



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnS POR  
LA TÉCNICA DE EVAPORACIÓN EN ALTO VACÍO”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

**CYNTHIA IVETH NEGRETE MARTÍNEZ**

DIRIGIDA POR

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ

Dra. NINI ROSE MATHEWS

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2012



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnS POR  
LA TÉCNICA DE EVAPORACIÓN EN ALTO VACÍO”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

**PRESENTA**

**CYNTHIA IVETH NEGRETE MARTÍNEZ**

**DIRIGIDA POR**

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**

**Dr. NINI ROSE MATHEWS**

**SINODALES**

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**  
DIRECTOR

\_\_\_\_\_

**Dra. NINI ROSE MATHEWS**  
SINODAL

\_\_\_\_\_

**Dra. SANDRA ANDREA MAYEN HERNÁNDEZ**  
SINODAL

\_\_\_\_\_

**Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ**  
SINODAL

\_\_\_\_\_

**Dra. MA. DEL ROSARIO MEJÍA RODRÍGUEZ**  
SINODAL

\_\_\_\_\_

## **DEDICATORIA**

**A mis padres** que siempre me han apoyado y me han dado ánimos para realizar mis sueños y no rendirme.

**A mi hermana** que ha sido mi amiga y compañera inseparable a lo largo de mi vida y que siempre me ha mostrado su apoyo.

**A mis amigas de la prepa** que han siempre me han mostrado su apoyo y me han dado los ánimos para seguir adelante.

**A mis compañeros** del área sin ustedes la carrera no habría sido la misma.

**A mis amigas de la universidad** con quienes compartí gran parte de mi tiempo, mi estancia en esta universidad no habría sido la misma sin ustedes.

**A mis compañeros del grupo 3** que a pesar de estar en diferentes áreas nos seguíamos frecuentando aunque fuera sólo para platicar un rato.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar quisiera agradecerles a mis directores de tesis el **Dr. José Santos Cruz** y la **Dra. Nini Rose Mathews** por su paciencia por sus sugerencias y críticas para la elaboración de este trabajo, sin ellos no habría sido posible.

También quisiera agradecerle a mis sinodales la **Dra. Sandra Mayen Hernández**, el **Dr. José Coronel Hernández** y la **Dra. Rosario Mejía Rodríguez** por sus sugerencias y también por los conocimientos adquiridos en clase y laboratorio que me sirvieron para la elaboración de este trabajo.

Agradezco al **Cinvestav-Querétaro** y al **Centro de Investigación en Energía** por facilitar el equipo para caracterizar las películas.

Finalmente quisiera agradecer a todos los **profesores** que tuve de la Facultad de Química tanto del tronco común como del área, quienes me enseñaron todo lo que se de química, metalurgia y materiales.

Les agradezco a todas aquellas personas que indirectamente colaboraron para la realización de este trabajo el cual es el fruto de estos 4.5 años de esfuerzo.

## ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1. Propiedades del SnS	1
1.1.1. Estructura cristalina	1
1.2. Diagrama de fases Sn-S	2
1.3. Semiconductores	2
1.3.1. Semiconductores intrínsecos	4
1.3.2. Semiconductores extrínsecos	5
1.3.2.1. Semiconductores tipo n	5
1.3.2.2. Semiconductores tipo p	5
1.4. Propiedades eléctricas y ópticas	6
1.4.1. Propiedades de un material para aplicaciones fotovoltaicas	7
1.5. Evaporación al vacío	8
1.5.1. Deposición de recubrimientos y películas delgadas	8
1.5.2. Evaporación al vacío	11
1.6. Vaporización térmica	12
1.6.1. Vaporización de elementos	12
1.6.2. Vaporización de aleaciones y mezclas	13
1.6.3. Vaporización de compuestos	13
1.6.4. Condensación del material vaporizado	13
1.6.4.1. Deposición de aleaciones y mezclas	13
1.6.5. Configuraciones de la deposición en vacío	15
1.6.5.1. Cámaras de deposición	15
1.6.6. Monitoreo del proceso y control	16

1.7. Caracterización de películas de SnS	17
1.7.1. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	17
1.7.2. Difracción de rayos X (RXD)	18
1.7.3. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	19
1.7.4. Espectroscopia Raman	20
1.7.5. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	22
1.7.6. Fotorrespuesta	23
2. HIPÓTESIS	26
3. OBJETIVOS	27
3.1. General	27
3.2. Específicos	27
4. METODOLOGÍA	28
4.1. Materiales	28
4.2. Métodos	29
4.2.1. Limpieza de los sustratos de vidrio	29
4.2.2. Deposición en alto vacío de películas de sulfuro de estaño	30
4.2.3. Caracterización de películas de sulfuro de estaño	31
4.2.3.1. Espectroscopía UV-Vis	31
4.2.3.2. Difracción de rayos X (XRD)	32
4.2.3.3. Microscopia electrónica de Barrido (SEM)	32
4.2.3.4. Espectroscopia Raman	32
4.2.3.5. Microscopia de Fuerza Atómica	32
4.2.3.6. Fotorrespuesta	32
5. RESULTADOS	33
5.1. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)	33
5.2. Difracción de rayos X	37
5.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)	44
5.4. Espectroscopia Raman	48
5.5. Microscopia de fuerza atómica (AFM)	50
5.6. Fotorrespuesta	53

6. DISCUSIONES	56
7. CONCLUSIONES	59
8. REFERENCIAS	61

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Tamaño de grano en función de la temperatura del sustrato	39
2	Parámetros de red de a y c obtenidos a diferentes temperatura de sustrato	41

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Diagrama de fases S-Sn entre 18-35 % peso	3
2	Posibles estructuras electrónicas en los sólidos a 0 K	4
3	Técnicas de preparación de películas delgadas (PLD = deposición por láser pulsado, LPCVD = técnicas de CVD de baja presión, PECVD = técnicas de CVD asistidas por plasma)	7
4	Esquema del proceso de deposición a partir de vapor	10
5	Esquematación del flujo de deposición de una partícula sobre una superficie debido a las características de la superficie	14
6	Componentes de una cámara de deposición en vacío	15
7	Diseño característico de un microscopio de fuerza atómica	23
8	Curva fotocorriente de intensidad modulada-potencial para un electrodo semiconductor tipo n	24
9	Circuito eléctrico para un diodo emisor de luz y fotodiodo	25
10	Instalación para la deposición física de vapor por evaporación al vacío	30
11	Espectros de transmitancia de películas crecidas a 150, 250, 300 y 350 °C	34
12	Bordes de absorción de los espectros de transmitancia para películas crecidas a 150, 250, 300 y 350 °C	34
13	Gráfica del ancho de banda prohibido ( $E_g$ ) en función de la temperatura del sustrato	35
14	Gráfica del modelo de Tauc para la película obtenida a 300 °C	36
15	Patrones de difracción de rayos X de las películas	37
16	Gráfica del tamaño de grano en función de la temperatura del sustrato	40
17	Coeficientes de textura para las películas de SnS crecidas a diferentes temperaturas de sustrato	42

18	Esfuerzo de tensión en función de la temperatura de sustrato de las películas de SnS	43
19	Imágenes de SEM de SnS en función de la temperatura de sustrato, a) 150 °C, b) 250 °C	44
20	Imágenes de SEM de SnS en función de la temperatura de sustrato, c) 300 °C y d) 350 °C	45
21	Imagen SEM de SnS a una temperatura de 150 °C (corte transversal)	45
22	Imagen SEM de SnS a una temperatura de 150 °C (corte longitudinal)	46
23	Imagen SEM de SnS a una temperatura de 350 °C (corte longitudinal)	46
24	Imagen SEM de SnS a una temperatura de 350 °C (corte longitudinal)	46
25	Imagen SEM de SnS a una temperatura de 350 °C (corte transversal)	47
26	Resultados de EDS para películas de SnS en función de la temperatura de sustrato	47
27	Porcentaje atómico de Sn y S en función de la temperatura de sustrato	48
28	Espectros Raman del SnS en función del corrimiento Raman. Los modos de vibración corresponden a SnS y Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	49
29	Imágenes de AFM de películas de SnS crecidas en función de la temperatura de sustrato en dos y tres dimensiones de 10x10 μm, a) y b) T <sub>s</sub> 150 °C, b) y c) T <sub>s</sub> 250 °C y e) y f) T <sub>s</sub> 350 °C	51
30	Rugosidad Horizontal y vertical calculada mediante el equipo de AFM en función de la temperatura de sustrato	52
31	Perfil de la rugosidad medida por AFM, para temperatura de sustrato de 150, 250 y 350 °C	52
32	Conductividad en función del tiempo en oscuro y con luz	53

