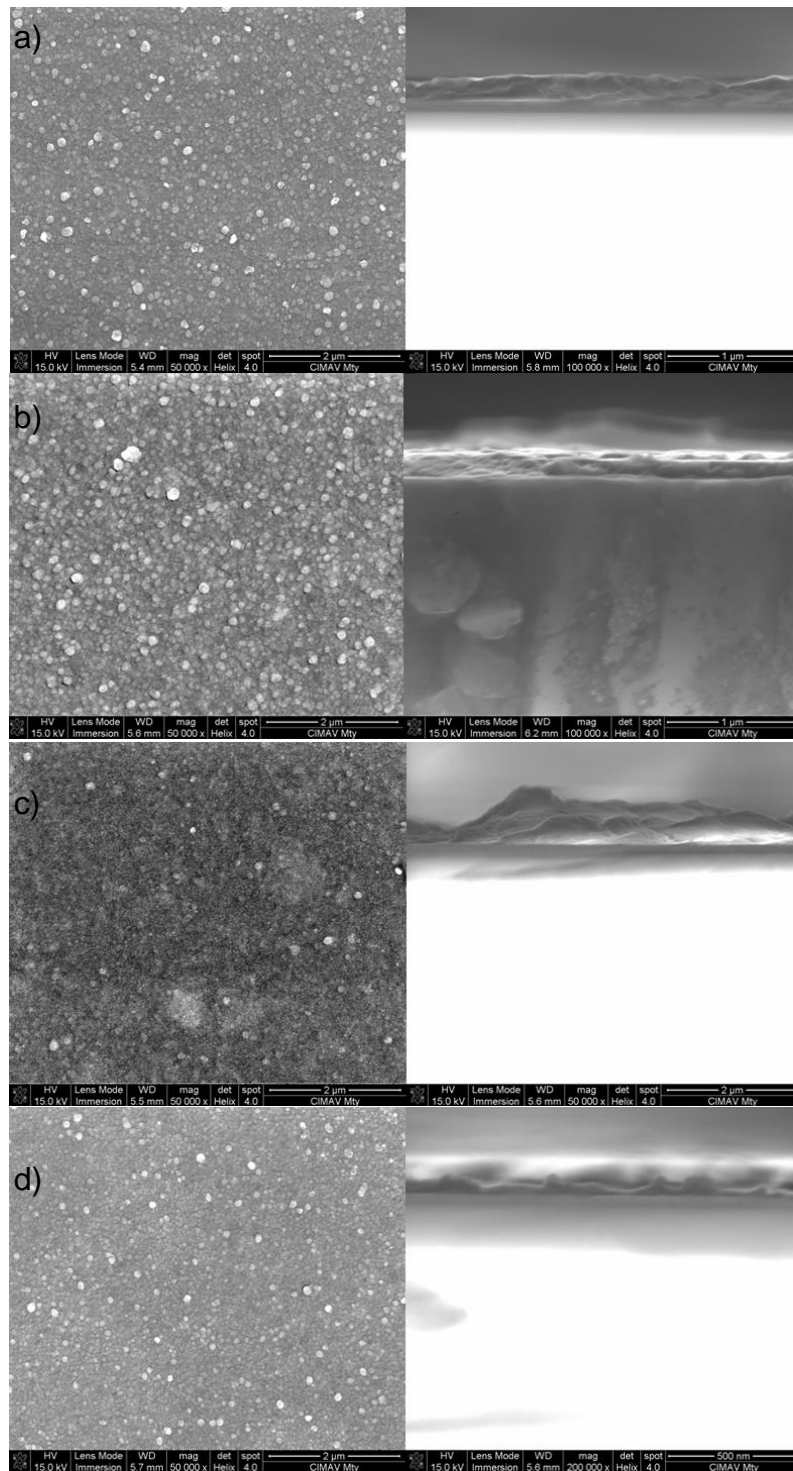


Figura 22. Análisis por MEB de la muestra a) 5, b) 6, c) 7 y d) 8, en cada una se muestran las imágenes superficial (izquierda) y transversal (derecha).

Puesto que los valores que presentan las muestras se encuentran en el rango de 100-500 nm aproximadamente y el valor obtenido para esta muestra esta cerca de los 2000 nm, de igual forma la muestra 7 presenta una diferencia considerable entre mediciones, sin embargo, como se mencionó anteriormente, la imagen transversal de esta muestra era bastante irregular lo que dificultó la medición del espesor, debido a esto, para los cálculos posteriores se considerará el espesor obtenido por perfilometría, siendo estos valores los que presentan una menor variación entre las diferentes muestras.

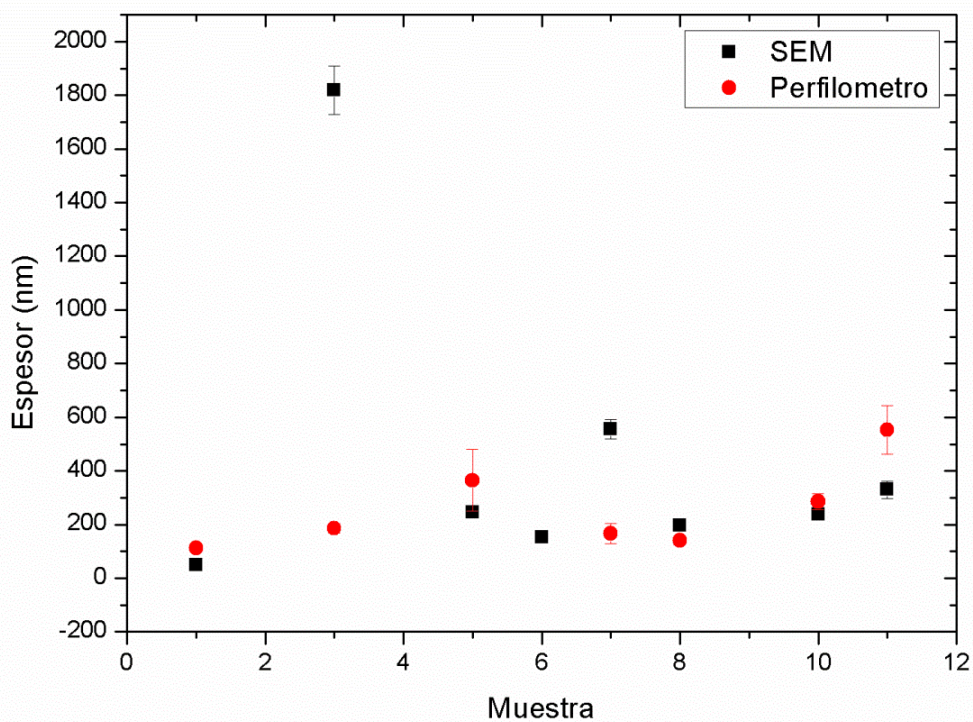


Figura 23. Gráfica de los espesores obtenidos para cada muestra a partir de SEM y perfilometría.

#### 4.6 Análisis de las propiedades ópticas con espectroscopia UV-Vis

Se realizaron análisis de transmitancia y absorbancia para todas las muestras obtenidas, los resultados de transmitancia se muestran en la figura 24, en la cual se observa que las muestras 1 y 3 fueron las que presentaron una transmitancia

mayor, por lo que estas muestras permiten el paso de una cantidad considerable de la radiación lo que no es deseable para una celda solar; las demás muestras presentan transmitancias menores, es decir, no permiten el paso de una buena parte de la radiación, este cambio se atribuye a que las primeras fueron tratadas térmicamente en vacío, mientras que las demás muestras se trataron con azufre, cabe destacar que la muestra con el menor valor de transmitancia fue la muestra 10, la más cercana a la estequiometría del compuesto  $\text{Cu}_2\text{FeZnS}_4$ .

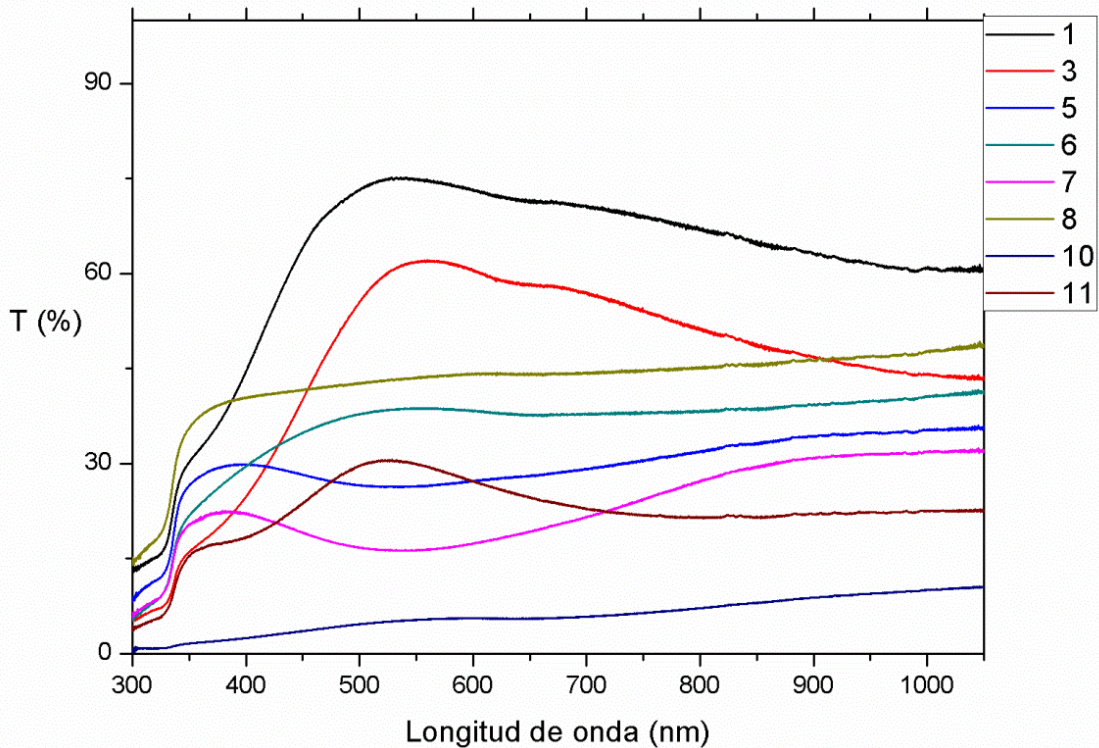


Figura 24. Gráfica de los resultados de la prueba de transmitancia de las diferentes muestras.

La figura 25 muestra la gráfica obtenida para la absorbancia de las diferentes muestras, donde la máxima absorbancia para las muestras se encuentra cerca de los 300 nm, aunque también presentan absorbancia en todo el rango estudiado, en esta figura se puede observar que la muestra 10 es la que presenta una mayor absorbancia muy por encima de las demás, tanto en el máximo alrededor de los 300 nm como a lo largo de todo el rango hasta 1050 nm, con lo que se puede inferir

que las propiedades de la muestra mejoran considerablemente al acercarse a la estequiometría buscada. A partir de estos datos se calculó el ancho de banda prohibida de acuerdo a la gráfica de Tauc de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$ , la cual da como resultado el  $E_g$  al extrapolar la parte lineal de la curva, siendo la intercepción en el eje de las abscisas el resultado buscado; el ancho de banda determinado de esta forma corresponde al de los estados extendidos (Siebentritt y col., 2015). La determinación se realizó con la ayuda del software Origin 9.1, en la figura 26 se muestra la gráfica correspondiente a la muestra 10 como demostración del método utilizado. También se obtuvieron valores del coeficiente de absorción  $>10^4 \text{ cm}^{-1}$ , los cuales son considerados como valores altos para este tipo de materiales (Sánchez y col., 2016).

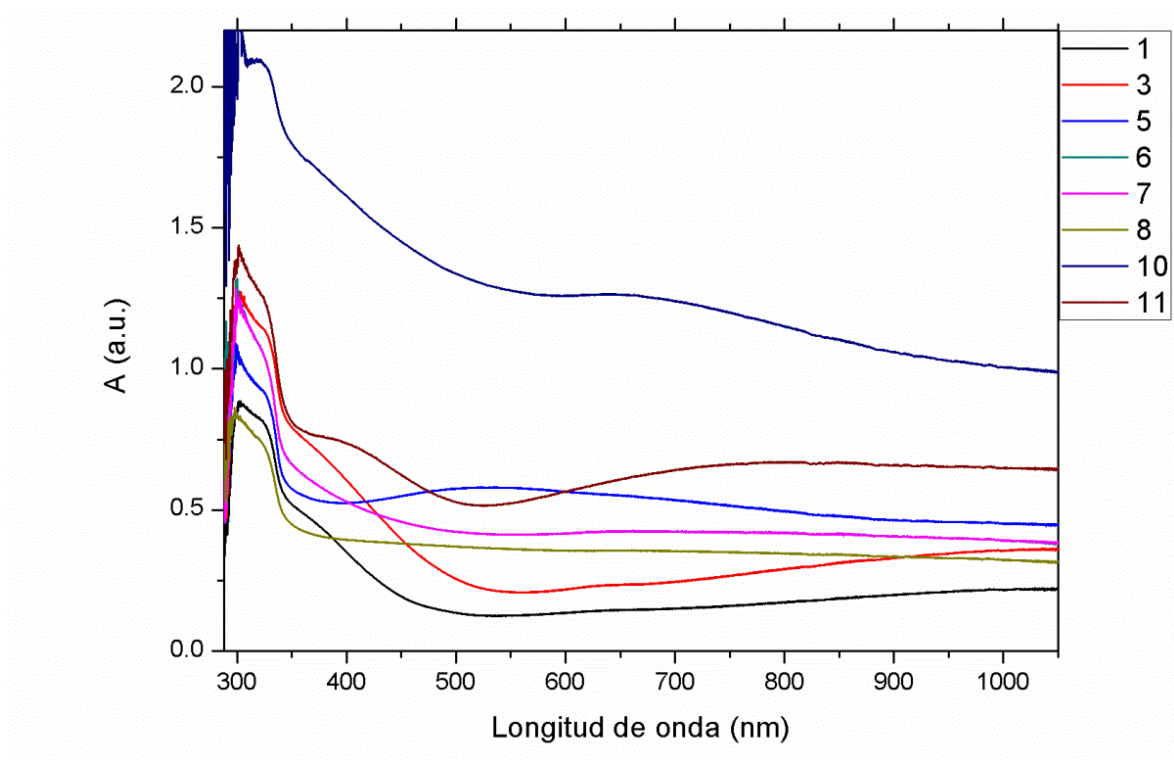


Figura 25. Gráfica de los resultados de la prueba de absorbancia de las diferentes muestras.

Cuadro 9. Resultados de la medición de los anchos de banda prohibida para diferentes muestras.

Muestra	Band gap (eV)
1	2.57
5	2.76
6	2.57
7	2.41
8	2.46
10	2.29
11	2.22

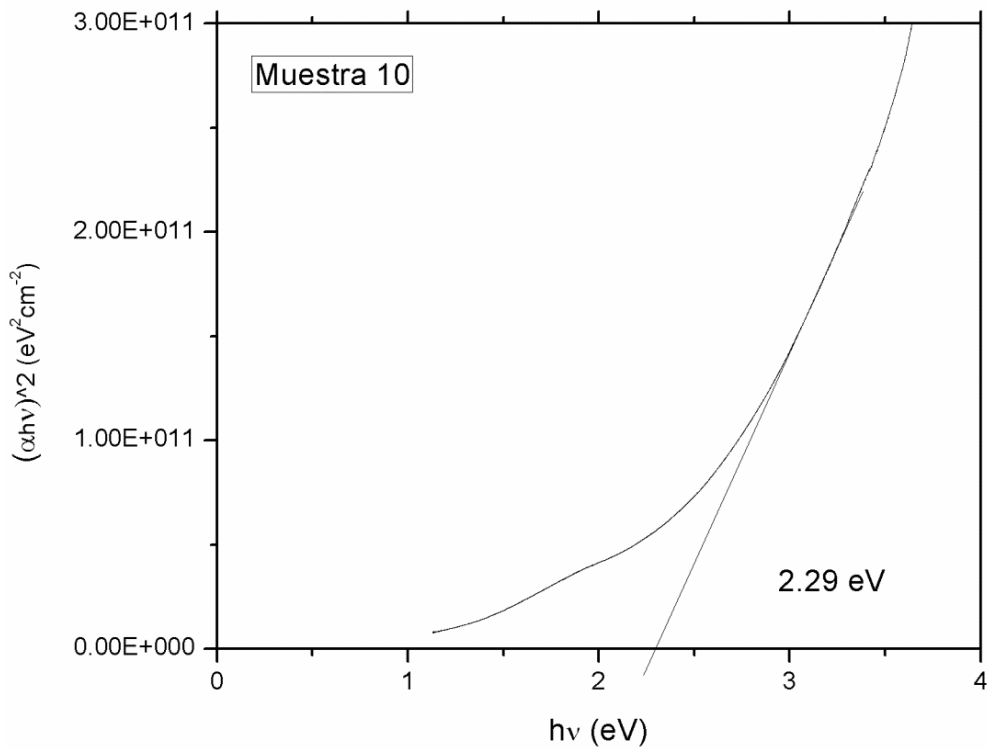


Figura 26. Gráfica de Tauc de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  para la muestra 10, la línea recta representa la extrapolación del rango lineal para obtener el valor de  $E_g$ .

En el cuadro 9 se muestran los resultados obtenidos de ancho de banda prohibida para las diferentes muestras, aquí se puede observar que estos valores se encuentran por arriba de los reportados para el compuesto análogo CZTS que se

encuentra en el rango de 1.45-1.5 eV (Sánchez y col., 2016), donde se han presentado las mayores eficiencias para este tipo de dispositivos.

#### 4.7 Análisis de las propiedades eléctricas a partir del efecto Hall

El análisis de efecto Hall se llevó a cabo a temperatura ambiente, utilizando muestras de dimensiones 1cm x 1cm, provenientes de la muestra original, utilizando contactos de indio en las cuatro esquinas, a partir de este análisis se obtuvieron los siguientes datos:

Cuadro 10. Resultados del análisis de efecto Hall.

Muestra		Concentración de portadores (cm <sup>-3</sup> )	Movilidad (cm <sup>2</sup> /Vs)	Resistividad (Ω cm)
6		-9.12x10 <sup>20</sup>	5.46x10 <sup>-1</sup>	1.27x10 <sup>-2</sup>
	σ	1.20x10 <sup>20</sup>	7.63x10 <sup>-2</sup>	0
7		-9.43x10 <sup>20</sup>	2.19x10 <sup>-1</sup>	4.94x10 <sup>-2</sup>
	σ	5.99x10 <sup>20</sup>	0.20	1.29x10 <sup>-5</sup>
8		-2.90x10 <sup>21</sup>	3.96x10 <sup>-1</sup>	5.48x10 <sup>-3</sup>
	σ	2.82x10 <sup>20</sup>	3.93x10 <sup>-2</sup>	1.91x10 <sup>-6</sup>
9		-3.30x10 <sup>20</sup>	4.45	1.89x10 <sup>-2</sup>
	σ	6.95x10 <sup>20</sup>	4.23	1.67 x10 <sup>-5</sup>
10		-4.60x10 <sup>21</sup>	5.34x10 <sup>-1</sup>	2.56 x10 <sup>-3</sup>
	σ	5.11x10 <sup>20</sup>	5.90x10 <sup>-2</sup>	5x10 <sup>-7</sup>
11		-1.53x10 <sup>21</sup>	2.58	1.68x10 <sup>-3</sup>
	σ	3.64x10 <sup>20</sup>	0.81	1.26x10 <sup>-6</sup>

De acuerdo a lo reportado para los dispositivos basados en CZTS con mejores eficiencias, se tienen los rangos para los parámetros más representativos, los cuales son: concentración de portadores ~1x10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>, movilidad 6-30 cm<sup>2</sup>/Vs y resistividad 1x10<sup>2</sup> – 1x10<sup>4</sup> Ω cm (Sánchez y col., 2016). El primer aspecto que sobresale de los resultados obtenidos, los cuales se observan en el cuadro 10, es el hecho de que la concentración de portadores presenta valores negativos en todos los casos, por lo cual sería un material tipo n, lo que es contrario a lo



esperado ya que el material CZTS es tipo p y se esperaba obtener un comportamiento similar, aún así la concentración de portadores que presenta el material es inclusive por encima del valor reportado para los dispositivos con mejores desempeños, no obstante, los valores obtenidos en los otros dos parámetros se encuentran fuera del rango reportado.

## 5. CONCLUSIONES

Se obtuvo el material cuaternario  $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_4$ , estudiándose dos rutas diferentes para su obtención,  $\text{V/CuS/ZnS/FeS}$  y  $\text{V/CuS/FeS/ZnS}$ , siendo la segunda la que se encontró como óptima para la evaporación en alto vacío, asimismo se efectuaron tratamientos térmicos en vacío y en atmosfera de azufre a temperaturas de  $550\text{ }^\circ\text{C}$  y  $580\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que en este rango es donde se han reportado los mejores resultados. Se realizó la caracterización estructural, morfológica, óptica y eléctrica de las muestras obtenidas, con lo que, el material obtenido se asoció con una estructura tipo kesterita, la cual se identificó por medio de difracción de rayos X, y aún cuando no se contaba con un patrón para el material específico, se observó la desaparición de los patrones de los precursores y se hizo la relación con el material  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , el cual se tomó como base para este trabajo. De este análisis no se descarta la presencia de fases secundarias, sin embargo, se identificó como fase principal a la kesterita en todos los casos, aunque el análisis de composición, EDS, arrojó que la muestra 10, fue la más cercana a la estequiometría  $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_4$ . A partir del análisis de rayos X, también se obtuvo el tamaño de grano, el cuál coincide con el reportado para el  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  obtenido a partir de evaporación en alto vacío usando sulfuros como precursores y posteriormente tratado térmicamente en atmosfera de azufre.

Se encontró que la superficie de las muestras presento una ligera oxidación de acuerdo a los datos de XPS y también que el material obtenido presentó una superficie rica en Zn y pobre en Cu, no obstante le perfil de profundidad no mostró cambio significativo en la señal y por lo tanto en la composición.

A partir de los análisis de UV-Vis se obtuvieron valores de ancho de banda prohibida  $>2\text{ eV}$ , sin embargo, el coeficiente de absorción obtenido se encuentra dentro del rango óptimo para los dispositivos solares.

Se determinó que el material obtenido es tipo n, a diferencia del CZTS cuya naturaleza es tipo p, esto constituye una gran sorpresa, más podría seguir siendo de utilidad como parte de una unión p-n para una celda solar.

Como perspectivas para este trabajo quedarían:

- La identificación de la existencia de fases secundarias en el material, lo cual podría llevarse a cabo con un estudio de espectroscopia Raman.
- Obtener un material más cercano a la estequiometría  $\text{Cu}_2\text{ZnFeS}_4$ .
- Obtener las películas delgadas utilizando un rango más amplio de temperaturas en el tratamiento térmico, pues a pesar de que se utilizaron las temperaturas con mejores resultados reportados, valdría la pena caracterizar las propiedades del material en un rango más amplio.
- Realizar la celda solar utilizando este material, para conocer la eficiencia que presenta y poder realizar optimizaciones en el material.

## 6. REFERENCIAS

**Abou-Ras** D, T. K. (2011). Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells. Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. XVII, 299-300.

**Akhtar** M S, Alenad A, Malik M A. Synthesis of mackinwanite FeS thin films from acidic chemical baths. Materials Science in Semiconductor Processing. **2015**; 32:1-5.

**Ankur** K, Wills A W, Ammerman L M, Norrisz D J, Aydil E S. Size control and quantum confinement in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals. The Royal Society of Chemistry, **2011**; 11721–11723.

**Bär** M, Schubert B-A, Marsen B, Krause S, Pookpanratana S, Unold T, Weiunhardt L, Heske C, Schock H-W. Native oxidation and Cu-poor surface structure of thin film  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell absorbers. Applied Physics Letters. **2011**; 99: 112103-1-112103-3.

**Calderón** C, Gordillo G, Bartolo-Pérez P. (2015). XPS analysis and characterizaion of thin films  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  grown using a novel solution based route. Materials Science in Semiconductor Processing, 492-498.

**Callister** W D, Rethwisch D G. (2010). Materials Science and Engineering. An Introduction. USA: John Wiley & Sons, Inc. 8th ed. 11, 74-76, 733-738, 746-747.

**Chen** H, Zhu L, Liu H, Li W. Efficient iron sulfide counter electrode for quantum dots-sensitized solar cells. Journal of Power Sources, **2013**; 21.

**Dittrich** T, Belaidi A, Ennaoui A. Concepts of inorganic solid-state nanostructured solarcells. Solar EnergyMaterials&SolarCells, **2011**; 1527–1536.

**Fernandes** P A, Salomé P M P, Sartori A F, Malaquias J, Cunha A F, Schubert B A, González J C, Ribeiro G M. Effects of sulphurization time on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorbers

and thin films solar cells obtained from metallic precursors. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2013**; 157-165.

**Flammersberger H. (2010)**. Experimental study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Upsala, Suecia.

**Fraas L, Partian L. (2010)**. Solar cells and their applications. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 3-4, 137

**Garratt-Reed A, Bell D. (2003)**. Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope. USA: BIOS Scientific Publishers Limited. 117

**González J C, Fernandes P A, Ribeiro G M, Abelenda A, Viana E R, Salomé P M P, Cunha A F.** Influence of the sulphurization time on the morphological, chemical, structural and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  polycrystalline thin films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2014; 58-64.

**Hu Y, Zheng Z, Jia H, Tang Y, Zhang L.** Selective Synthesis of FeS and  $\text{FeS}_2$  Nanosheet Films on Iron Substrates as Novel Photocathodes for Tandem Dye-Sensitized Solar Cells. *American Chemical Society*, **2008**; 6: 13037-13042.

**Hsu W C, Repins I, Beall C, DeHeart C, Teeter G, To B, Yang Y, Noufi R.** The effect of Zn excess on kesterite solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013; 160-164.

**Jha A R. (2010)**. Solar cell technology and applications. Estados Unidos de America: Taylor and Francis Group, LLC.

**Kitai A. (2011)**. Principles of solar cells, LEDs, and diodes : the role of the PN junction. Reino Unido: John Wiley & Sons, Ltd. 2-3, 9, 13.

**Kumar C S. (2012)**. Raman Spectroscopy for Material Characterization. New York: Springer. 2.

**Kuzmany H. (2009)**. Solid-State Spectroscopy An Introduction. Berlin: Springer, second Edition. 129

**Maji S K, Dutta A K, Biswas P, Karmakar B, Mondal A, Adhikary B.** Nanocrystalline FeS thin film used as an anode in photo-electrochemical solar cell and as hydrogen peroxide sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2012**; 726-732.

**Mattox D M. (2010).** Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. 2nd Edition, Elsevier, 195-197, 204.

**Meng X, Deng H, He J, Sun L, Yang P, Chu J.** Synthesis, structure, optics and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  thin film. *Materials Letters*, **2015**; 61-63.

**Oliveira T A, Coutinho J, Torres V J B.** Born effective charges of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  quaternary compound: First principles calculations. *Thin Solid Films*, **2012**; 311-313.

**Platzer-Björkman C, J. H.** Influence of precursor sulfur content on film formation and compositional changes in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  films and solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2012**; 110-117.

**Quiroz H P, Calderón J A, Dussan A.** Estructura cristalina del compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  depositado por co-evaporación: análisis comparativo estannita-kesterita. *Universitas Scientiarum* 19(2). **2014**; 115-121.

**Ramaiah S K.** Growth and Characterization of  $\text{Cu}_2(\text{ZnSn})(\text{SSe})_4$ . *Thin Films and Their Solar Cells* Thin Film Solar Cells From Earth Abundant Materials. **2014**; 67–140.

**Sánchez T G, Mathew X, Mathews N R.** Obtaining phase-pure CZTS thin films by annealing vacuum evaporated CuS/SnS/ZnS stack. *Journal of Crystal Growth* 445. **2016**; 15-23.

**Schubert B-A, Marsen B, Cinque S, Unold T, Klenk R.**  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells by fast coevaporation. *Progress in photovoltaics: research and application*, **2011**; 4, 93-96.

**Seshan K. (2002).** Handbook of thin-film deposition processes and techniques Principles, Methods, Equipment and Applications. New York, USA: Noyes Publications. 14.

**Siebentritt S**, et. al. What is the band gap of kesterite?. Solar Energy Materials and Solar Cells. **2015**; 1-4.

**Skoog D. H. (2007)**. Principles of Instrumental Analysis. Canada: Thomson Brooks/Cole, Sixth Edition. 336-337, 481.

**Touati R**, Rabeh M B, Kanzari M. Structural and Optical Properties of the New Absorber  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films Grown by Vacuum Evaporation Method. Energy Procedia, 2013; 44-51.

**Valle Rios L E**, Nelder K, Gurieva G, Schorr S. Existence of off-stoichiometric single phase kesterite. Journal of Alloys and Compounds 657. **2016**; 408-413.

**Wagner C D**, W. R. **(1979)**. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. USA: Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division.

**Zaleta, A. (2009)**. Estudio de las propiedades estructurales y luminiscentes de películas de  $\text{TiO}_2$  impurificadas con  $\text{Eu}^{3+}$  sintetizadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. México: Instituto Politécnico Nacional.

**Zhao Z**, Ma C, Cao Y, Yi J, He X, Qiu J. Electronic structure and optical properties of wurtzite kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . Physics Letters A, 2013; 417-422.

## 7. ANEXOS

### 1. Patrones de difracción de rayos X.

PDF#37-0477: QM=Common(+); d=Diffractometer; l=(Unknown)

Troilite-2H

FeS

Radiation=CuKa1 Lambda=1.5406 Filter=

Calibration= 2T=15.055-89.878 I/lc(RIR)=

Ref: Level-1 PDF

Hexagonal, P63/mmc(194) Z=12 mp=

CELL: 5.9676 x 5.9676 x 11.761 <90.0 x 90.0 x 120.0> P.S=

Density(c)=4.829 Density(m)= Mwt= Vol=362.7

Ref: Ibid.