33	Valores de resistividad para SnS depositado a diferentes temperaturas de sustrato	54
34	Valores de fotosensibilidad a diferentes temperaturas del sustrato	55

## RESUMEN

Películas de sulfuro de estaño (SnS) se crecieron en sustratos de vidrio corning, en un equipo de evaporación en alto vacío ( $10^{-6}$  Torr), a partir de polvo de sulfuro de estaño comercial con pureza de 99.999 %, se varió la temperatura del sustrato desde 150 hasta 350 °C. Las muestras obtenidas se caracterizaron estructural, morfológica, óptica y eléctricamente. Todas las películas mostraron una estructura tipo herzebengita, parámetros de red cercanos a los valores de polvo de SnS. El ancho de banda prohibido varió de 1.19 a 1.26 eV a medida que la temperatura del sustrato se incrementó. El tamaño de grano mostró una dependencia significativa de la temperatura del sustrato, el tamaño de grano promedio para las películas que se depositaron fue de 2 a 52 nm. La técnica Raman mostró que la estructura de las películas es de sulfuro de estaño con trazas de las fases  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  y  $\text{SnS}_2$ . El análisis EDS mostró una relación Sn/S en el intervalo de 1.01-1.1. Las mediciones de fotorrespuesta revelaron que las películas depositadas a 300 °C son las más fotosensibles, los valores de resistividad variaron desde  $10^3$  hasta  $10^5$   $\Omega\text{-cm}$  al incrementarse la temperatura del sustrato. Con base en los resultados obtenidos se puede determinar que las películas depositadas entre los 250 °C y 300 °C mostraron las mejores propiedades.

## 1. ANTECEDENTES

En años recientes, las películas delgadas de SnS han llamado mucho la atención para aplicaciones fotovoltaicas debido a su alto coeficiente de absorción ( $\approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) y a su elevada conductividad (la movilidad de vacancias es de  $90 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Combinada con una alta eficiencia de conversión fotoeléctrica (hasta 25 %) (Koktysh y col., 2010). El SnS es un compuesto de los grupos IV-VI de la tabla periódica conformado por el Sn como catión y el S como el anión. Los elementos constituyentes son económicos, no son tóxicos y abundan en la naturaleza.

Las películas de SnS pueden generarse por varios métodos como la electrodeposición por pulsos (Cheng y col., 2007), deposición electroquímica (Sato y col., 2005), rocío pirolítico (Sajeesh y col., 2010, Reddy y col. 2006, Calixto-Rodríguez y col., 2009), absorción y reacción de capas de iones sucesivas (Gosh y col. 2008, Zainal y col. 1997), evaporación por haz de electrones (Tanuševski y Poelman, 2003), deposición en baño químico (Guner y col. 2010b, Koktysh y col. 2007) y evaporación térmica (Devika y col. 2006a; Devika y col. 2006b, Devika y col. 2008, El-Nahass, 2002). (Guner y col., 2010a; Gao y col., 2010a; Cheng y col., 2007)

El SnS es un compuesto semiconductor con una estructura ortorrómbica, donde las capas de átomos de S y Sn están unidos por fuerzas de van der Waals débiles. Es un material prometedor para la conversión fotovoltaica a bajo costo debido a que exhibe una conductividad tipo p y en la literatura se encuentra que a temperatura ambiente tiene un ancho de banda prohibida de 1.3 eV. (Ghosh, 2008)

### 1.1. Propiedades del SnS

#### 1.1.1. Estructura cristalina

Existen tres tipos de estructuras cristalinas para el SnS: estructura ortorrómbica, estructura de la zinc blenda (tetraédrica) y la estructura tipo NaCl (cúbica centrada en las caras). La mayoría de las películas de SnS preparadas por métodos que involucran la evaporación en vacío, rocío pirolítico, baño químico y electroquímico tienen una estructura ortorrómbica con parámetros de red  $a=0.385$  nm,  $b=1.142$  nm y  $c=0.438$  nm, la cual está estratificada. En películas o partículas de SnS puede observarse la estructura de la zinc blenda con parámetro de red  $a=0.5845$  nm o la estructura tipo NaCl mediante métodos de preparación bajo condiciones especiales. (Gao, 2010b; Guneri y col, 2010a)

## 1.2. Diagrama de fases Sn-S

En la Figura 1 se muestran un diagrama de fases para el sistema Sn-S. Las fases estables para éste sistema Sn-S son:  $\beta$ -SnS (ortorrómbico),  $\alpha$ -SnS (ortorrómbico),  $\alpha$ -Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (ortorrómbico), SnS<sub>2</sub> (hexagonal), además de  $\delta$ -Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y  $\beta$ -Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Las fases metaestables en el sistema Sn-S son: película delgada de SnS (cúbico centrado en las caras), Sn<sub>4</sub>S<sub>5</sub> y Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. Se reportó la formación de dos fases intermedias Sn<sub>3</sub>S<sub>4</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> por reacciones peritéticas. (Tanuševski, 2003a; ASM, 1992)

## 1.3. Semiconductores

La conductividad eléctrica de los materiales semiconductores no es tan alta como la de los metales; sin embargo poseen características eléctricas únicas. Las propiedades eléctricas de estos materiales son extremadamente sensibles a la presencia de incluso concentraciones pequeñas de impurezas. Los semiconductores intrínsecos son aquellos en los cuales el comportamiento eléctrico está basado en la estructura eléctrica inherente del material puro. Cuando las

características eléctricas están influenciadas por los átomos impurificantes, se dice que los semiconductores son extrínsecos. (Callister, 2007)

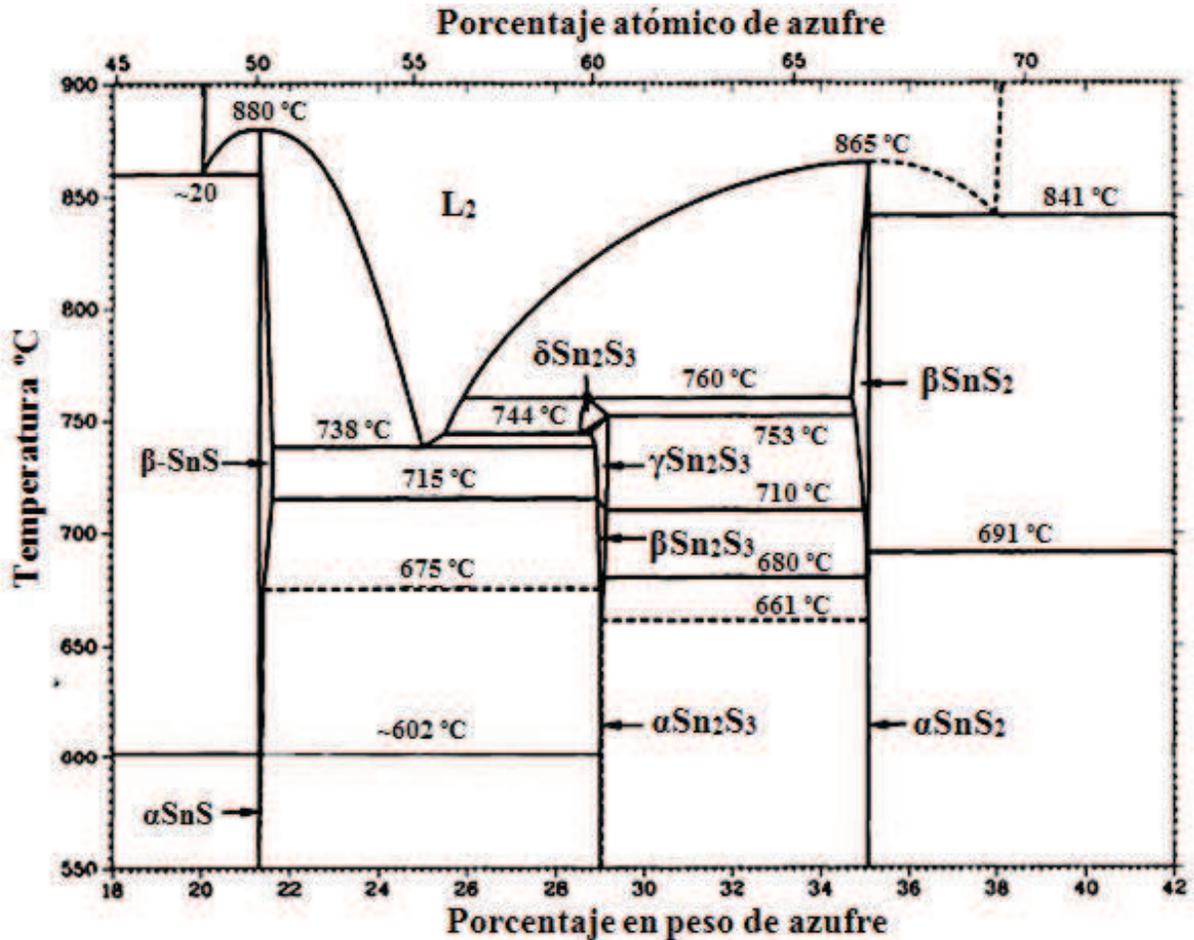


Figura 1. Diagrama de fases S-Sn entre 18-35 % peso (ASM, 1992)