Strong Lines: 2.10/X 2.66/5 2.98/5 1.72/3 2.94/1 1.33/1 4.74/1 1.93/1

2-Theta	d(Å)	I(f)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d	n <sup>2</sup>
15.055	5.8800	2.0	(0 0 2)	7.527	0.0850	1.0686	
17.137	5.1700	3.0	(1 0 0)	8.568	0.0967	1.2153	
18.717	4.7370	8.0	(1 0 1)	9.358	0.1056	1.3264	
28.558	3.1230	2.0	(1 0 3)	14.279	0.1601	2.0119	
29.919	2.9840	50.0	(1 1 0)	14.960	0.1676	2.1056	
30.378	2.9400	14.0	(0 0 4)	15.189	0.1701	2.1371	
33.665	2.6600	50.0	(1 1 2)	16.833	0.1880	2.3621	
34.687	2.5840	2.0	(2 0 0)	17.343	0.1935	2.4316	
35.524	2.5250	6.0	(2 0 1)	17.762	0.1980	2.4884	
41.845	2.1570	6.0	(2 0 3)	20.923	0.2318	2.9129	
42.173	2.1410	5.0	(1 0 5)	21.086	0.2335	2.9347	
43.145	2.0950	100.0	(1 1 4)	21.572	0.2387	2.9991	
46.283	1.9600	1.0	(0 0 6)	23.141	0.2551	3.2057	
46.458	1.9530	3.0	(2 1 0)	23.229	0.2560	3.2172	
46.762	1.9410	4.0	(2 0 4)	23.381	0.2576	3.2371	
47.123	1.9270	8.0	(2 1 1)	23.561	0.2595	3.2606	
49.098	1.8540	1.0	(2 1 2)	24.549	0.2697	3.3890	
49.698	1.8330	1.0	(1 0 6)	24.849	0.2728	3.4278	
52.286	1.7482	6.0	(2 1 3)	26.143	0.2860	3.5941	
52.564	1.7396	6.0	(2 0 5)	26.282	0.2874	3.6119	
53.123	1.7226	30.0	(3 0 0)	26.562	0.2903	3.6475	
53.733	1.7045	3.0	(3 0 1)	26.866	0.2933	3.6862	
55.541	1.6532	1.0	(3 0 2)	27.771	0.3024	3.8006	
56.091	1.6383	6.0	(1 1 6)	28.045	0.3052	3.8352	
56.511	1.6271	2.0	(2 1 4)	28.256	0.3073	3.8616	
57.652	1.5976	1.0	(1 0 7)	28.826	0.3130	3.9329	
58.469	1.5772	1.0	(3 0 3)	29.234	0.3170	3.9838	



61.674	1.5027	3.0	( 2 1 5)	30.837	0.3327	4.1813
62.174	1.4918	2.0	( 2 2 0)	31.087	0.3352	4.2118
62.426	1.4864	2.0	( 3 0 4)	31.213	0.3364	4.2271
63.202	1.4700	7.0	( 0 0 8)	31.601	0.3401	4.2743
64.381	1.4459	4.0	( 2 2 2)	32.190	0.3458	4.3455
65.011	1.4334	2.0	( 3 1 0)	32.505	0.3488	4.3834
65.551	1.4229	2.0	( 3 1 1)	32.775	0.3514	4.4158
66.010	1.4141	1.0	( 1 0 8)	33.005	0.3536	4.4432
67.322	1.3897	1.0	( 3 0 5)	33.661	0.3598	4.5213
69.806	1.3462	2.0	( 3 1 3)	34.903	0.3714	4.6673
70.764	1.3303	8.0	( 2 2 4)	35.382	0.3759	4.7231
71.463	1.3190	6.0	( 1 1 8)	35.732	0.3791	4.7636
73.195	1.2920	2.0	( 4 0 0)	36.598	0.3870	4.8631
73.433	1.2884	3.0	( 3 1 4)	36.717	0.3881	4.8767
73.713	1.2842	3.0	( 4 0 1)	36.857	0.3893	4.8927
74.144	1.2778	1.0	( 2 0 8)	37.072	0.3913	4.9172
74.423	1.2737	3.0	( 2 1 7)	37.211	0.3926	4.9330
74.891	1.2669	1.0	( 1 0 9)	37.445	0.3947	4.9595
75.239	1.2619	1.0	( 4 0 2)	37.619	0.3962	4.9791
77.765	1.2271	3.0	( 4 0 3)	38.882	0.4075	5.1204
77.999	1.2240	3.0	( 3 1 5)	39.000	0.4085	5.1333
79.644	1.2028	1.0	( 3 0 7)	39.822	0.4157	5.2238
80.914	1.1871	2.0	( 2 2 6)	40.457	0.4212	5.2929
81.029	1.1857	3.0	( 3 2 0)	40.515	0.4217	5.2991
81.261	1.1829	3.0	( 4 0 4)	40.631	0.4227	5.3117
81.528	1.1797	3.0	( 3 2 1)	40.764	0.4238	5.3261
81.890	1.1754	6.0	( 0 0 10)	40.945	0.4254	5.3456
82.677	1.1662	1.0	( 2 0 9)	41.338	0.4287	5.3877
83.015	1.1623	1.0	( 3 2 2)	41.508	0.4302	5.4058
85.487	1.1349	3.0	( 3 2 3)	42.744	0.4406	5.5363
85.712	1.1325	3.0	( 4 0 5)	42.856	0.4415	5.5481
86.156	1.1278	1.0	( 4 1 0)	43.078	0.4433	5.5712
86.653	1.1226	3.0	( 4 1 1)	43.327	0.4454	5.5970
87.070	1.1183	6.0	( 3 0 8)	43.535	0.4471	5.6185
88.136	1.1075	3.0	( 4 1 2)	44.068	0.4515	5.6733
89.878	1.0905	2.0	( 3 1 7)	44.939	0.4585	5.7617

### **Name and formula**

Reference code: 01-089-2425

Compound name: Zinc Sulfide

Empirical formula: SZn

Chemical formula: ZnS

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Rhombohedral  
Space group: R3m  
Space group number: 160

a (Å): 3.8200  
b (Å): 3.8200  
c (Å): 150.2400  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 120.0000

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 1898.64  
Z: 48.00

RIR: 2.46

### **Status, subfiles and quality**

Status: Alternate Pattern  
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
ICSD Pattern  
Inorganic  
Quality: Indexed (I)

### **Comments**

ANX: AX  
Creation Date: 11/20/2008  
Modification Date: 1/22/2010  
ANX: AX  
Analysis: S1 Zn1  
Formula from original source: Zn S  
ICSD Collection Code: 43071  
Calculated Pattern Original Remarks: Zhdanov-symbol: (10 6)3. Structures:  
Polytype Structure: 48R. Test from external database:  
The lattice Parameters are unusual but agree with the  
paper. Minor Warning: Minor test comments from ICSD  
exist. No e.s.d reported/abstracted on the cell  
dimension. No R factors reported/abstracted. Wyckoff

Sequence: a32(R3MH). Unit Cell Data Source: Single Crystal.

## References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
Structure: *Mardix, S., Brafman, O., Acta Crystallogr., 23, 501, (1967)*

## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	50.08000	1.763	0.1
2	0	0	6	25.04000	3.526	0.1
3	0	0	9	16.69330	5.290	0.1
4	0	0	12	12.52000	7.055	0.1
5	0	0	15	10.01600	8.822	0.1
6	0	0	18	8.34670	10.590	0.1
7	0	0	21	7.15430	12.362	0.1
8	0	0	24	6.26000	14.136	0.1
9	0	0	27	5.56440	15.914	0.1
10	0	0	30	5.00800	17.696	0.1
11	0	0	33	4.55270	19.482	0.1
12	0	0	36	4.17330	21.273	0.1
13	0	0	39	3.85230	23.069	0.1
14	0	0	42	3.57710	24.871	0.1
15	1	0	4	3.29550	27.035	3.8
16	0	1	5	3.28840	27.095	4.1
17	1	0	7	3.26960	27.253	1.1
18	1	0	10	3.23080	27.587	3.8
19	0	1	11	3.21520	27.724	7.8
20	1	0	13	3.18050	28.032	18.7
21	0	1	14	3.16140	28.205	24.5
22	0	0	48	3.13000	28.494	69.8
23	1	0	16	3.12020	28.585	100.0
24	0	1	17	3.09830	28.792	27.8
25	1	0	19	3.05190	29.239	15.5
26	0	1	20	3.02760	29.479	10.5
27	1	0	22	2.97730	29.989	2.5
28	0	1	23	2.95130	30.259	0.7
29	0	0	51	2.95130	30.259	0.7
30	1	0	25	2.89810	30.828	0.4
31	0	1	26	2.87100	31.127	1.2
32	1	0	28	2.81600	31.751	2.8
33	0	1	29	2.78820	32.076	3.2

34	0	0	54	2.78220	32.147	2.0
35	1	0	31	2.73230	32.750	3.3
36	0	1	32	2.70430	33.099	8.3
37	1	0	34	2.64830	33.820	2.2
38	0	1	35	2.62030	34.192	1.7
39	1	0	37	2.56480	34.955	0.7
40	0	1	38	2.53720	35.348	0.3
41	0	1	41	2.45560	36.564	0.1
42	1	0	43	2.40220	37.406	0.3
43	0	1	44	2.37600	37.834	0.3
44	1	0	46	2.32420	38.711	0.2
45	0	1	47	2.29880	39.156	0.1
46	0	0	66	2.27640	39.557	0.1
47	1	0	49	2.24880	40.063	0.1
48	0	1	50	2.22430	40.524	0.2
49	1	0	52	2.17620	41.460	0.4
50	0	0	69	2.17620	41.460	0.4
51	0	1	53	2.15260	41.936	0.4
52	1	0	55	2.10640	42.901	0.1
53	1	0	58	2.03950	44.381	0.7
54	0	1	59	2.01790	44.882	1.7
55	1	0	61	1.97560	45.897	4.9
56	0	1	62	1.95490	46.412	6.6
57	1	0	64	1.91450	47.450	28.3
58	1	1	0	1.91000	47.569	72.0
59	1	1	3	1.91000	47.569	72.0
60	1	1	6	1.90450	47.715	34.0
61	1	1	9	1.89470	47.977	9.3
62	0	1	65	1.89470	47.977	9.3
63	1	1	12	1.88820	48.153	5.2
64	1	0	67	1.85620	49.037	6.1
65	0	0	81	1.85620	49.037	6.1
66	0	1	68	1.83730	49.575	4.3
67	1	0	70	1.80060	50.656	1.2
68	1	1	30	1.78260	51.205	0.3
69	0	1	71	1.78260	51.205	0.3
70	1	0	73	1.74750	52.310	0.3
71	0	1	74	1.73040	52.867	0.9
72	0	0	87	1.72690	52.982	0.5
73	1	0	76	1.69700	53.991	2.3
74	0	1	77	1.68060	54.561	2.9
75	1	0	79	1.64880	55.704	3.3
76	2	0	8	1.64880	55.704	3.3
77	0	2	10	1.64420	55.873	2.3
78	2	0	11	1.64210	55.951	1.5

79	0	2	13	1.63740	56.126	3.5
80	0	2	16	1.63040	56.388	40.8
81	1	1	48	1.63040	56.388	40.8
82	2	0	17	1.62590	56.558	23.2
83	0	2	19	1.61910	56.817	2.5
84	2	0	20	1.61540	56.959	2.2
85	0	0	93	1.61540	56.959	2.2
86	0	2	22	1.60760	57.261	0.5
87	1	1	51	1.60280	57.449	1.6
88	1	0	82	1.60280	57.449	1.6
89	0	1	83	1.58800	58.035	1.0
90	0	2	28	1.58070	58.329	0.5
91	1	1	54	1.57570	58.532	0.6
92	2	0	29	1.57570	58.532	0.6
93	0	2	31	1.56500	58.971	1.5
94	0	0	96	1.56500	58.971	1.5
95	1	0	85	1.56010	59.175	1.7
96	2	0	32	1.56010	59.175	1.7
97	0	2	34	1.54910	59.637	0.4
98	0	1	86	1.54480	59.820	0.3
99	1	1	57	1.54480	59.820	0.3
100	2	0	35	1.54350	59.876	0.3
101	0	2	37	1.53190	60.376	0.1
102	2	0	38	1.52590	60.638	0.1
103	2	0	41	1.50760	61.454	0.1
104	0	1	89	1.50360	61.635	0.1
105	0	2	43	1.49500	62.028	0.1
106	1	1	63	1.49080	62.223	0.1
107	2	0	44	1.48860	62.325	0.1
108	1	0	91	1.47720	62.860	0.1
109	0	2	46	1.47560	62.936	0.1
110	2	0	47	1.46910	63.247	0.1
111	0	1	92	1.46440	63.474	0.1
112	1	1	66	1.46440	63.474	0.1
113	0	2	49	1.45580	63.893	0.1
114	2	0	50	1.44910	64.223	0.1
115	1	0	94	1.43910	64.724	0.1
116	1	1	69	1.43550	64.906	0.1
117	0	2	52	1.43550	64.906	0.1
118	2	0	53	1.42870	65.253	0.1
119	0	2	55	1.41490	65.970	0.1
120	1	0	97	1.40270	66.618	0.1
121	0	2	58	1.39410	67.083	0.2
122	0	1	98	1.39100	67.253	0.1
123	2	0	59	1.38710	67.467	0.4

124	1	1	75	1.38240	67.727	0.2
125	0	2	61	1.37320	68.243	1.1
126	2	0	62	1.36620	68.642	1.4
127	0	2	64	1.35220	69.454	5.3
128	2	0	65	1.34510	69.873	2.0
129	1	1	81	1.33110	70.718	1.4
130	0	2	67	1.33110	70.718	1.4
131	2	0	68	1.32410	71.148	1.1
132	0	2	70	1.31020	72.020	0.3
133	1	1	84	1.30550	72.320	0.2
134	2	0	71	1.30320	72.468	0.1
135	0	2	73	1.28930	73.376	0.1
136	1	1	87	1.28240	73.836	0.2
137	2	0	74	1.28240	73.836	0.2
138	0	2	76	1.26860	74.775	0.6
139	2	0	77	1.26170	75.255	0.8
140	2	1	7	1.24810	76.221	1.0
141	0	2	79	1.24810	76.221	1.0
142	1	2	11	1.24520	76.430	1.1
143	2	1	10	1.24520	76.430	1.1
144	1	2	14	1.24130	76.714	3.2
145	2	0	80	1.24130	76.714	3.2
146	2	1	16	1.23940	76.853	5.1
147	2	1	19	1.23500	77.177	2.0
148	1	1	93	1.23340	77.296	1.0
149	1	2	20	1.23340	77.296	1.0
150	2	1	22	1.22990	77.557	0.6
151	1	2	23	1.22780	77.715	0.5
152	0	2	82	1.22780	77.715	0.5
153	2	1	25	1.22420	77.986	0.3
154	1	2	26	1.22110	78.222	0.3
155	2	0	83	1.22110	78.222	0.3
156	2	1	28	1.21780	78.475	0.4
157	1	2	29	1.21550	78.652	0.3
158	2	1	31	1.21050	79.040	1.9
159	1	1	96	1.21050	79.040	1.9
160	1	2	32	1.20830	79.212	1.3
161	0	2	85	1.20830	79.212	1.3
162	2	1	34	1.20320	79.615	0.2
163	1	2	35	1.20050	79.830	0.2
164	2	0	86	1.20050	79.830	0.2
165	2	1	37	1.19500	80.272	0.1
166	1	2	38	1.19220	80.499	0.1
167	1	2	41	1.18340	81.222	0.1
168	2	0	89	1.18150	81.380	0.1

169	2	1	43	1.17730	81.732	0.1
170	1	2	44	1.17410	82.003	0.1
171	2	1	46	1.16770	82.550	0.1
172	0	2	91	1.16770	82.550	0.1
173	1	2	47	1.16450	82.827	0.1
174	2	0	92	1.16210	83.035	0.1
175	2	1	49	1.15780	83.413	0.1
176	1	2	50	1.15440	83.714	0.1
177	2	1	52	1.14750	84.333	0.1
178	2	0	95	1.14400	84.651	0.1
179	1	2	53	1.14400	84.651	0.1
180	2	1	55	1.13690	85.304	0.1
181	1	2	56	1.13330	85.640	0.1
182	2	1	58	1.12610	86.321	0.1
183	1	2	59	1.12240	86.675	0.3
184	2	1	61	1.11490	87.405	0.8
185	1	2	62	1.11120	87.770	1.2
186	2	1	64	1.10360	88.532	5.6
187	0	3	3	1.10270	88.623	6.4
188	3	0	0	1.10270	88.623	6.4
189	0	3	9	1.09980	88.918	4.6
190	1	2	65	1.09980	88.918	4.6
191	0	3	15	1.09610	89.298	0.9
192	2	1	67	1.09210	89.714	1.2
193	0	3	21	1.08990	89.944	0.7
194	1	2	68	1.08820	90.123	0.9
195	3	0	24	1.08600	90.356	0.5

### **Name and formula**

Reference code: 01-079-2321

Compound name: Copper Sulfide

Empirical formula: CuS

Chemical formula: CuS

### **Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal

Space group: P63/mmc

Space group number: 194

a (Å): 3.7881  
b (Å): 3.7881  
c (Å): 16.3331  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 120.0000

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 202.98

Z: 6.00

RIR: 3.22

### **Status, subfiles and quality**

Status: Alternate Pattern  
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic  
Common Phase  
Forensic  
ICSD Pattern  
Inorganic  
Superconducting Material  
Quality: Blank (B)

### **Comments**

ANX: AX  
Creation Date: 11/20/2008  
Modification Date: 1/22/2010  
ANX: AX  
Analysis: Cu1 S1  
Formula from original source: Cu S  
ICSD Collection Code: 67581  
Calculated Pattern Original Remarks: Stable above 55 K (2nd ref., Tomaszewski),  
below Cmcm  
Significant Warning: ICSD Warning on inter-atomic distances exist  
Wyckoff Sequence: f e d c(P63/MMC)  
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

### **References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: Gotsis, H.J., Barnes, A.C., Strange, P., *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 10461, (1992)



### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	8.16650	10.825	7.9
2	0	0	4	4.08330	21.748	1.2
3	1	0	0	3.28060	27.160	10.1
4	1	0	1	3.21640	27.713	21.6
5	1	0	2	3.04420	29.315	59.3
6	1	0	3	2.80990	31.821	100.0
7	0	0	6	2.72220	32.875	51.0
8	1	0	4	2.55740	35.060	0.4
9	1	0	5	2.31480	38.874	7.7
10	1	0	6	2.09490	43.148	3.4
11	0	0	8	2.04160	44.333	3.9
12	1	0	7	1.90140	47.798	16.7
13	1	1	0	1.89410	47.993	68.8
14	1	1	2	1.84510	49.352	0.7
15	1	0	8	1.73340	52.768	27.0
16	1	1	4	1.71820	53.272	1.0
17	2	0	0	1.64030	56.018	1.1
18	0	0	10	1.63210	56.324	2.2
19	2	0	1	1.63210	56.324	2.2
20	2	0	2	1.60820	57.238	4.9
21	1	0	9	1.58800	58.035	1.3
22	2	0	3	1.57060	58.740	10.7
23	1	1	6	1.55480	59.397	33.7
24	2	0	4	1.52210	60.806	0.1
25	2	0	5	1.46590	63.401	1.1
26	1	0	10	1.46210	63.585	2.6
27	2	0	6	1.40500	66.495	0.6
28	1	1	8	1.38860	67.384	4.3
29	0	0	12	1.36110	68.935	0.3
30	1	0	11	1.35270	69.424	4.6
31	2	0	7	1.34190	70.064	3.4
32	2	0	8	1.27870	74.085	6.5
33	1	0	12	1.25720	75.572	0.1
34	2	1	0	1.24000	76.809	0.5
35	1	1	10	1.23640	77.074	1.7
36	2	1	1	1.23640	77.074	1.7
37	2	1	2	1.22590	77.858	2.7
38	2	0	9	1.21690	78.544	0.3
39	2	1	3	1.20900	79.157	5.2
40	2	1	4	1.18650	80.966	0.1
41	1	0	13	1.17330	82.071	0.8
42	0	0	14	1.16660	82.645	0.7

43	2	1	5	1.15920	83.289	0.5
44	2	0	10	1.15740	83.448	0.8
45	2	1	6	1.12840	86.102	0.4
46	1	1	12	1.10530	88.360	0.5
47	2	0	11	1.10080	88.816	1.8
48	1	0	14	1.09920	88.980	4.0
49	2	1	7	1.09500	89.412	3.5
50	3	0	0	1.09350	89.568	5.6
51	3	0	1	1.09110	89.818	2.9
52	3	0	2	1.08390	90.580	0.1
53	3	0	3	1.07210	91.861	0.1
54	2	1	8	1.05980	93.243	5.4
55	3	0	4	1.05630	93.646	2.8
56	2	0	12	1.04740	94.689	0.1
57	3	0	5	1.03700	95.944	0.1
58	1	0	15	1.03340	96.388	0.6
59	2	1	9	1.02380	97.596	0.1
60	0	0	16	1.02080	97.982	0.4
61	3	0	6	1.01470	98.777	4.4
62	2	0	13	0.99740	101.123	0.5
63	1	1	14	0.99330	101.700	1.9
64	3	0	7	0.99020	102.142	1.0
65	2	1	10	0.98760	102.516	0.7
66	1	0	16	0.97470	104.426	0.3
67	3	0	8	0.96400	106.082	0.7
68	2	1	11	0.95170	108.073	1.5
69	2	0	14	0.95070	108.240	2.2
70	2	2	0	0.94700	108.861	2.9
71	2	2	2	0.94070	109.941	0.1
72	2	2	4	0.92200	113.329	0.5
73	1	0	17	0.92200	113.329	0.5
74	2	1	12	0.91660	114.362	0.1
75	3	1	0	0.90990	115.682	0.1
76	3	1	1	0.90850	115.964	0.7
77	3	0	10	0.90850	115.964	0.7
78	0	0	18	0.90720	116.227	0.6
79	2	0	15	0.90720	116.227	0.6
80	3	1	2	0.90430	116.820	0.8
81	1	1	16	0.89860	118.012	1.4
82	3	1	3	0.89740	118.268	1.2
83	2	2	6	0.89440	118.914	2.9
84	3	1	4	0.88810	120.306	0.1
85	2	1	13	0.88250	121.586	0.7
86	3	0	11	0.88050	122.053	0.3
87	3	1	5	0.87650	123.005	0.1

88	1	0	18	0.87460	123.465	0.1
89	2	0	16	0.86670	125.439	0.2
90	3	1	6	0.86300	126.400	0.1
91	2	2	8	0.85910	127.439	0.5
92	3	0	12	0.85250	129.265	0.2
93	2	1	14	0.84970	130.067	3.0
94	3	1	7	0.84770	130.651	2.7
95	3	1	8	0.83110	135.896	2.4
96	1	0	19	0.83110	135.896	2.4
97	2	0	17	0.82900	136.618	1.5
98	4	0	0	0.82020	139.822	0.1
99	4	0	1	0.81910	140.245	0.4
100	2	2	10	0.81910	140.245	0.4
101	1	1	18	0.81820	140.595	1.1
102	2	1	15	0.81820	140.595	1.1
103	0	0	20	0.81600	141.467	0.8
104	4	0	2	0.81600	141.467	0.8
105	4	0	3	0.81100	143.542	0.4
106	4	0	4	0.80410	146.657	0.1
107	3	0	14	0.79780	149.825	1.0

## 2. Reporte de XPS

### **Método y Equipo Empleado**

El análisis consiste en realizar la caracterización simple (superficial) por XPS empleando el cañón de compensación de carga, por la naturaleza aislante del substrato; con el fin de evitar éste fenómeno de carga electrostática al momento del análisis.

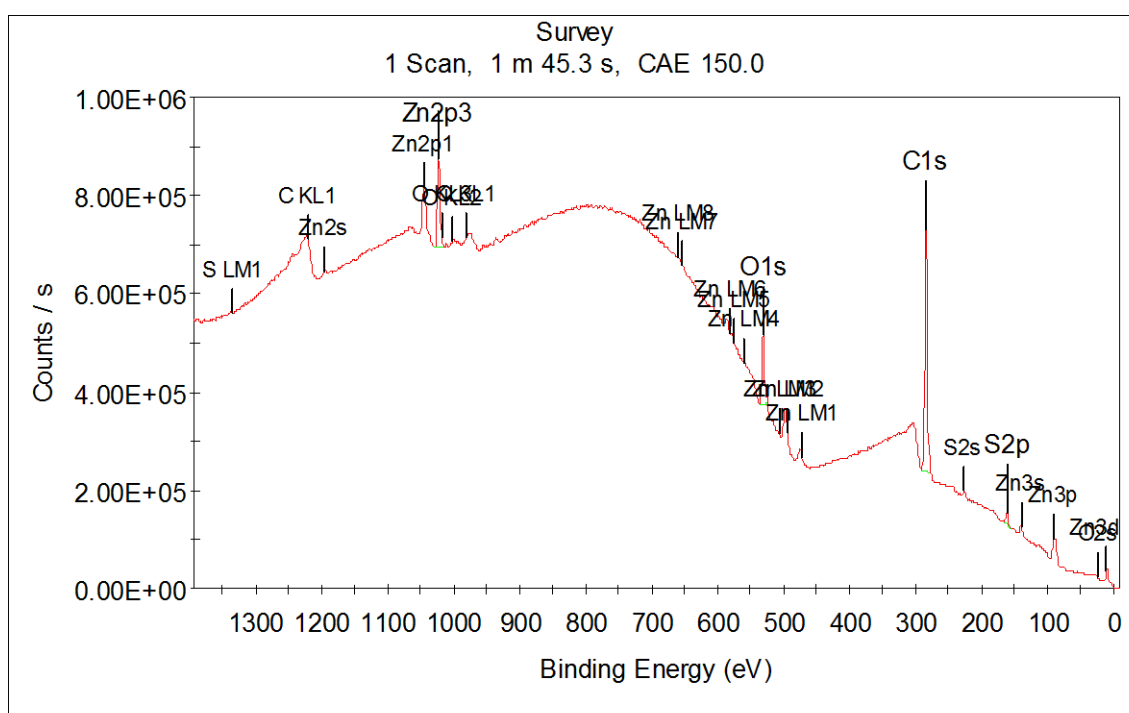
Posterior al análisis superficial, en ambas muestras se realizó un análisis de profundidad en unas cuantas capas; esto con el fin de observar si hubo cambio alguno en las señales de cada elemento identificado.

## Resultados

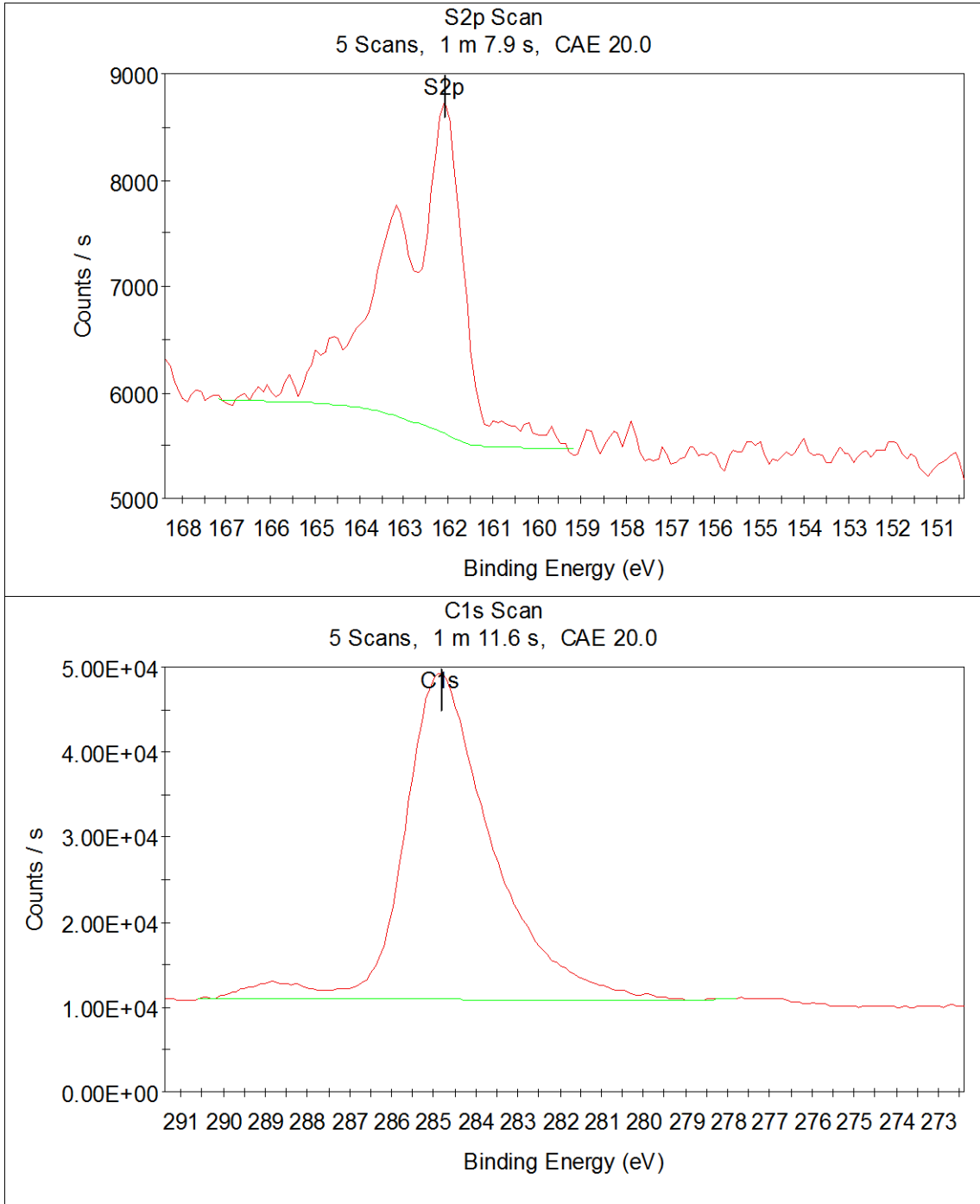
Muestra 11

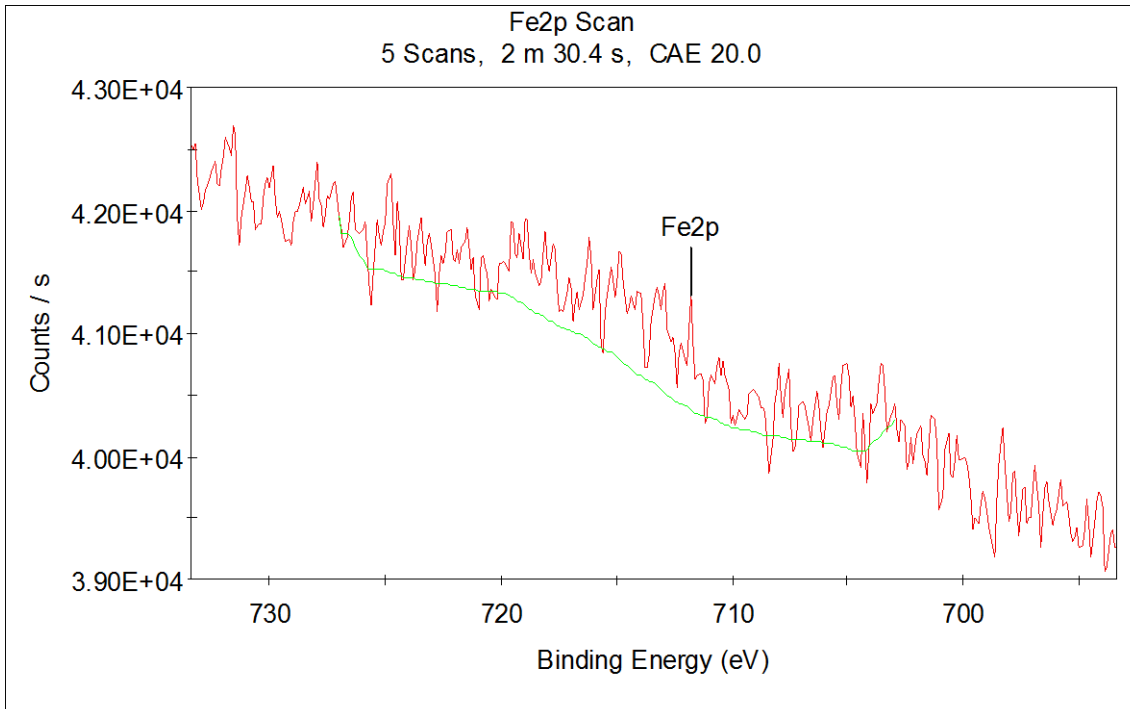
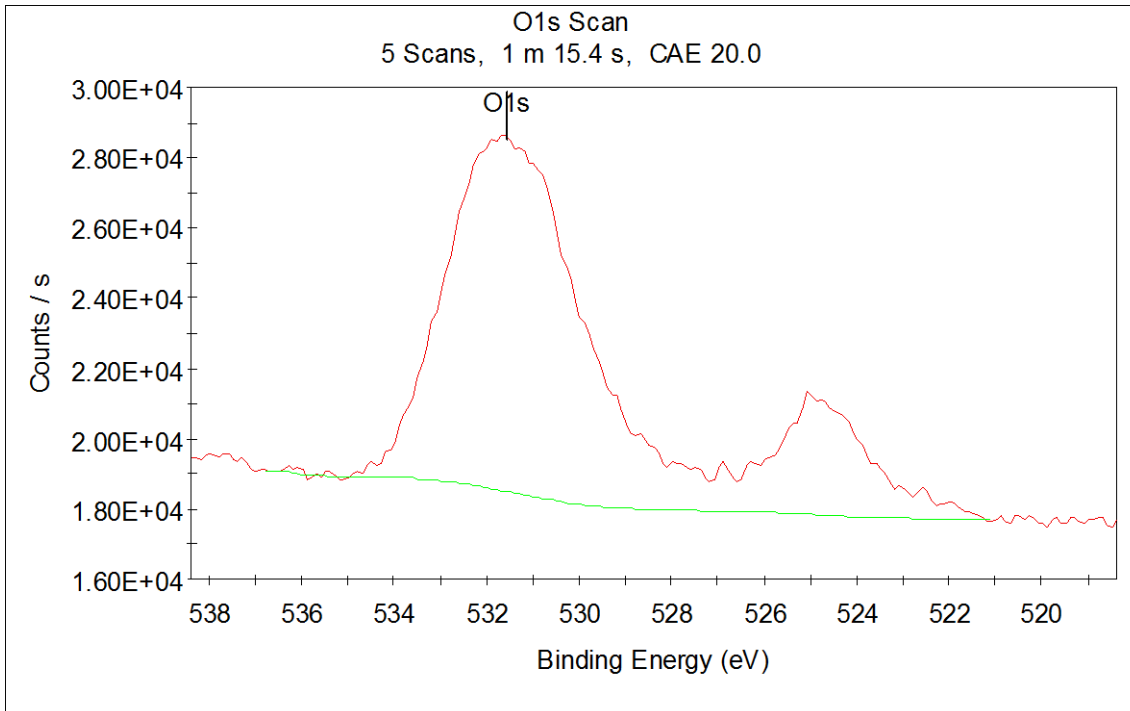
Análisis superficial