En la Figura 2(a) se muestra la estructura la banda de electrones que se encuentra en metales como el cobre. A su derecha Figura 2(b) se esquematiza la estructura de la banda electrónica característica de metales como el magnesio. En figura 2(c), se muestra la estructura de la banda electrónica de los aislantes. Finalmente, en la última Figura (2d) se observa la estructura de la banda electrónica para los materiales semiconductores. (Callister, 2007)

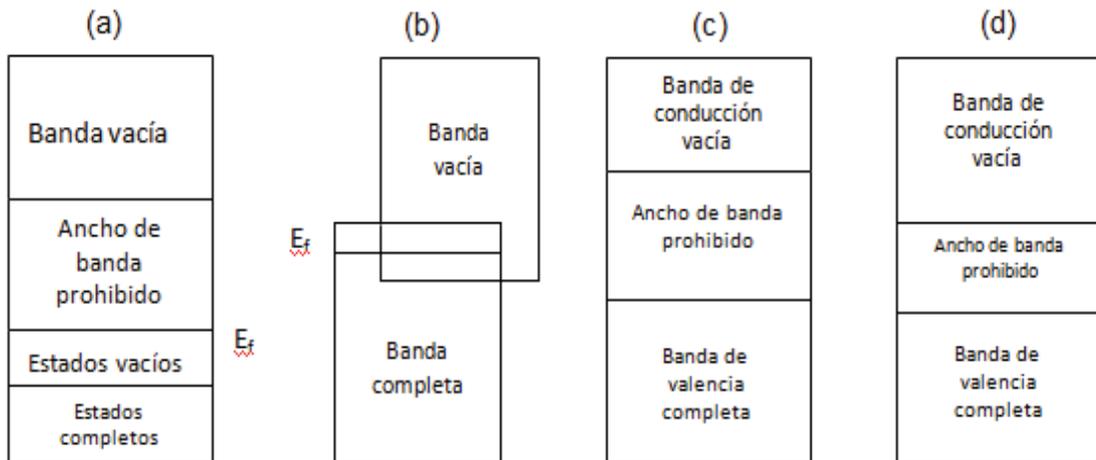


Figura 2. Posibles estructuras electrónicas en los sólidos a 0 K (Callister, 2007)

Para cualquier semiconductor existe una región energética prohibida en la cual no hay estados permitidos. Las regiones energéticas o bandas energéticas están permitidas por encima y por debajo de este ancho de banda prohibido. Las bandas superiores se denominan bandas de conducción; las bandas inferiores son las bandas de valencia. La separación de energía entre la banda de conducción menor y la banda de valencia más alta se llama ancho de banda prohibida,  $E_g$ , el cual es el parámetro más importante en física de semiconductores. La energía electrónica convencionalmente se define como positiva cuando se mide hacia arriba y la energía de vacancias es positiva cuando se mide hacia abajo. (Sze, 1981)

### 1.3.1 Semiconductores intrínsecos

Un semiconductor en una forma extremadamente pura se denomina semiconductor intrínseco. En un semiconductor intrínseco, la conducción de corriente se lleva a cabo mediante electrones libres y vacancias. En tales materiales, no hay portadores de carga a 0 K, dado que la banda de valencia está llena con electrones y la banda de conducción está vacía. A temperaturas más elevadas, los electrones

de la banda de valencia generan vacancias de pares electrónicos. Están excitados para atravesar el ancho de banda prohibido y pasar a la banda de conducción.

En un semiconductor intrínseco los electrones y las vacancias se crean en pares. La concentración de electrones en la banda de conducción es igual a la concentración de vacancias en la banda de valencia. Cuando se incrementa la temperatura, se forma un mayor número de pares electrónicos vacantes más portadores de carga están disponibles para la conducción. Por esto, la conductividad de un semiconductor intrínseco se incrementa con la temperatura.

### 1.3.2. Semiconductores extrínsecos

La conductividad de un semiconductor puede aumentar al agregar pequeñas cantidades de impurezas (1 átomo por cada  $10^8$  átomos del semiconductor). Entonces se denomina semiconductor extrínseco. El proceso de adicionar impurezas a un semiconductor se conoce como dopaje.

#### 1.3.2.1. Semiconductores tipo n

La adición de impurezas pentavalentes produce un gran número de electrones libres en el semiconductor. Las impurezas pentavalentes se conocen como impurezas donadoras porque donan sus electrones libres al semiconductor. Se produce un gran número de electrones libres en un semiconductor tipo n debido a la adición de una impureza pentavalente. El quinto electrón de la impureza pentavalente en la banda de valencia va a la banda de conducción. El flujo de corriente a través del semiconductor tipo n se debe a los electrones libres donados.

#### 1.3.2.2. Semiconductores tipo p

Cuando se agrega una pequeña cantidad de impurezas trivalentes a un semiconductor puro, se conoce como semiconductor tipo p. Las impurezas

trivalentes se conocen como impurezas aceptoras, porque debido a las vacancias generadas aceptan a los electrones. Las impurezas trivalentes tienen tres electrones en la capa de valencia. Cuando se adiciona una impureza trivalente se produce un gran número de vacancias en el cristal.

En el cuarto enlace sólo el semiconductor puede aportar un electrón, pero la impureza tiene un electrón menos. El cuarto enlace está incompleto. El electrón faltante se denomina vacancia. Cuando se adicionan impurezas al cristal, también se incrementa el número de vacancias.

Las vacancias originadas en el cristal debido a la adición de la impureza trivalente están disponibles para ser llenadas por un electrón de un átomo vecino. Por esto, las vacancias se mueven a través del cristal y se conocen como portadores. (George, 2007).

#### 1.4. Propiedades eléctricas y ópticas

Los semiconductores con un ancho de banda prohibido ( $E_g$ ) de 1.1-1.6 eV tienen las características eléctricas y ópticas para su uso en celdas solares. La película delgada de SnS es un semiconductor tipo p con un  $E_g$  de 1.2 eV, un valor cercano al del silicio, y es un aceptor de niveles creados por las vacancias dobles del estaño ionizado. Las películas delgadas de SnS tienen una estructura cristalina ortorrómbica y son dependientes de las condiciones de preparación, tienen un  $E_g$  para transiciones directas de 1.32-1.5 eV y un  $E_g$  para transiciones indirectas de 1-1.3 eV. (Tanuševski, 2003).

El SnS en películas delgadas es un semiconductor tipo p con una resistividad eléctrica de  $32.9 \Omega \cdot \text{cm}$  y un coeficiente de absorción mayor a la movilidad de Hall de  $139 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , la movilidad de Hall indica que tan rápido se mueven los electrones o las vacancias a través de un semiconductor cuando se aplica un campo eléctrico.

Sus propiedades eléctricas pueden modificarse al doparlas con elementos como Ag, Al, N y Cl. (Cheng y col., 2007).

#### 1.4.1. Propiedades de un material para aplicaciones fotovoltaicas

El desarrollo de nuevos semiconductores conlleva una intensa labor de caracterización para la determinación de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, así como para la optimización de los parámetros de crecimiento de dichos materiales semiconductores.

A partir de un compuesto binario es posible obtener un amplio espectro de propiedades al introducir un elemento diferente, propiedades que dependen de factores tales como la forma en que este nuevo elemento entra a formar parte del material, de la proporción estequiométrica, de las nuevas interacciones generadas, de las modificaciones que se producen en las estructuras de los compuestos binarios, entre otros. Las aleaciones ternarias pertenecientes a los grupos II-VI, y principalmente a partir del compuesto binario CdTe han sido un campo de estudio de gran interés pero relativamente reciente si se compara con el trabajo desarrollado alrededor de los compuestos III-V, al cual pertenece el GaAs. Como parte del estudio de los semiconductores del grupo II-VI están los ternarios pertenecientes al subsistema Cd-A-Te, siendo A (Mn, Zn) un elemento determinante en las propiedades de las aleaciones. Es así como se pueden obtener, por ejemplo, semiconductores magnéticos diluidos en los que el elemento A es un ión magnético.