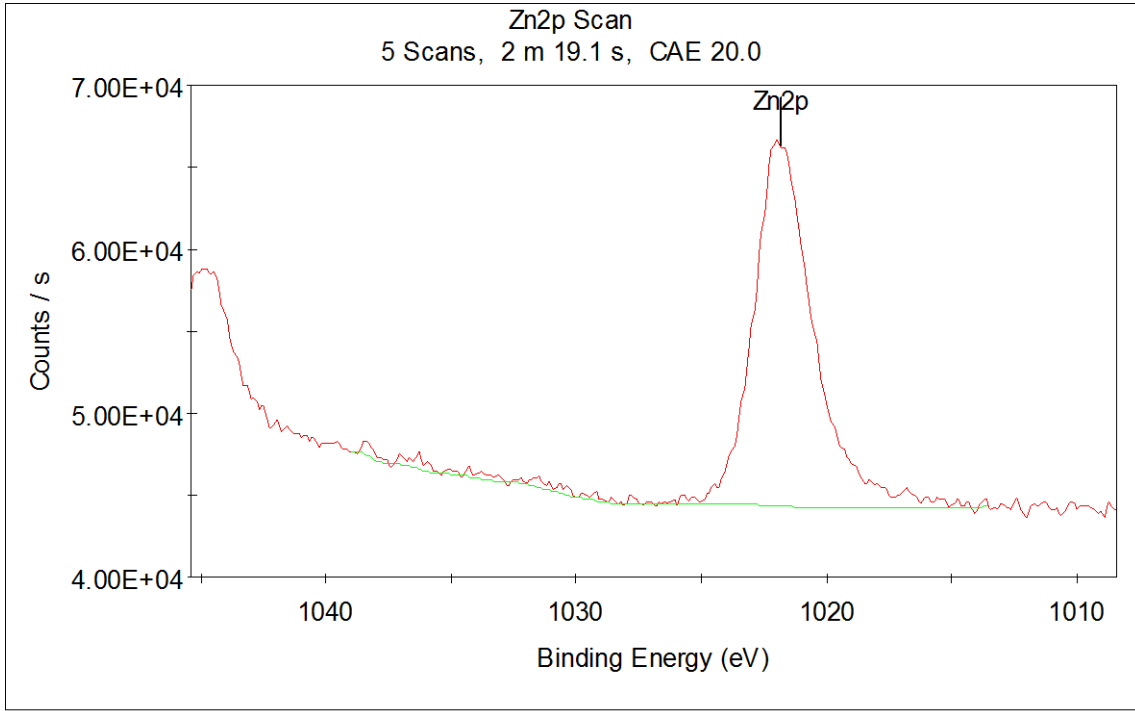
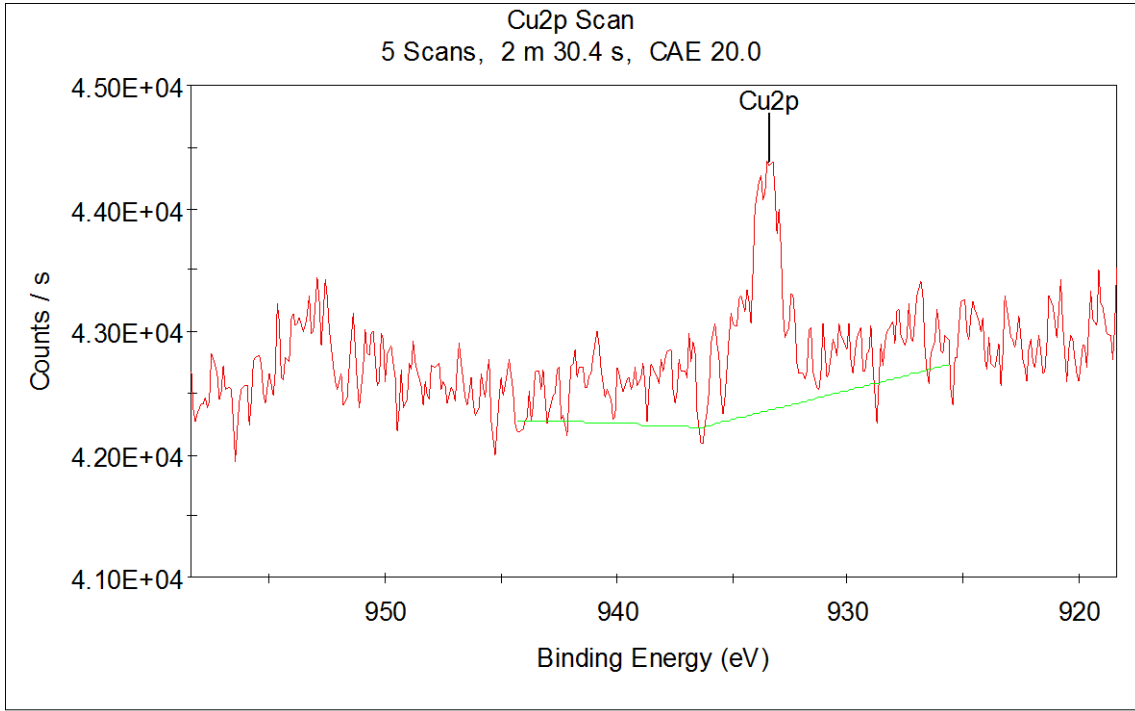
Source Gun	Al K
Type	Alpha
Spot Size	650 $\mu\text{m}$
Lens Mode	Standard



Name	Peak BE	Height CPS	SF
S2p3	160.91	18043.31	1.11
C1s	283.28	488341.94	1
O1s	530.42	141225.51	2.93
Zn2p3	1022.25	181900.53	18.92





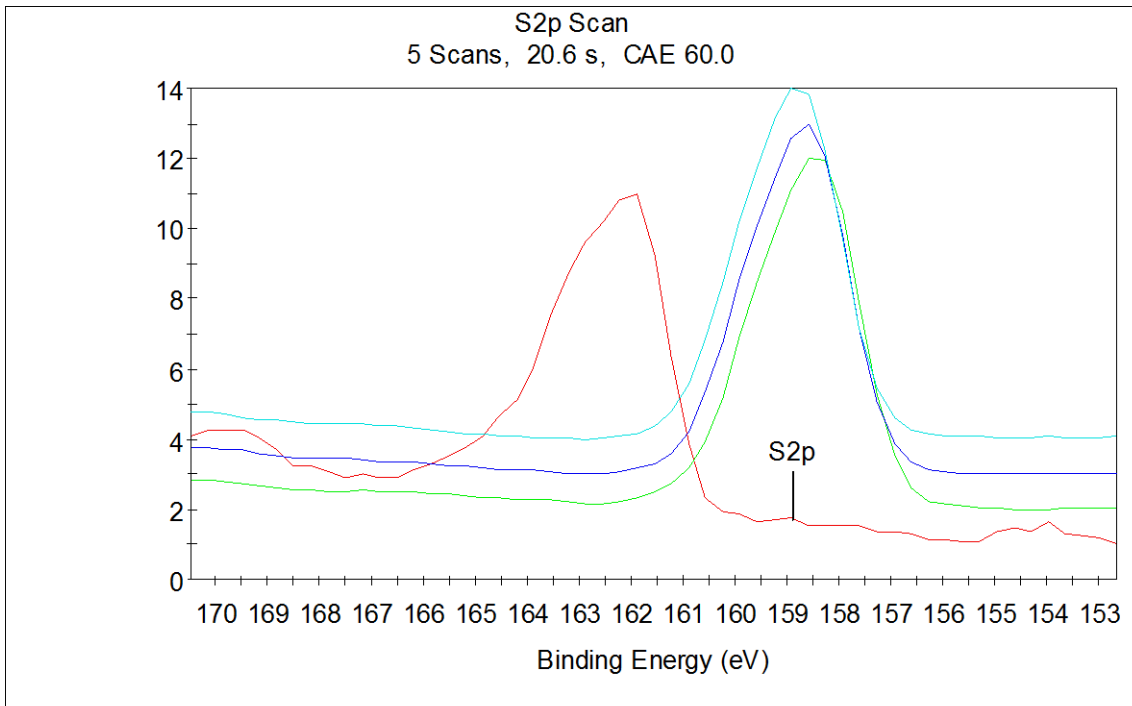
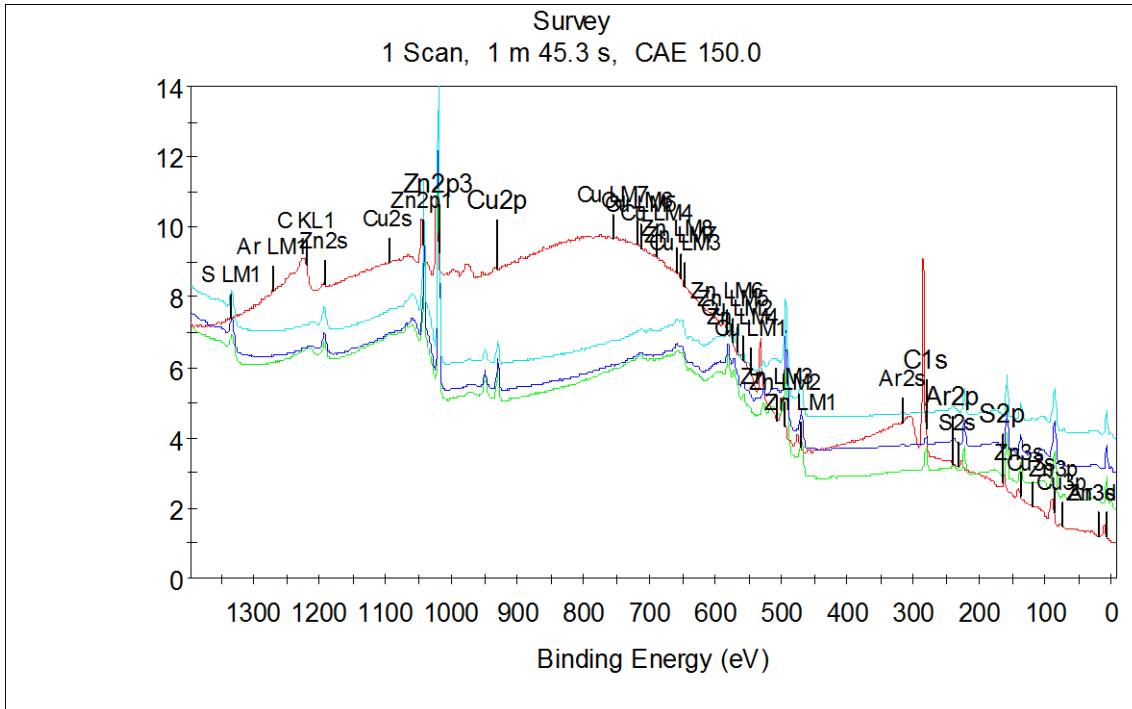


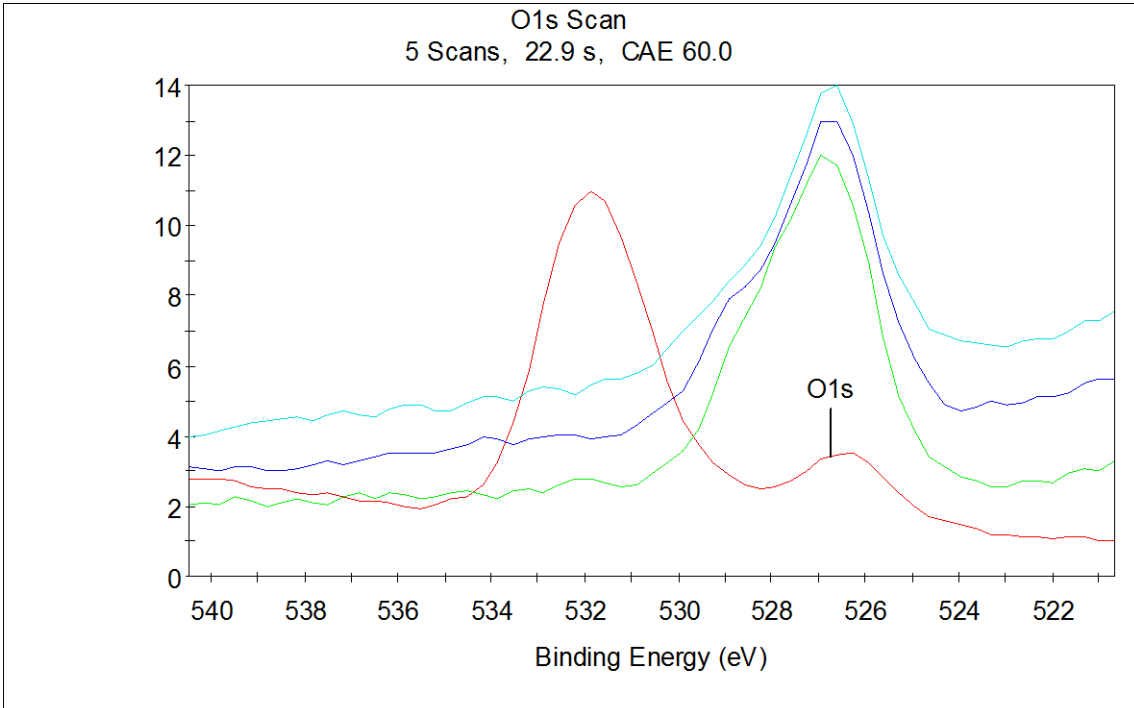
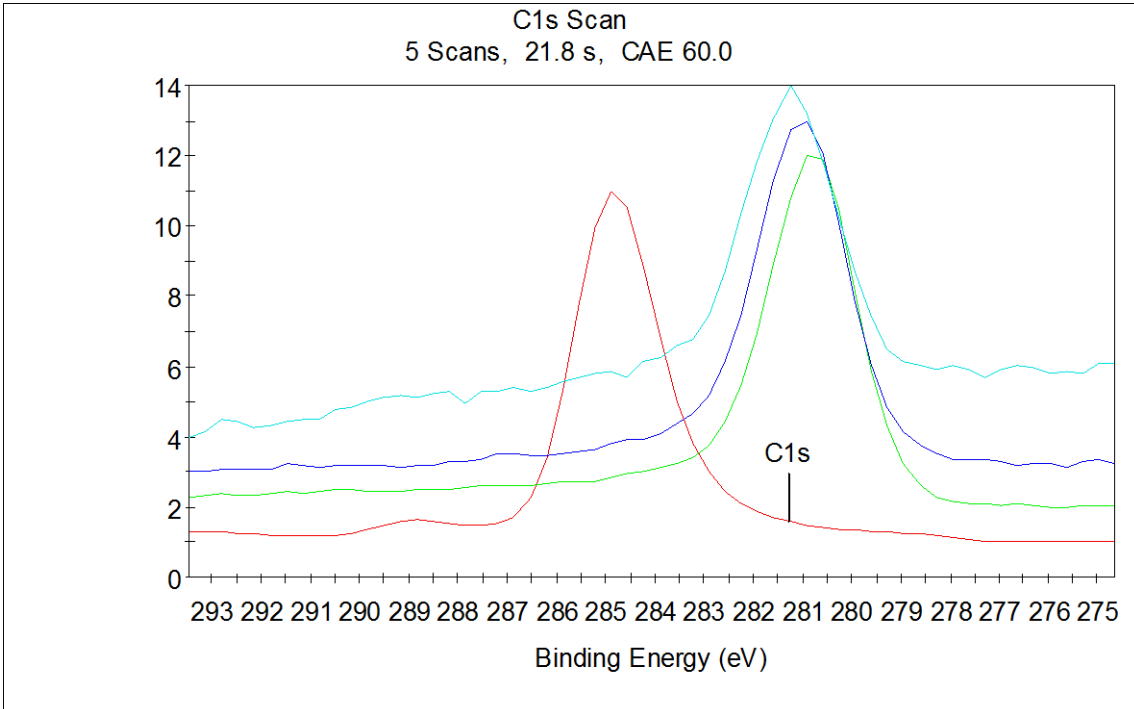
### Elemental ID and Quantification