Otro compuesto de gran interés es el GaAs, el segundo material más usado en la industria de los semiconductores. Su brecha de energía directa y la alta movilidad de los electrones llevan a muchas aplicaciones diferentes donde están involucradas tanto la velocidad de los electrones como la luz. Su bajo costo con respecto a la tecnología del Si lo hace el semiconductor del futuro.

Otras aleaciones semiconductoras formadas por más de dos elementos de los grupos III y V de la tabla periódica, son ampliamente utilizadas en los dispositivos optoelectrónicos, dado que los valores de los parámetros determinantes en la operación de estos, tales como la brecha de energía prohibida  $E_0$  y el parámetro de red  $a$ , se pueden fijar de acuerdo con los requerimientos propios de cada aplicación. Pero en muchos casos se debe poder controlar por separado el valor de la brecha de energía prohibida y del parámetro de red, situación que no es permitida en los compuestos binarios y ternarios por la correlación directa existente entre estos dos parámetros. Por el contrario, cuando se tiene una aleación formada por cuatro elementos, conocida como material cuaternario, se puede tener un control independiente de estos parámetros variando su estequiometría. (Ariza, 2003)

## 1.5. Técnicas de preparación de películas delgadas

### 1.5.1. Deposición de recubrimientos y películas delgadas

El desarrollo espectacular de las películas delgadas ha estado asociado a un crecimiento paralelo de las técnicas de deposición y las de caracterización que han permitido la preparación de capas con propiedades controladas. Existen numerosas técnicas de preparación de capas delgadas, basadas en técnicas físico-químicas:

- Inmersión en caliente (procesos de zincado, aluminato, fosfatado, etc., de aceros)
- Soldadura de esmaltes y cerámicas
- Deposición en fase vapor de tipo físico (PVD, por sus siglas en inglés) o químico (CVD, por sus siglas en inglés)
- Métodos químicos o electroquímicos
- Tratamientos superficiales (implantación iónica, etc.)

En el Figura 3 se esquematizan las técnicas de preparación de capas delgadas, se clasifican en tres grandes grupos: (i) las basadas en la fase vapor, (ii) las que parten de soluciones líquidas que por reacción dan un precipitado sólido en forma de capa delgada, y (iii) las obtenidas por tratamiento superficiales en atmósfera controlada. En este último caso, más que un depósito lo que se obtiene después del tratamiento es una capa superficial del mismo sustrato con propiedades mejoradas.

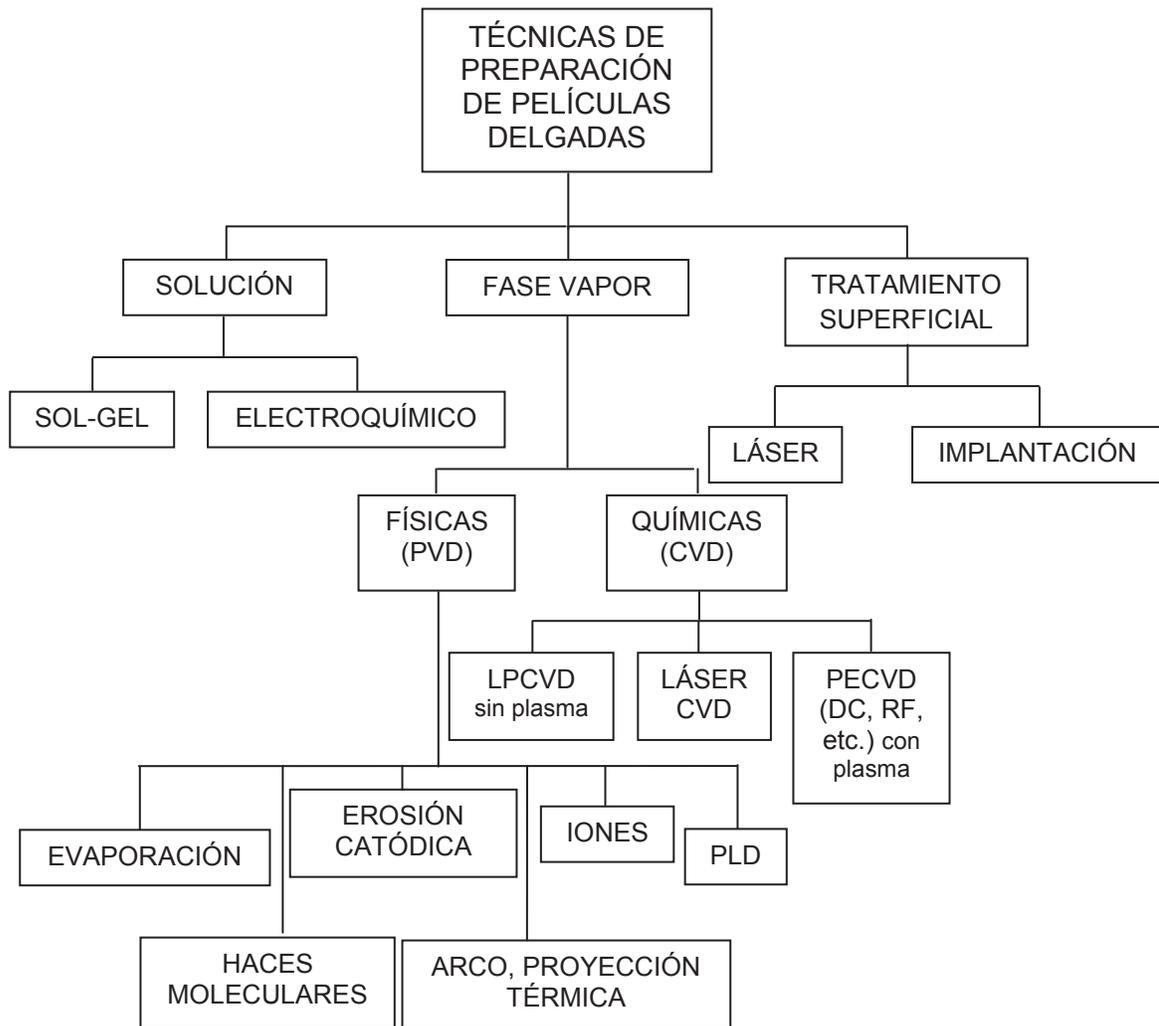


Figura 3. Técnicas de preparación de películas delgadas (PLD= deposición por láser pulsado, LPCVD= técnicas de CVD de baja presión, PECVD= técnicas de CVD asistidas por plasma) (Albella, 2003b)

Las técnicas de vapor están basadas en la formación de un vapor del material a depositar, con objeto de que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato formando un depósito sólido en capa delgada. Generalmente, el proceso ha de realizarse en vacío o en atmósfera controlada para evitar la interacción del vapor con el aire así como la adsorción sobre la superficie del sustrato de los componentes gaseosos presentes en el aire.

La Figura 4 presenta un esquema del proceso de deposición común a todas las técnicas de deposición a partir de la fase vapor. En todas ellas, el vapor del material a depositar se genera a partir de una fuente para ser posteriormente condensado sobre el sustrato y las paredes del reactor o cámara donde se realiza el proceso. La diferencia entre unas técnicas y otras reside bien en la naturaleza de la fuente del vapor (sólido, líquido o gas) o el método usado para producirlo (reacción química, calentamiento, bombardeo con partículas cargadas, fotones plasma, etc.). Este hecho permite hacer una clasificación de los distintos métodos en dos grandes grupos:

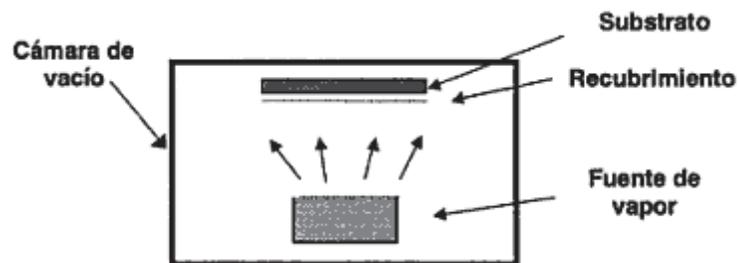


Figura 4. Esquema del proceso de deposición a partir de vapor (Albella, 2003b)

- Técnicas físicas ("Physical Vapor Deposition" o PVD): en ellas se parte de un material sólido que se pretende depositar, se convierte en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con partículas energéticas cargadas (iones, electrones, fotones).
- Técnicas químicas ("Chemical Vapor Deposition" o CVD): se parte directamente de los gases (a veces en forma de líquido que pasa a estado

vapor) que mediante una reacción dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre un sustrato.