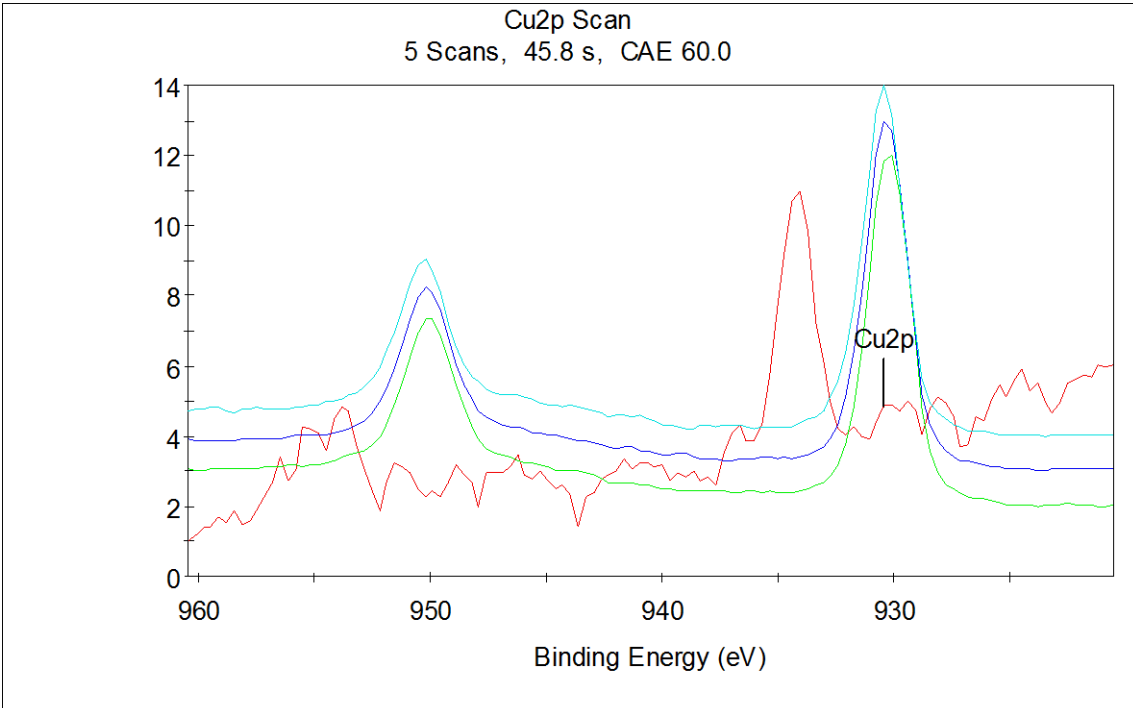
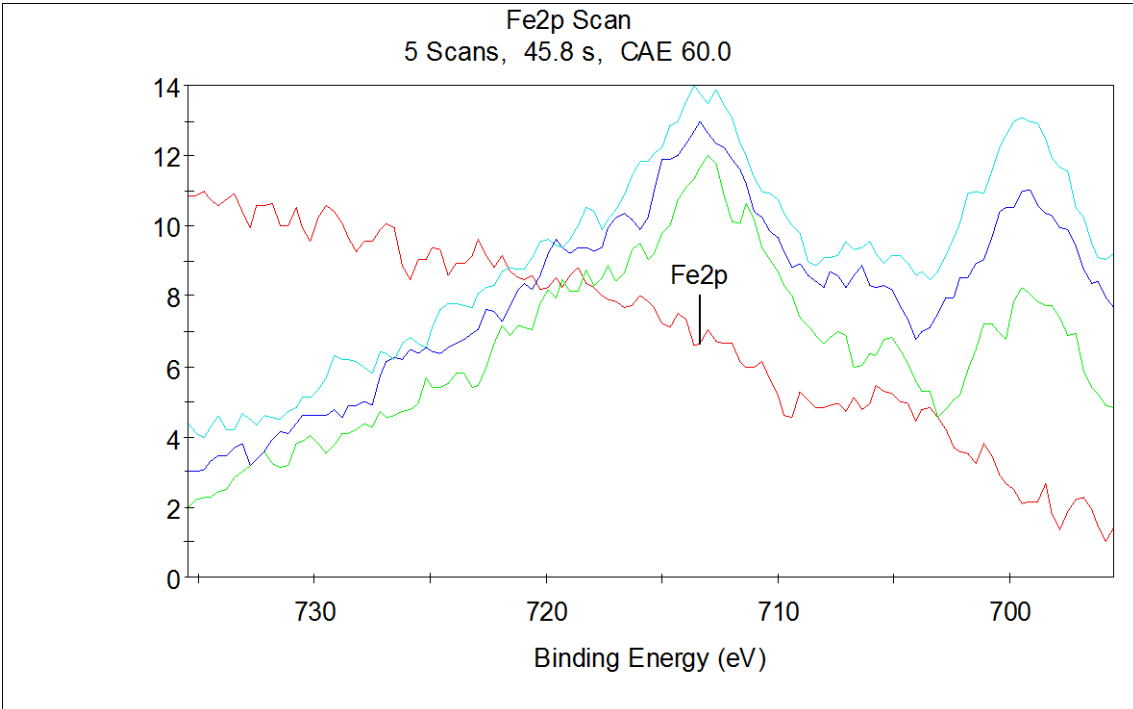
<i>Na me</i>	<i>Start BE</i>	<i>Peak BE</i>	<i>End BE</i>	<i>Heigh t CPS</i>	<i>FW HM eV</i>	<i>Area (P) CPS. eV</i>	<i>Ato mic %</i>	<i>Peak Type</i>	<i>Q</i>	<i>SF</i>	<i>Back gnd</i>
S2p	167. 17	162. 08	159. 19	3066. 77	0.92	5827. 91	2.93	Stand ard	1	1.67 0	Smarr t
C1s	290. 55	284. 81	277. 74	37976 .09	2.03	95183 .74	80.7 1	Stand ard	1	1.00 0	Smarr t
O1 s	536. 74	531. 54	521. 06	10102 .36	3.17	44386 .44	13.2 3	Stand ard	1	2.93 0	Smarr t
Fe2 p	727. 00	711. 79	703. 00	826.3 6	0.19	7366. 03	0.41	Stand ard	1	16.4 20	Smarr t
Cu 2p	944. 24	933. 45	925. 72	1926. 38	1.24	8508. 78	0.33	Stand ard	1	25.3 90	Smarr t
Zn2 p	1038 .99	1021 .84	1013 .45	22282 .00	2.38	67310 .89	2.39	Stand ard	1	28.7 20	Smarr t

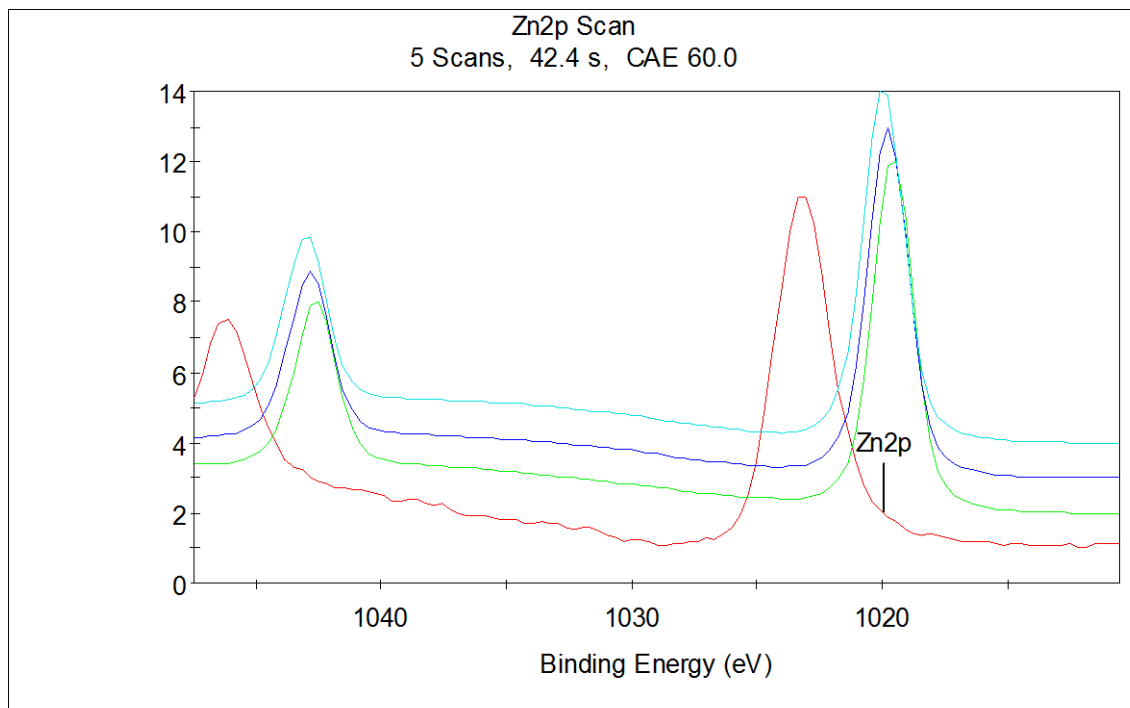


Muestra 11  
Análisis de profundidad





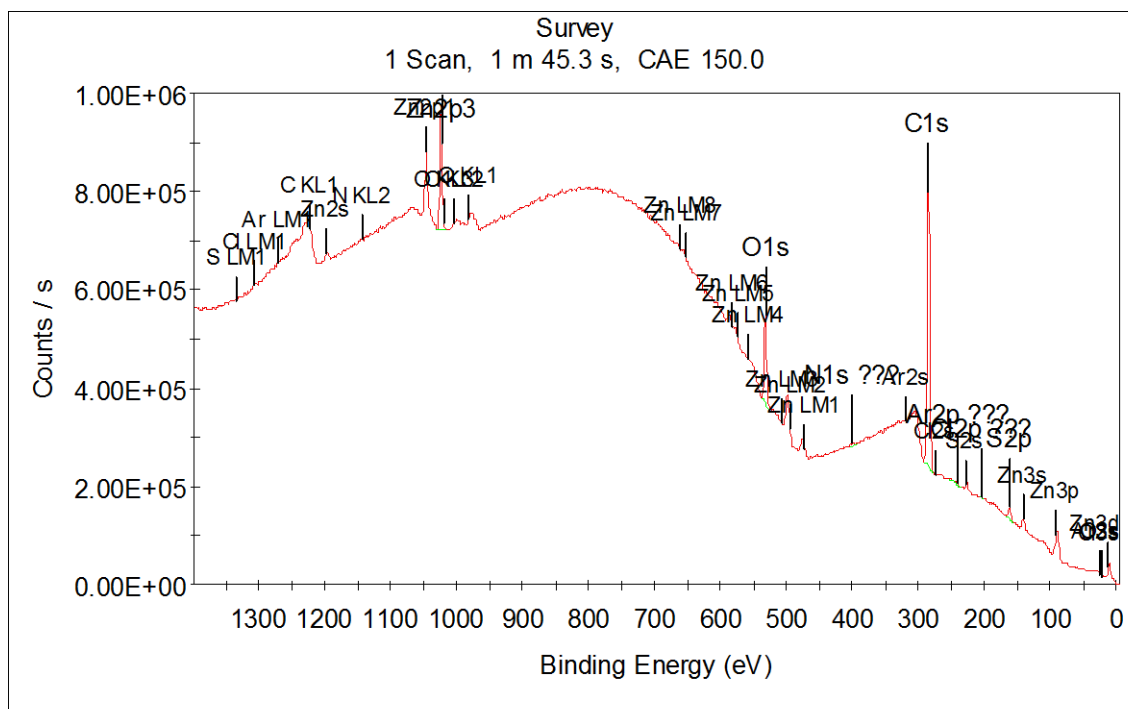




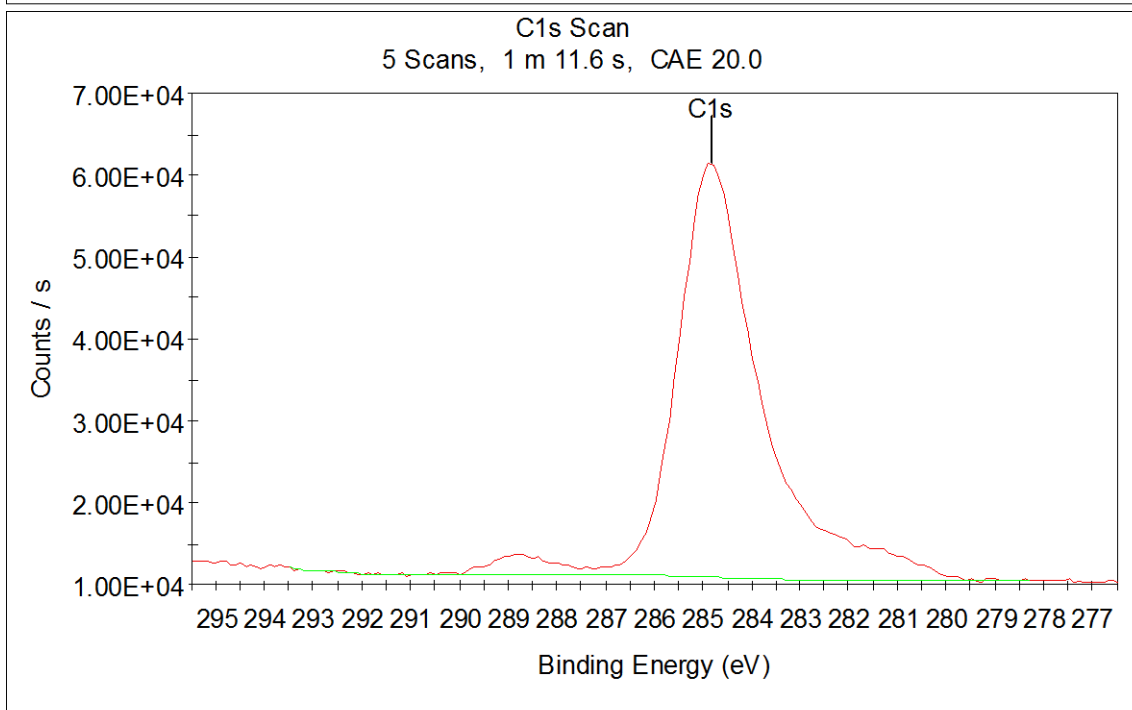
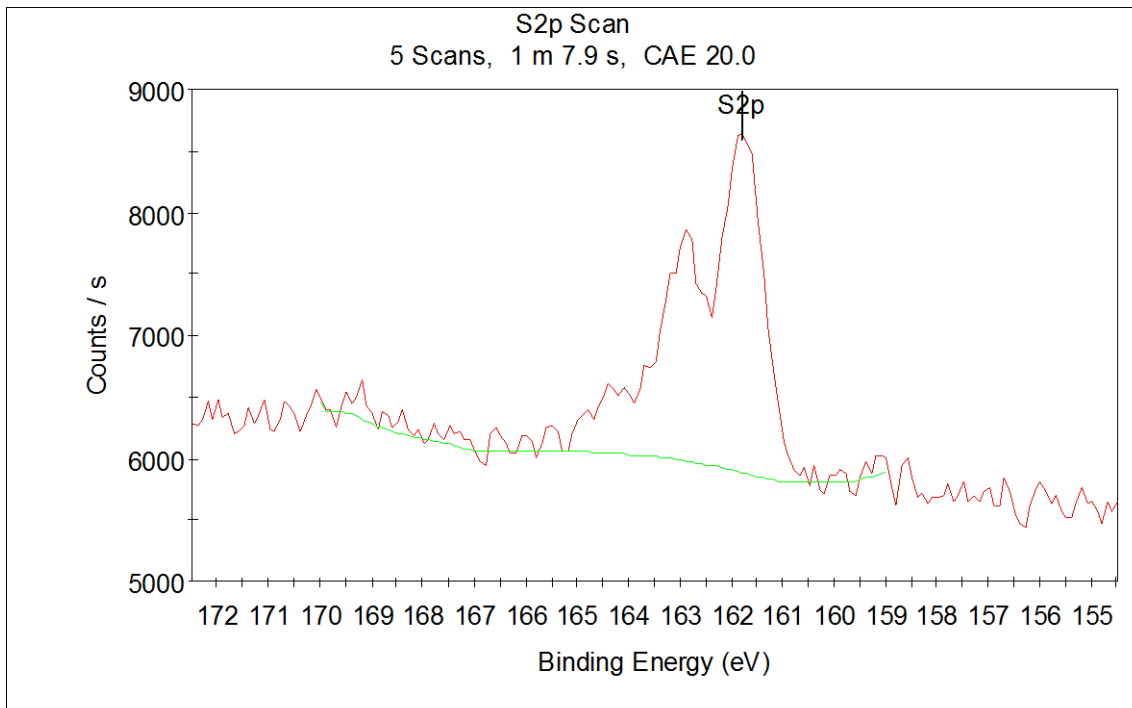
**Quantified data at axis location :**

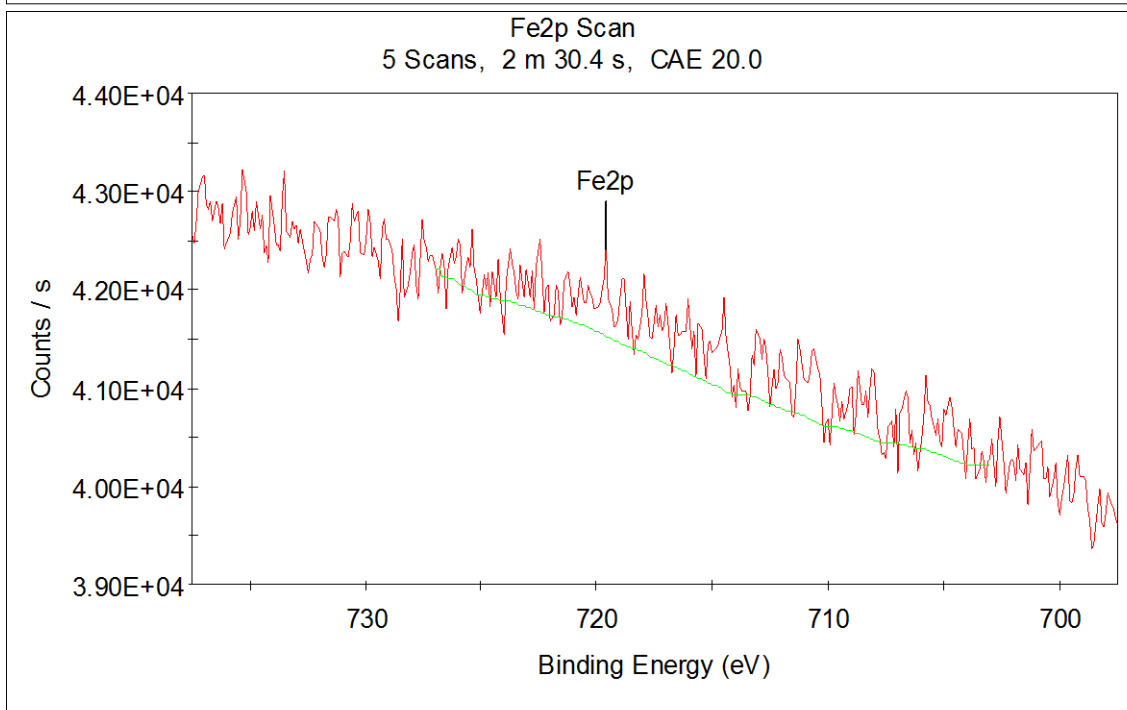
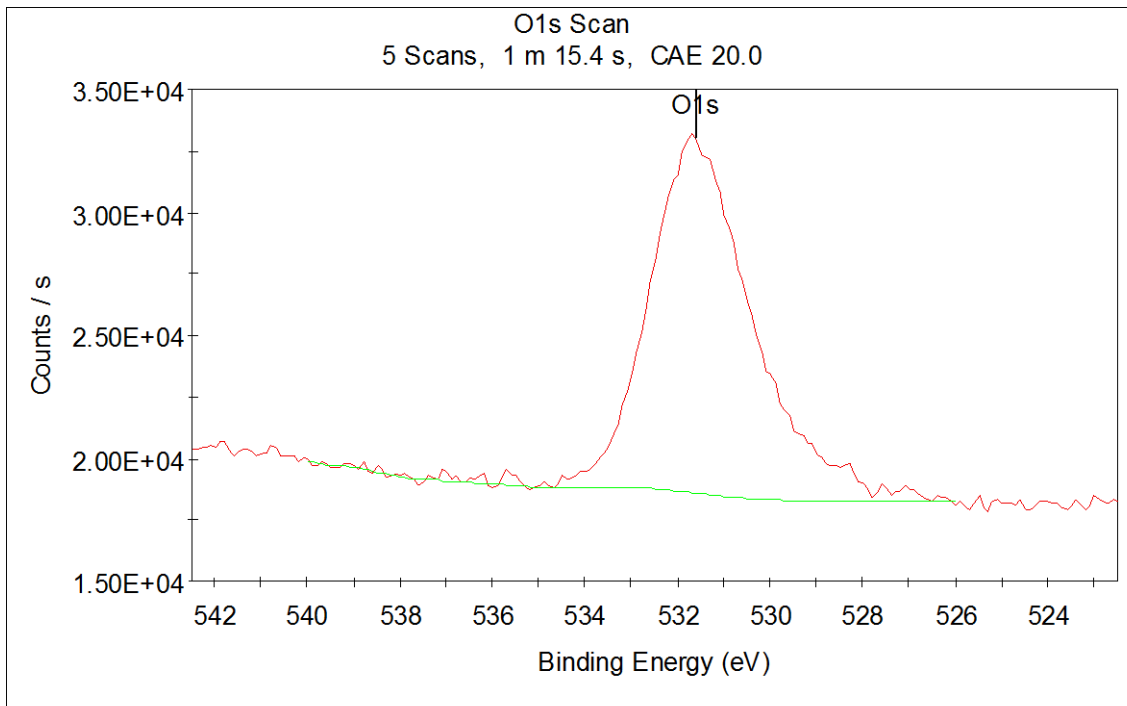
<i>Axis Label</i>	<i>Current</i>	<i>Min.</i>	<i>Max.</i>	<i>Units</i>
Etch Time	30.159	0.000	30.159	s
Etch Level	3	0	3	

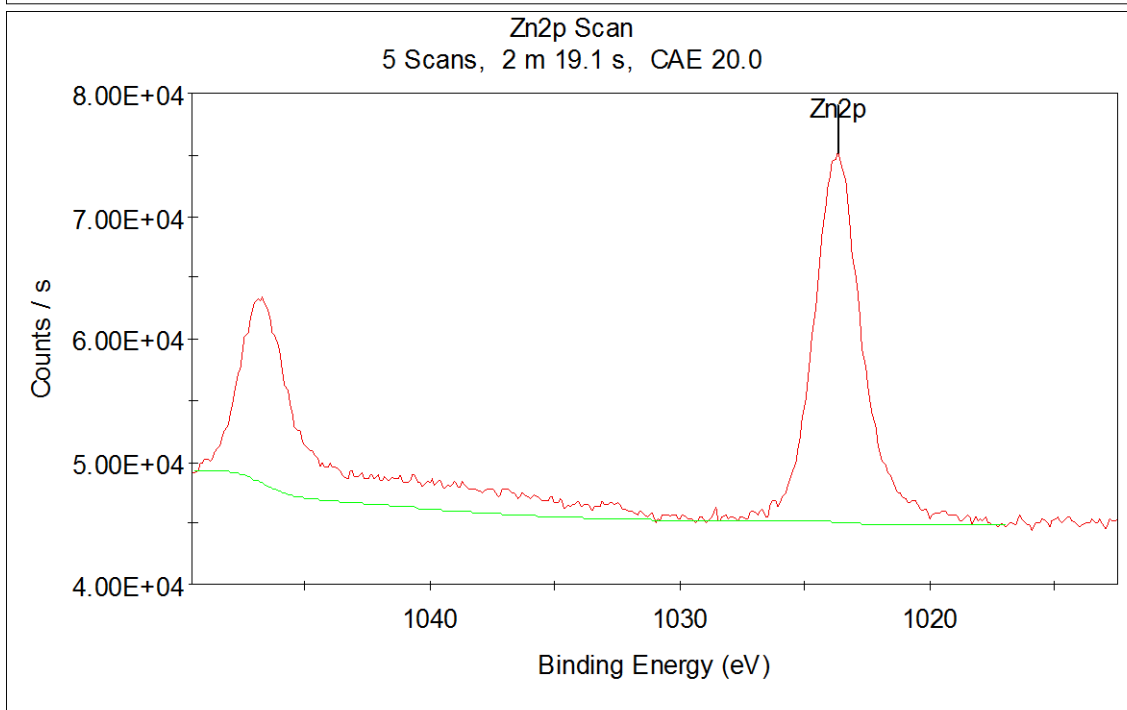
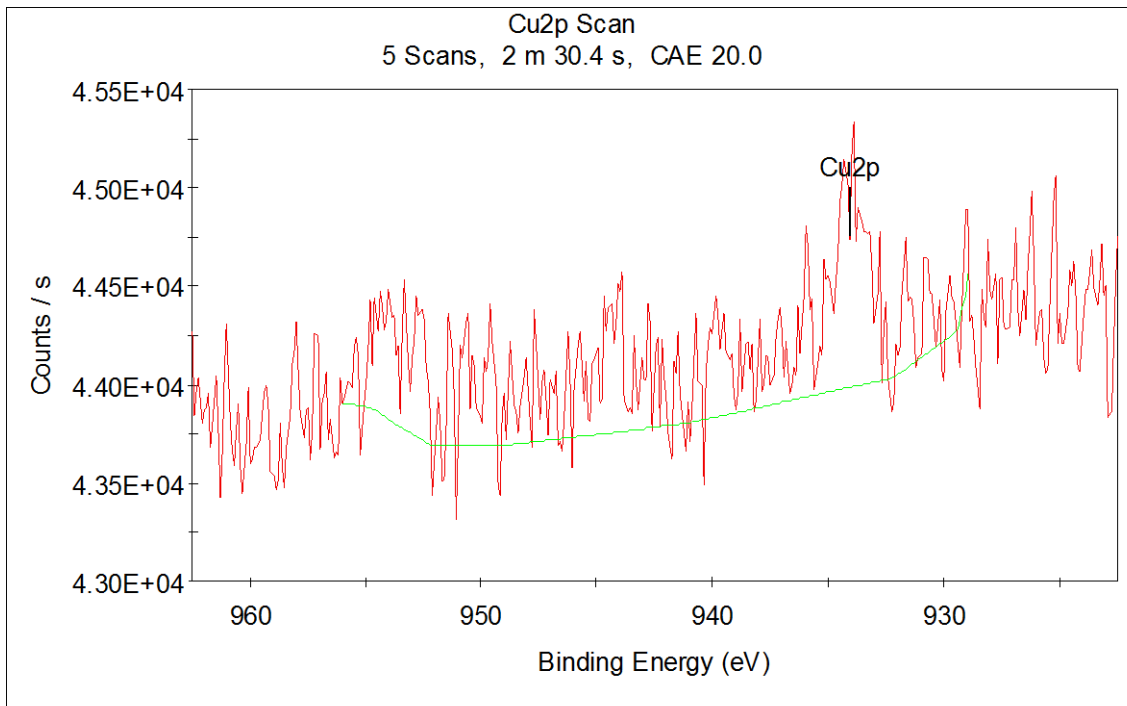
Muestra 10  
Análisis superficial



Name	Peak BE	Height CPS	SF
S2p	161.32	25054.78	1.67
Cl2p	203.1	222.26	2.285
Ar2p	240.93	3029.73	3.04
C1s	284.02	546941.98	1
N1s	400.98	5998.3	1.8
O1s	530.91	177079.33	2.93
Zn2p3	1022.73	232469.61	18.92







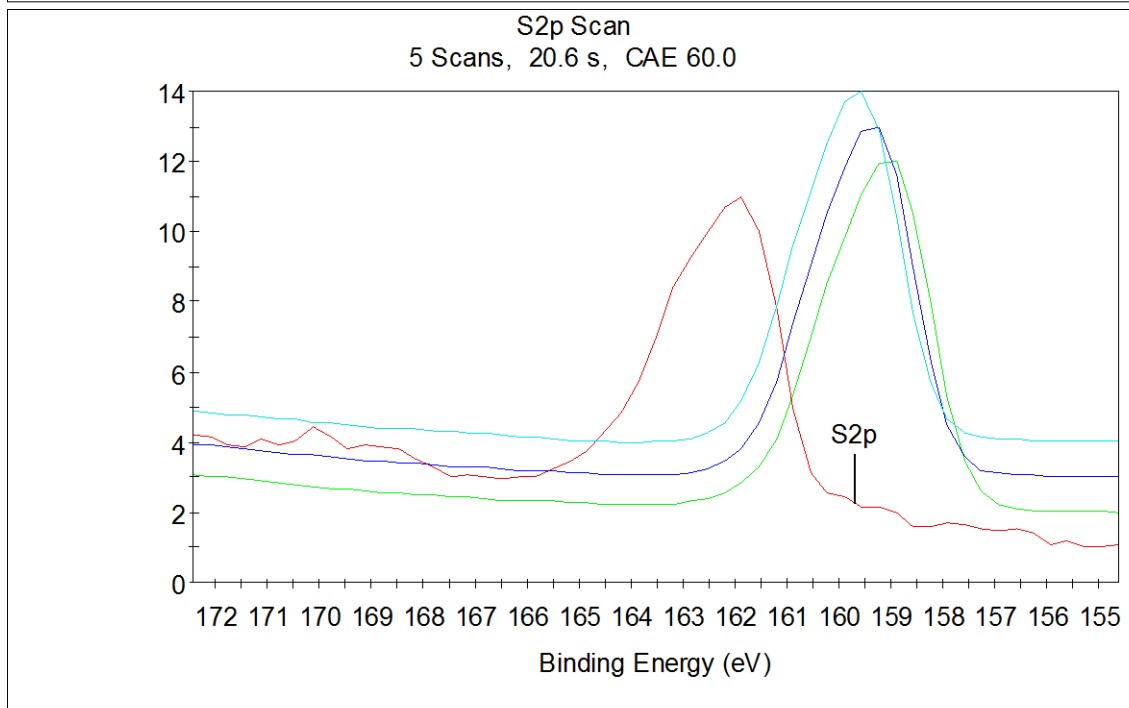
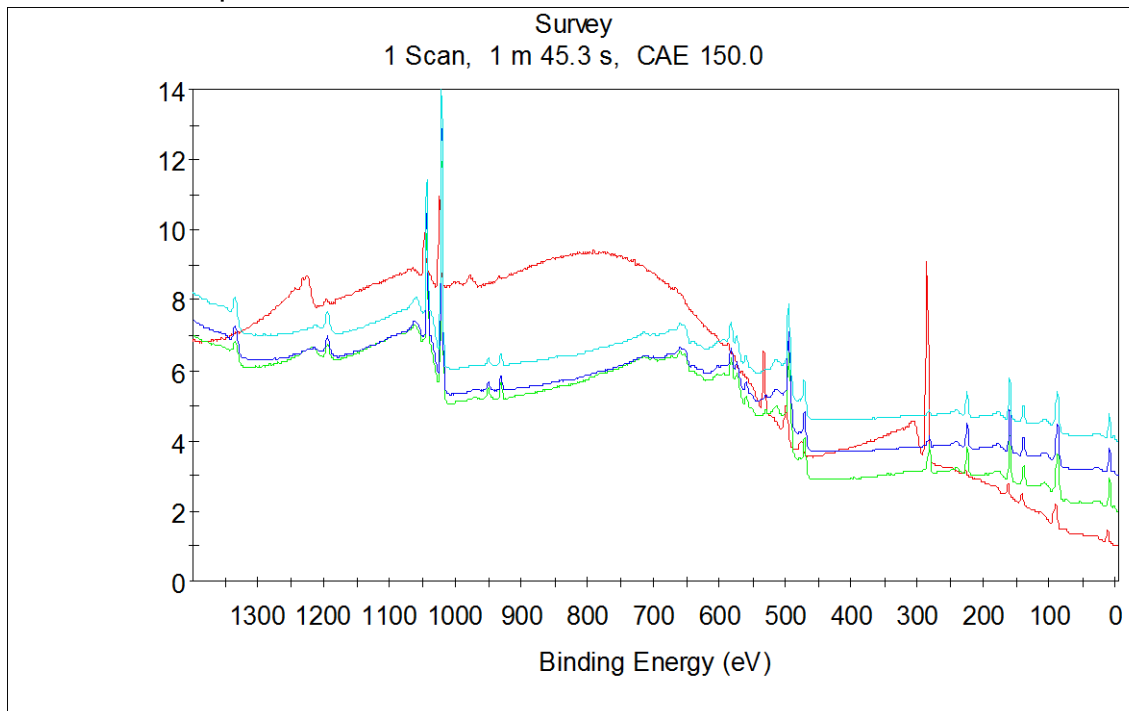