Una diferencia esencial entre las técnicas de PVD y CVD es que en las primeras el material a depositar ya existe (en forma de sólido) mientras que en las segundas el material no existe previamente: se sintetiza mediante la reacción en fase vapor, y a menudo directamente sobre la superficie del sustrato.

Las técnicas de PVD se pueden dividir en aquellas que la evaporación se inicia por calentamiento ( técnicas de evaporación térmica en sus distintas variantes) y en las que el vapor se obtiene mediante el bombardeo del material sólido a depositar con partículas. Dentro de las técnicas de CVD, la diferenciación se hace según el modo de activación de los gases o vapores de reacción, con objeto de que el depósito tenga lugar a velocidades lo suficientemente apreciables. Se distinguen en este grupo las técnicas de activación puramente térmica, las basadas en descargas eléctricas en forma de plasma y las que emplean radiación electromagnética (láser). (Albella, 2003a)

### 1.5.2. Evaporación al vacío

La evaporación al vacío, también llamada deposición en vacío es un proceso de deposición física de vapor (PVD por sus siglas en inglés) en la cual el material desde una fuente de vaporización térmica alcanza el sustrato ya sea con o sin colisiones pequeñas con las moléculas del gas que llena el espacio entre la fuente y el sustrato. La atmósfera de vacío provee la habilidad al sistema de deposición para reducir la contaminación a pequeña escala. Usualmente, la deposición al vacío ocurre en un intervalo de presión que va desde  $10^{-5}$  Torr hasta  $10^{-9}$  Torr dependiendo del nivel de contaminación gaseosa que se tolere en el sistema de deposición. La velocidad de vaporización térmica puede ser muy grande comparada con otros métodos de vaporización. La vaporización térmica se lleva a cabo generalmente empleando fuentes de calor tales como filamentos de

tungsteno, crisoles de alúmina, cuarzo, grafito, óxido de magnesio o con un haz de electrones de alta energía en la fuente del material. Los sustratos se montan a una distancia considerable de la fuente de vaporización para reducir el calentamiento por radiación del sustrato debido a la fuente de vaporización.

La evaporación al vacío se emplea para formar recubrimientos ópticos de interferencia, recubrimientos de espejos, recubrimientos decorativos, películas de barrera permeables en materiales de embalaje flexibles, películas eléctricamente conductoras, recubrimientos resistentes a la abrasión, recubrimientos protectores de la corrosión y películas para dispositivos ópticos y opto-electrónicos.

## 1.6. Vaporización térmica

### 1.6.1. Vaporización de elementos

La saturación o el equilibrio de la presión de vapor de un material se define como la presión de vapor de un material en equilibrio con la superficie sólida o líquida en un recipiente cerrado. En el equilibrio los átomos retornan a la superficie así como escapan de ésta. En la deposición al vacío, puede obtenerse una velocidad de deposición alta si la tasa de vaporización es elevada. Se considera una presión de vapor de  $10^{-2}$  Torr necesaria para una velocidad de deposición considerable. Los materiales que tienen una presión de vapor mayor a  $10^{-2}$  Torr se describen como sublimables y los que tienen una presión de vapor menor a  $10^{-2}$  Torr se consideran materiales evaporables. La mayoría de los elementos se evaporan, pero algunos como el cromo (Cr), cadmio (Cd), magnesio (Mg), arsénico (As), y carbono (C) subliman y otros como el antimonio (Sb), selenio (Se) y titanio (Ti) se encuentran en el límite entre evaporación y sublimación.

La mayoría de los elementos vaporizan como átomos pero algunos como Sb, Sn, Cd y Se tienen una porción considerable de las especies vaporizadas como un

grupo de átomos. Actualmente se pueden evaporar compuestos semiconductores partiendo de polvos de alta pureza.

#### 1.6.2. Vaporización de aleaciones y mezclas

Los constituyentes de aleaciones y mezclas vaporizan en una razón que es proporcional a sus presiones de vapor. Esta relación se denomina ley de Raoult y su efecto puede emplearse en la purificación de materiales por la vaporización/condensación selectiva.

#### 1.6.3. Vaporización de compuestos

Numerosos compuestos tales como SiO, MgF<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, HfC, SnO<sub>2</sub>, BN, PbS y VO<sub>2</sub>, subliman. Los compuestos frecuentemente vaporizan en especies como: átomos, grupos de moléculas moléculas disociadas y moléculas parcialmente disociadas.

#### 1.6.4. Condensación del material vaporizado

##### 1.6.4.1. Deposición de aleaciones y mezclas

Las aleaciones son mezclas de materiales dentro de los límites de solubilidad. Cuando la composición excede la solubilidad, los materiales depositados se denominan mezclas. Las mezclas dispersas atómicamente se pueden formar por técnicas de PVD dado que el material se deposita átomo a átomo en una superficie fría. Si se calienta la mezcla, ocurrirá una separación de fases. Las aleaciones pueden depositarse directamente por vaporización de la aleación si la presión de vapor de los constituyentes es muy cercana. Sin embargo si la presión de vapor difiere apreciablemente, entonces la composición de la película cambiará a medida que la deposición avance y la composición de la materia fundida cambie. Para la deposición directa de una aleación, las películas pueden depositarse empleando otras técnicas como la evaporación *flash*.

Dado que la deposición es la línea de visión, la deposición en superficies rugosas o no planas puede ocasionar efectos de apantallamiento geométricos resultando en películas no uniformes. En la Figura 5 se ilustra el efecto que tiene el ángulo de incidencia del flujo de átomos que se van a depositar al cubrir una superficie en la cual se encuentran partículas previo a la deposición. Los problemas geométricos pueden atenuarse ya sea empleando una fuente de vaporización amplificada, múltiples fuentes o con movimientos del sustrato. En la Figura 5(a) se muestra el efecto del ángulo de incidencia durante el bombardeo de la superficie cuando el orificio es grande y pequeño, respectivamente. En la Figura 5(b) se esquematiza como afecta el ángulo de incidencia del flujo de vapor y el tamaño de la cavidad para la deposición del material sobre una superficie rugosa. Finalmente en Figura 5(c) se ilustra el efecto del ángulo de incidencia del flujo de vapor cuando la deposición se lleva a cabo mediante ranuras.

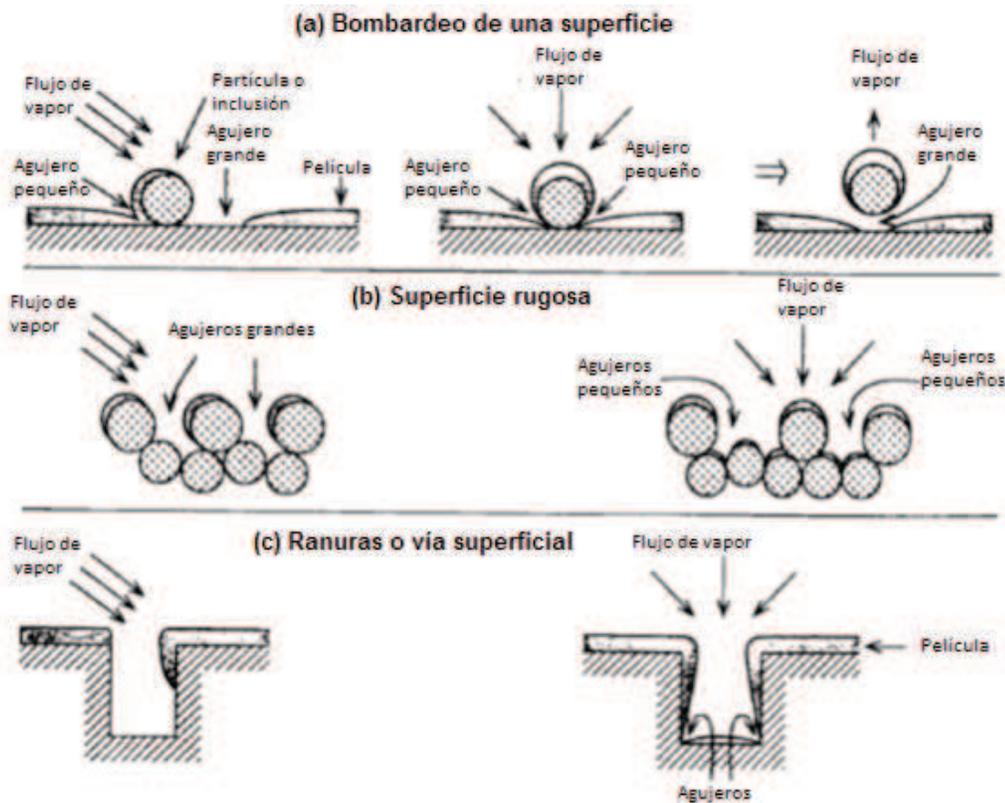


Figura 5. Esquematización de la deposición de un flujo de partículas sobre una superficie debido a las características de la superficie. (Mattox, 2010)

### 1.6.5. Configuraciones de la deposición en vacío

La función primaria del sistema de vacío que está asociado con el proceso de deposición es reducir el nivel de contaminación de los gases residuales y vapores a un nivel aceptable. La deposición en vacío no posee problemas particulares excepto por las cargas elevadas durante la vaporización térmica.

#### 1.6.5.1. Cámaras de deposición

Una característica importante que se encuentra frecuentemente en las cámaras de deposición en vacío es la distancia relativamente grande entre la fuente de calor y los sustratos. Esto se hace con el fin de minimizar la energía radiante de la fuente y permite el movimiento del accesorio para aleatorizar la posición de los sustratos. En la Figura 6 se presentan los principales componentes de una cámara de deposición en vacío.

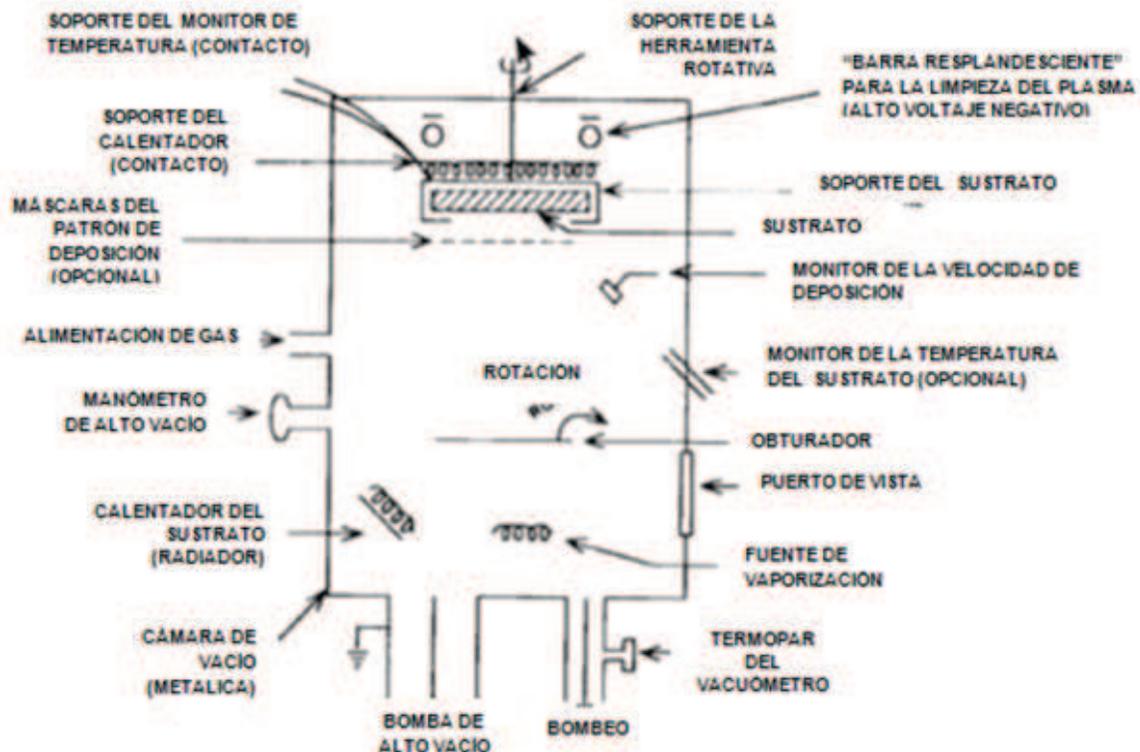


Figura 6. Componentes de una cámara de deposición en vacío (Mattox, 2010)

### 1.6.6. Monitoreo del proceso y control

Las variables principales en el proceso de deposición en vacío son:

- Temperatura del sustrato  
El monitoreo de las pérdidas de calor del sustrato por conducción y radiación, y el monitoreo de la temperatura del sustrato es difícil frecuentemente. El soporte del termopar generalmente da escasas indicaciones acerca de la temperatura del sustrato, dado que no hay buen contacto entre el soporte del termopar y el sustrato. A medida que se incrementa la temperatura del sustrato, disminuye la resistividad de las películas semiconductoras.
- Rapidez de deposición  
La rapidez de deposición afecta el crecimiento de la película. La rapidez de deposición se emplea para determinar la cantidad total de material depositado. En los procesos de evaporación térmica generalmente se requiere una rapidez de deposición alta.
- Atmósfera de vacío- presión, especies gaseosas  
El camino libre medio entre la fuente de vaporización y el sustrato. También permite controlar la cantidad de gases y vapores contaminantes durante el procesamiento. El objetivo del sistema de vacío es controlar las fuentes de contaminación.
- Ángulo de incidencia del flujo de átomos que se depositan  
El ángulo de incidencia del flujo de átomos depende de la geometría del sistema, la fuente de vaporización, el soporte y el movimiento del soporte. Deberá de ser reproducible de una corrida a otra para obtener una película reproducible.
- Composición y morfología de la superficie del sustrato  
La morfología de la superficie depende del grado de rugosidad. Esto depende las características de la superficie en general. La morfología de la superficie, en escala micro y submicrométrica, es importante en la morfología

de la película depositada, la cubierta de la superficie y las propiedades de la película.

(Mattox, 2010)

## 1.7. Caracterización de películas de SnS

Las películas de SnS obtenidas por evaporación en alto vacío se caracterizan para poder analizar sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas.

Para observar las propiedades estructurales se utilizó difracción de rayos X y espectroscopia Raman.

Las propiedades morfológicas se caracterizan mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM).

Para caracterizar las películas ópticamente se empleó la técnica de fotoconductividad, la cual nos sirve para determinar si la película posee buenas propiedades para ser utilizado como dispositivo optoelectrónico, además de la espectroscopia UV-Vis, la cual nos ayuda a conocer el ancho de banda prohibida de las películas.

Las propiedades eléctricas de las películas semiconductoras se evaluaron mediante un equipo hecho en laboratorio para medir la resistividad.

### 1.7.1. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Esta técnica permite observar transiciones entre estados electrónicos al irradiar la muestra con radiación UV-Vis (200-800 nm); las energías son del orden de 1-25 eV, intervalo en el que se producen efectos sobre los electrones de enlace. Las medidas de absorbancia y de transmitancia se relacionan entre sí y son función del

tipo de muestra y el espesor. En los materiales semiconductores, con la absorción de la radiación se produce la transición de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. El ancho de banda prohibido ( $E_g$ ) está relacionado con el borde de absorción, con la transmitancia y el espesor de la capa. Si el espesor de un recubrimiento sobre un sustrato transparente es homogéneo es posible hacer una estimación del espesor y del índice de refracción a partir de las interferencias ópticas que se general con una precisión superior al 1%.

### 1.7.2. Difracción de rayos X (RXD)

Cuando un haz de rayos X monocromáticos atraviesa un cristal, tiene lugar cierta dispersión del haz como resultado de su interacción con los electrones de los átomos o iones del cristal. Esta dispersión se puede analizar para reconocer los diferentes planos de átomos o iones que se forman como resultado del carácter repetitivo de la estructura del cristal. Cada plano de átomos puede dispersar solamente una pequeña parte del haz de rayos X. Si las capas de átomos en el cristal no tuviesen un espaciado del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, podrían producirse nada más que simples reflexiones y dispersión de los rayos X, pero el hecho es que la reflexión no es tan sencilla y aparece considerablemente perturbada por superponerse la interferencia de los rayos X difractados en las diferentes capas.