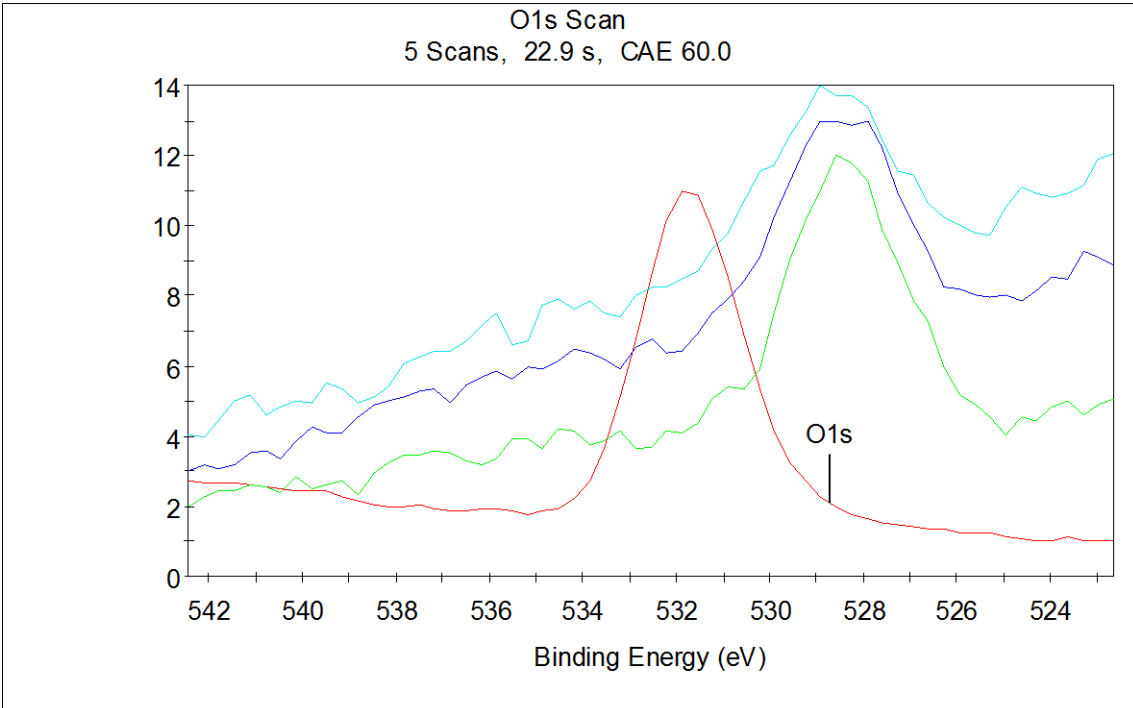
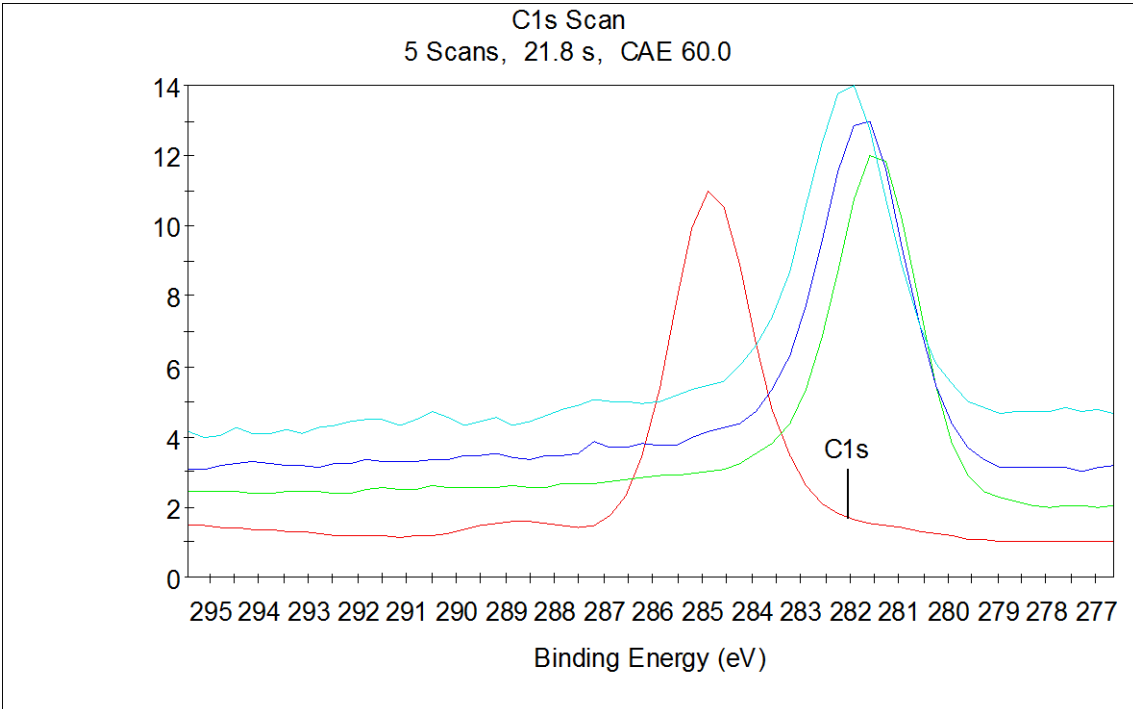
### Elemental ID and Quantification

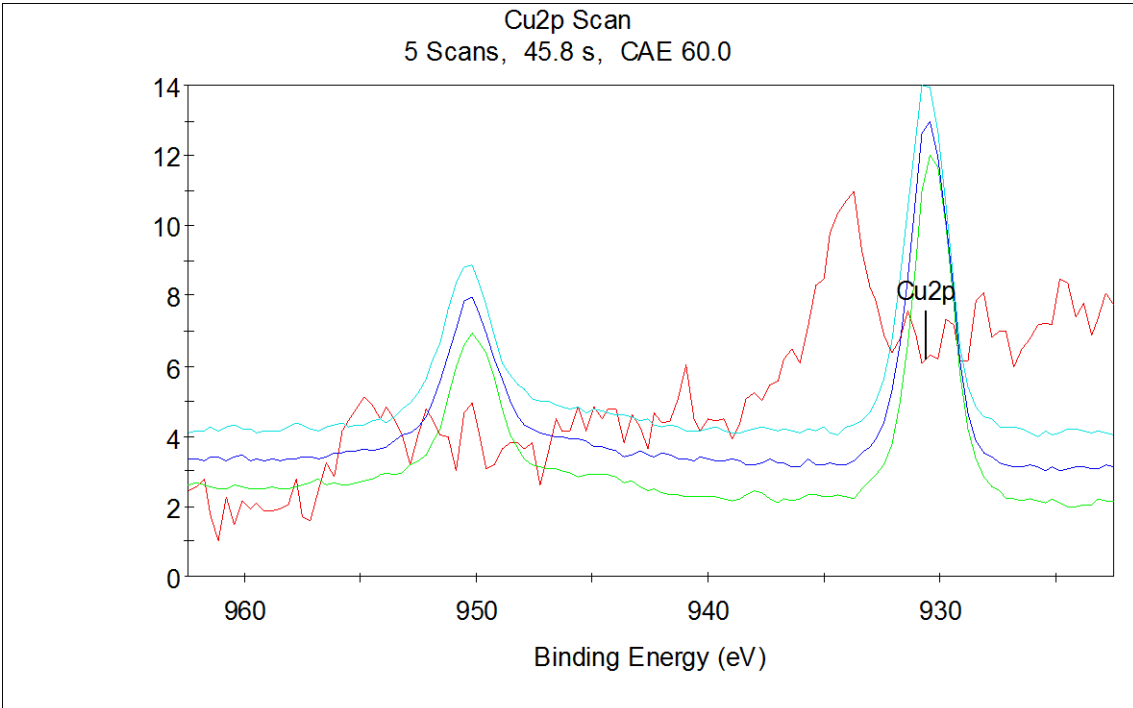
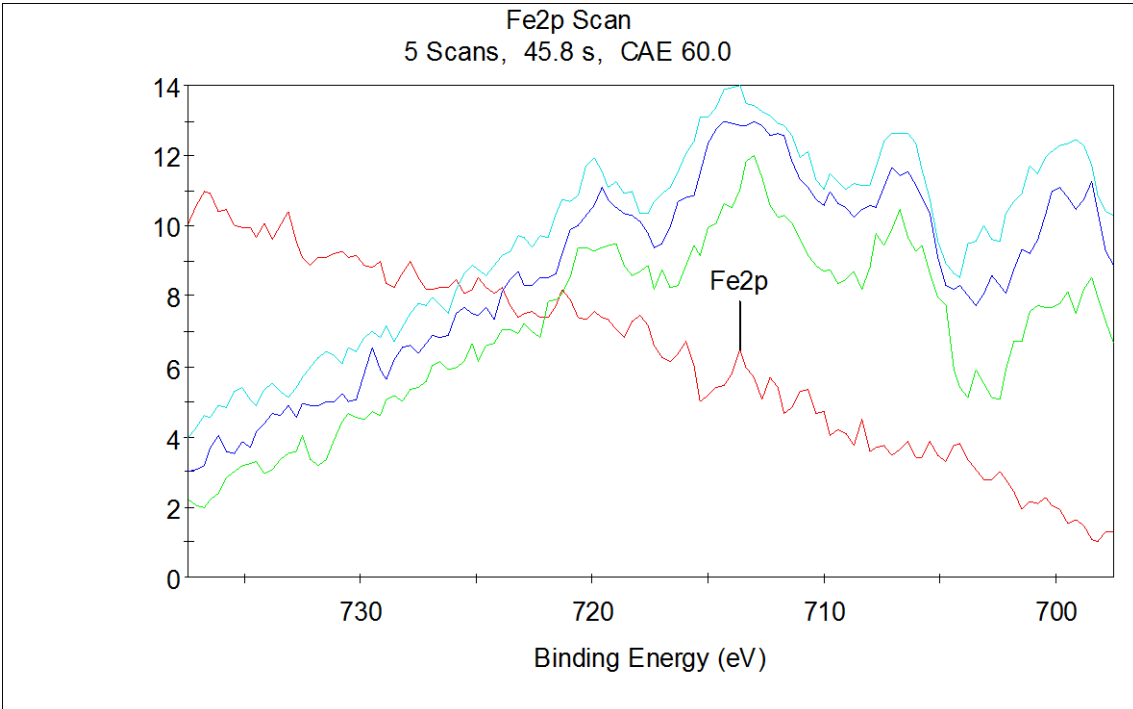
<i>Na me</i>	<i>Start BE</i>	<i>Peak BE</i>	<i>End BE</i>	<i>Heigh t CPS</i>	<i>FW HM eV</i>	<i>Area (P) CPS.e V</i>	<i>Ato mic %</i>	<i>Peak Type</i>	<i>Q</i>	<i>SF</i>	<i>Back gnd</i>
S2p	170. 00	161. 78	159. 00	2784. 24	0.94	5412.5 7	2.46	Stand ard	1	1.67 0	Smar t
C1s	293. 50	284. 81	278. 30	50245 .89	1.64	10720 7.85	82.2 5	Stand ard	1	1.00 0	Smar t
O1 s	540. 00	531. 60	526. 00	14162 .44	2.34	38942. 23	10.5 0	Stand ard	1	2.93 0	Smar t
Fe2 p	727. 00	719. 60	703. 00	742.1 0	0.15	6505.8 6	0.33	Stand ard	1	16.4 20	Smar t
Cu 2p	956. 00	934. 08	929. 00	1089. 93	2.01	8462.8 1	0.29	Stand ard	1	25.3 90	Smar t
Zn2 p	1049 .38	1023 .71	1017 .00	29801 .85	1.98	12929 3.94	4.16	Stand ard	1	28.7 20	Smar t

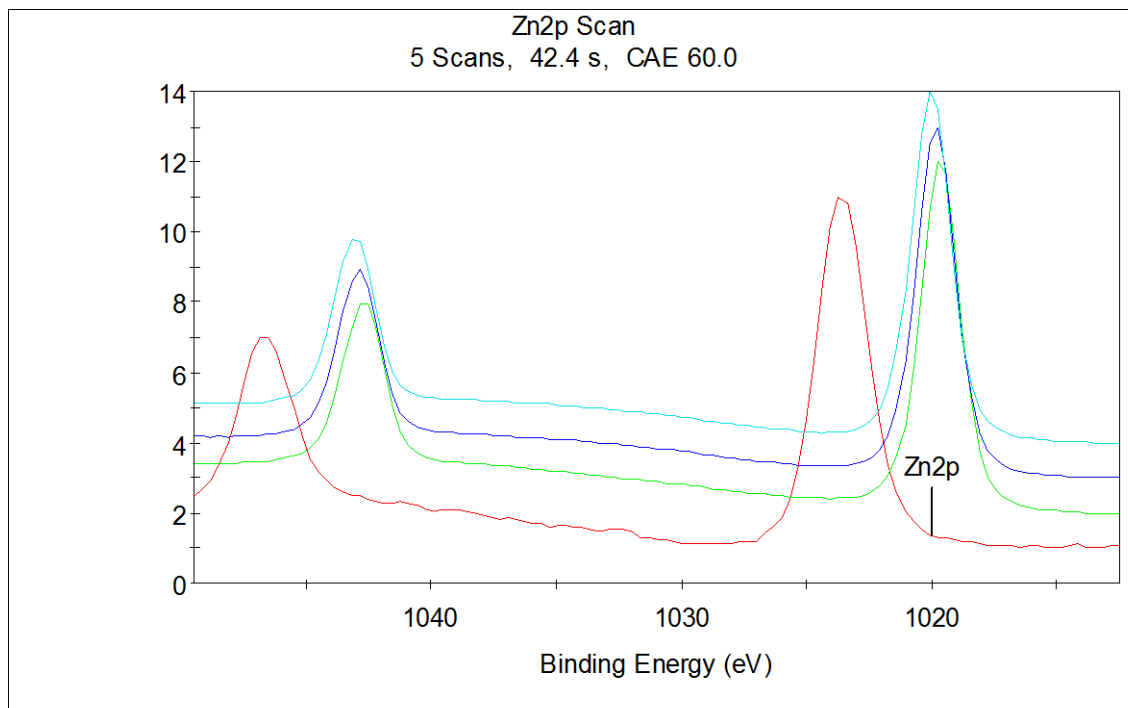
Muestra 10

Análisis de profundidad









### Comentarios

Se realizó el análisis superficial en ambas muestras para identificar elementos en la superficie del depósito (survey) y de alta resolución para los elementos **Cu<sub>2p</sub>**, **Zn<sub>2p</sub>**, **Fe<sub>2p</sub>**, **O<sub>1s</sub>**, **C<sub>1s</sub>** y **S<sub>2p</sub>**. Cabe señalar dos observaciones en específico:

- Se presenta un efecto de carga superficial aún así utilizando el cañón neutralizador para contrarrestar éste efecto, lo cual puede ser más notable en la señal de **Fe<sub>2p</sub>**, la cual queda opacada por la capa superficial. Removiendo ésta, se presenta una mejoría en la adquisición de la señal *survey* así como también se hace visible ésta señal de Fe en la adquisición de las capas inferiores en el perfil de profundidad.
- No se observa un cambio significativo en la señal de perfil en ambas muestras; solo en la primer lectura donde se removió algún óxido causante de dicho efecto de carga afectando en un ligero corrimiento de las señales adquiridas más no en el resto de las demás.

Realizó:



---

M.C. Luis Gerardo Silva Vidaurri

Técnico Titular B

e-mail: [luis.silva@cimav.edu.mx](mailto:luis.silva@cimav.edu.mx)

---