Los rayos dispersados en las sucesivas capas de partículas del cristal pueden presentar ondas que estén más o menos fuera de fase con las ondas dispersadas en las otras capas, para determinadas direcciones. Cuando esto ocurre y la combinación de las ondas tiende a anularlas unas con otras, se dice que se produce interferencia destructiva. Tan sólo si todas estas ondas dispersadas están en concordancia con de fase, podrá ocurrir su combinación aditiva que dará lugar a que aparezca un haz difractado efectivo. Esta interferencia constructiva se presentará siempre que las distintas ondas dispersadas por las sucesivas capas están desplazadas un múltiplo entero de longitudes de onda. (Barrow, 1976)

El efecto anterior permite, entre otras, identificar las fases cristalinas, determinar en qué proporciones se encuentran y estimar el tamaño del dominio cristalino. Los átomos, iones o moléculas que forman las estructuras cristalinas se distribuyen regularmente en el espacio a distancias que son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de rayos X. Por tanto, un cristal actúa como una red de difracción cuando un haz de rayos X incide sobre él. La distancia entre planos cristalinos es un parámetro característico para cada sustancia, lo que permite identificarla a partir de su patrón de difracción cuando un haz de rayos X incide sobre él. La distancia entre planos cristalinos es un parámetro característico de cada sustancia, lo que permite identificarla a través de su patrón de difracción, dado que según la ley de Bragg, la condición para que se produzca una interferencia constructiva del haz de rayos X es función de la distancia interplanar:

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

Donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo incidente,  $\lambda$  es la longitud del haz de luz y  $n$  un número entero que representa el orden de difracción.

El difractograma de una muestra polifásica es la superposición de los difractogramas de las fases cristalinas presentes. Contrastando las posiciones e intensidades de los máximos de difracción con los patrones estándar de la base de datos del International Centre for Diffraction Data se pueden identificar las fases cristalinas presentes y a partir del área bajo los picos se estima la proporción entre ellas.

### 1.7.3. Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica, tanto de transmisión como de barrido, así como las técnicas asociadas a ella, como las espectroscopías de energías dispersiva de rayos X y de pérdida de energía de electrones, proporcionan información local (y no

media, como ocurre en la mayoría de técnicas) sobre una muestra bombardeada con un haz de electrones de alta energía (20-1500 kV) a partir de los fenómenos de interacción detectados. La muestra ha de ser conductora o recubierta con un material conductor.

Los fenómenos más importantes en el SEM son la emisión de electrones secundarios de baja energía (hasta 50 eV) y la emisión de electrones retrodispersados (BSE), de mayor energía (entre 50 eV y la energía del haz incidente). El SEM construye imágenes en un intervalo de ampliación y profundidad de campo a partir de los electrones detectados. Los electrones de baja energía son aquéllos que acaban de salir de la muestra, por lo que la imagen que forman representa las características superficiales de la muestra, mientras que la intensidad de los BSE depende del número atómico promedio de la muestra, lo que permiten generar imágenes donde las zonas más brillantes corresponden a las zonas con mayor número atómico promedio. Otro fenómeno importante es la emisión de fotones de rayos X, característicos de los elementos que forman que forman la muestra. Su detección y análisis por dispersión de energía, XEDS, permite identificar la composición elemental de la muestra. (Portela, 2008)

#### 1.7.4. Espectroscopia Raman

En microscopía Raman el acoplamiento óptico entre la muestra y el espectrómetro se hace mediante un microscopio óptico convencional. El haz del láser se enfoca sobre la muestra a través del microscopio. El diámetro de la zona iluminada puede ser de tan sólo una micra con lo que se pueden medir muestras microscópicas, inclusiones en minerales o estudiar la variación de las propiedades del material en distancias de micras. La luz esparcida se colecta con el mismo objetivo del microscopio y se analiza en el espectrómetro.

En un sistema confocal el diseño es tal que un punto del objeto se proyecta en un punto del detector. Recogiendo sólo la luz esparcida por la parte iluminada de la

muestra se puede medir el espectro Raman de sólo una micra cúbica de la muestra. En muestras transparentes es posible incluso enfocar a distintas profundidades y estudiar las propiedades en función de la profundidad. Algunos equipos Raman pueden proyectar sobre el detector multicanal la imagen de un área de la muestra filtrada por medio de redes de difracción o un filtro paso-banda. Si el filtro se centra en el modo vibracional Raman de un determinado compuesto se obtiene una imagen de la distribución del compuesto en el área analizada.

Entre las ventajas, destaquemos que es una técnica poco destructiva y que no requiere preparación especial de las muestras. Además se puede enviar la luz del láser y recoger la luz Raman por medio de fibras ópticas. Esto permite analizar muestras situadas en lugares hostiles a muchos metros de distancia del espectrómetro. De un espectrofotómetro Raman se obtienen las frecuencias de vibración y las intensidades de los picos. El número de picos está relacionado con el número de átomos en la molécula y su simetría. Cuanto más átomos haya o menor sea la simetría mayor será el número de picos. La frecuencia de vibración es mayor cuanto mayor sea la rigidez de los enlaces o menor sea la masa de los átomos involucrados. En los gases, en los líquidos y en los sólidos cristalinos, el espectro Raman presenta picos discretos. En los sólidos amorfos, salvo algunas vibraciones internas de las moléculas de frecuencia alta el espectro presenta bandas muy anchas. Por otro lado, las intensidades Raman dependen de la naturaleza de los enlaces, aumentando con el carácter covalente de éstos, y de la simetría. Del análisis de un espectro Raman se puede obtener, en las condiciones adecuadas, la composición química, el estado de agregación, la cristalinidad, la estructura, la orientación, la tensión mecánica, la concentración de cargas libres, entre otras propiedades. (Vázquez Vaamonte, 2001)

La espectroscopia Raman ha sido fortalecida por la incorporación del láser. Un haz de excitación intenso aumenta la intensidad de la radiación dispersada; por lo tanto la utilización de fuentes láser aumenta la sensibilidad de la espectroscopia Raman. Un haz altamente definido también implica que se puede diseñar un detector para

que recolecte sólo la radiación que ha pasado a través de la muestra y puede ser diferenciada de manera más efectiva que la luz dispersada que puede ocultar la señal de Raman. El carácter monocromático de la radiación láser representa también una gran ventaja, dado que hace posible la observación de la luz dispersada que sólo difiere en fracciones de centímetros recíprocos de la radiación incidente. Esta alta resolución es particularmente útil para observar la estructura rotacional de las líneas de Raman debido a que las transiciones rotacionales son del orden de unos pocos centímetros recíprocos. (De Paula, 2008)

#### 1.7.5. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerzas atómicas permite la resolución de átomos individuales tanto de superficies conductoras como aislantes. En esta modalidad, un sensor de fuerza sensible, conjunto fleje punta (*cantilever stylus*), es barrido en un rastreo programado sobre la superficie de la muestra. El campo de fuerzas actúa entre la superficie de la muestra y el fleje (*cantilever*) provocando ligeras desviaciones del fleje que se detectan mediante un sistema óptico. Durante un barrido, se mantienen constante el campo de fuerzas sobre la punta en movimiento hacia arriba y debajo de la punta, que entonces proporciona la información topográfica. La ventaja del microscopio de fuerzas atómicas es que es aplicable a muestras no conductoras.

Un haz procedente de una fuente de radiación láser es reflejado por el fleje a un fotodiodo segmentado que detecta el movimiento de la sonda. La lectura de salida del fotodiodo controla entonces, el campo de fuerzas aplicado a la punta de tal manera que este permanezca constante.

El sistema de movimiento es un dispositivo tubular piezoeléctrico que desplaza la muestra en las direcciones “x”, “y” y “z” bajo la punta. La señal del detector láser es entonces realimentada por un transductor piezoeléctrico que está en contacto con la muestra, lo que provoca el movimiento de la muestra hacia arriba y abajo para

mantener constante el campo de fuerzas entre la punta y la muestra. En la figura 7 se esquematiza un microscopio de fuerza atómica.

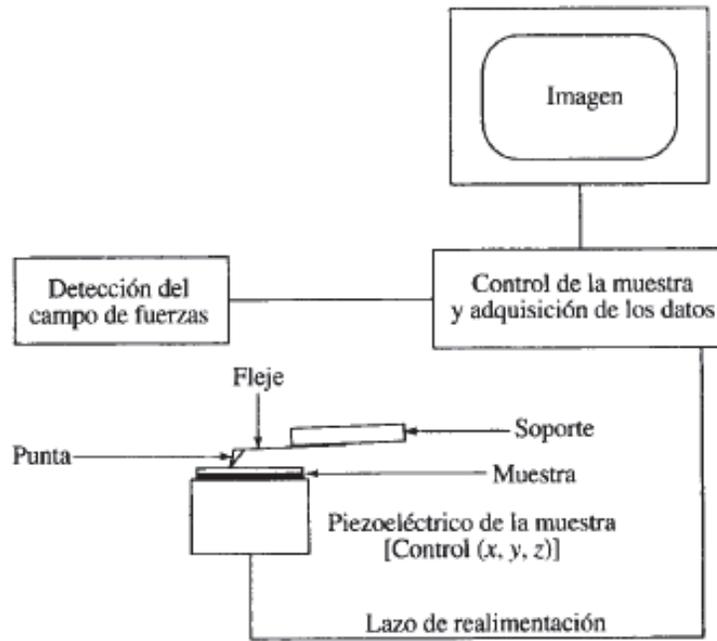


Figura 7. Diseño característico de un microscopio de fuerza atómica (Skoog y col, 2001)

La eficacia del microscopio de fuerzas atómicas depende críticamente de las características de la punta y del fleje. Hoy en día los conjuntos punta/fleje se obtienen por ataque a obleas de silicio, óxido de silicio o nitruro de silicio. Los flejes y las puntas son muy delicados. Los flejes típicos son de unas pocas decenas de micrómetro de longitud, menores de  $10\ \mu\text{m}$  de longitud y aproximadamente de  $1\ \mu\text{m}$  de espesor. Las puntas con forma de pirámide o de cono tienen unos pocos micrómetros de altura y de anchura en la base. (Skoog y col, 2001)

#### 1.7.6. Fotorrespuesta

En esta técnica, la fotocorriente es modulada. Por ello sólo es aplicable para una minoría de los procesos de portadores. La modulación de la corriente se consigue

al modular la intensidad de la luz blanca de excitación. La modulación de la corriente se ilustra en la Figura 8 donde se muestra la curva corriente potencial de un electrodo semiconductor tipo n.

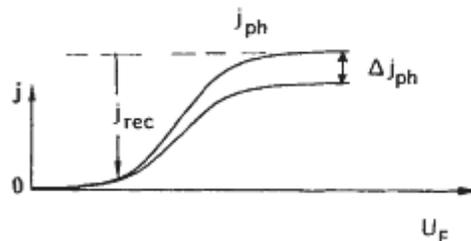


Figura 8. Curva fotocorriente de intensidad modulada-potencial para un electrodo semiconductor tipo n (Memming, 2008)

El equipo experimental es bastante sencillo y es similar al que se usa para las mediciones de impedancia. Es conveniente emplear un láser para la excitación de la luz ya que la intensidad de la luz se puede modular y enfocar fácilmente en un electrodo de disco rotatorio. Cuando se está investigando un semiconductor con ancho de banda prohibido bajo ( $E_g < 1.7$  eV) puede emplearse un diodo emisor de luz de arseniuro de galio/fosforo (LED) donde su intensidad puede modularse al hacer pasar corriente alterna a través del diodo. Dado que ocurre un desplazamiento de fase entre la intensidad y el voltaje aplicado, se usa un fotodiodo como referencia para la luz incidente como se ilustra en la Figura 9, el diodo es operado por un generador de corriente alterna y la señal de la corriente es detectada por el analizador. Las últimas dos piezas del equipo también pueden emplearse para medir la impedancia. En otros casos donde se requieren longitudes de onda menores, se usa un láser de gas. En este caso la luz es modulada por un modulador acústico-óptico. (Memming, 2008)

En la literatura se encuentran dos definiciones para fotosensibilidad. Una de ellas describe la fotosensibilidad como la magnitud de  $\Delta\sigma$ , la cual es la diferencia entre fotoconductividad y conductividad en oscuro, mientras que la otra definición está en términos de la proporción  $\Delta\sigma/\sigma_0$  donde  $\Delta\sigma$  es la fotoconductividad y  $\sigma_0$  es la

conductividad inicial, se define como la razón entre fotoconductividad y conductividad en oscuro. Estas definiciones pueden ser contradictorias, como en el caso de un semiconductor en el cual  $\Delta\sigma$  y  $\sigma_0$  se incrementan con un procesamiento particular, pero  $\Delta\sigma$  aumenta más rápido que  $\sigma_0$ . Después del procesamiento, la fotosensibilidad definida como  $\Delta\sigma$  aumenta, pero la fotosensibilidad definida como  $\Delta\sigma/\sigma_0$  disminuye. (Bube, 1992 y Schicho, 2011)

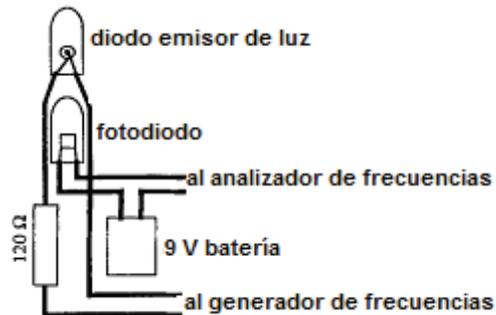


Figura 9. Circuito eléctrico para un diodo emisor de luz y fotodiodo (Memming, 2008)

La fotoconductividad en oscuro de un material intrínseco depende de la cantidad de portadores de carga que se hayan activado térmicamente. Al iluminar la muestra con luz, la conductividad se incrementa debido a los portadores de carga fotogenerados. Consecuentemente, la fotosensibilidad es una medida de los portadores de carga generados por la luz. En aplicaciones fotovoltaicas se requiere una elevada fotosensibilidad. (Schicho, 2011)

## **2. HIPÓTESIS**

Conforme se incrementa la temperatura del sustrato durante el crecimiento de películas delgadas de SnS, por la técnica de evaporación en vacío, se mejorarán las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas.

### **3. OBJETIVOS**

#### 3.1. General

Depositar películas de SnS por la técnica de evaporación en alto vacío con buenas propiedades para su uso como material fotovoltaico.

#### 3.2. Específicos

- Encontrar las características adecuadas que permitan el crecimiento de películas delgadas de SnS.
- Variar la temperatura de sustrato desde 150 °C hasta 350 °C, en pasos de 100 °C.
- Caracterizar las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y morfológicas de las películas obtenidas en función de la temperatura de sustrato.
- Analizar la dependencia de los resultados con la temperatura del sustrato utilizada.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Materiales

#### Limpieza de los sustratos de vidrio

Caja coplin

Pinzas

Plato caliente

Sustratos de vidrio Corning

Termómetro

Vaso de precipitados 600 mL

#### Deposición en vacío de películas de sulfuro de estaño

Crisol de alumina

Equipo de evaporación térmica al vacío

Sustratos de vidrio Corning

#### Caracterización de las películas de sulfuro de estaño

Espectrofotómetro Raman Labram Dilor

Espectrofotómetro UV-VIS marca Lambda II

Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca Hitachi S5500

Microscopio de Fuerza Atómica Dimension Icon Modelo Brucker

Sistema Rigaku XRD

#### Limpieza de los sustratos de vidrio

Reactivo	Descripción
Ácido nítrico	
Ácido sulfúrico	Sigma Aldrich, grado reactivo

Agua desionizada

Dicromato de potasio

Jabón Dextran

Sigma Aldrich, grado reactivo

Nitrógeno molecular de alta pureza

Deposición en vacío de sulfuro de estaño:

Reactivo	Descripción
Sulfuro de estaño (II)	Sigma Aldrich, grado reactivo de 99.999% de pureza

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Limpieza de los sustratos de vidrio

Primero se prepara la mezcla crómica

Se toma un vidrio portaobjetos a la vez con unas pinzas y se limpia con jabón dextran empleando una esponja. Se enjuagan con agua corriente y luego con agua destilada, durante esta operación se debe tener cuidado de no dañar el portaobjetos si se observa algún agrietamiento o fractura desecharlo. Los vidrios se colocan en una caja coplin y esta se lleva con mezcla crómica, se tapan y se dejan reposar 24 horas. Posteriormente se enjuagan con agua destilada y se acomodan en un vaso de precipitados de 600 mL de modo que las superficies de éstos no están en contacto, después se vierte una solución de ácido nítrico 1:3, procurando que el nivel de la solución cubra todos los vidrios. Se pone a hervir dentro de una campana de extracción y se baja la ventana como medida de seguridad en caso de que ocurra proyección de la solución. Una vez iniciada la solución se deja que la solución hierva durante una hora para que la superficie de los sustratos adquiera la rugosidad requerida que permita la adhesión del material a depositar.

Transcurrida la hora se dejan enfriar y con ayuda de unas pinzas se extraen de la solución ácida y se enjuagan con agua desionizada. Se almacenan en un frasco de vidrio completamente limpio con agua destilada para evitar que se les adhiera polvo.

#### 4.2.2. Deposición en vacío de películas de sulfuro de estaño

En la figura 10 se muestra un diseño para una cámara de deposición en vacío. .Se colocó el sustrato en el portasustrato posteriormente se agregó el semiconductor en el crisol de cuarzo, se cerró el sistema y comenzó el vacío con la bomba mecánica (vacío del orden de  $10^{-3}$  Torr). Una vez alcanzado el vacío se encendió la bomba turbomolecular para alcanzar vacíos del orden de  $10^{-6}$  Torr.

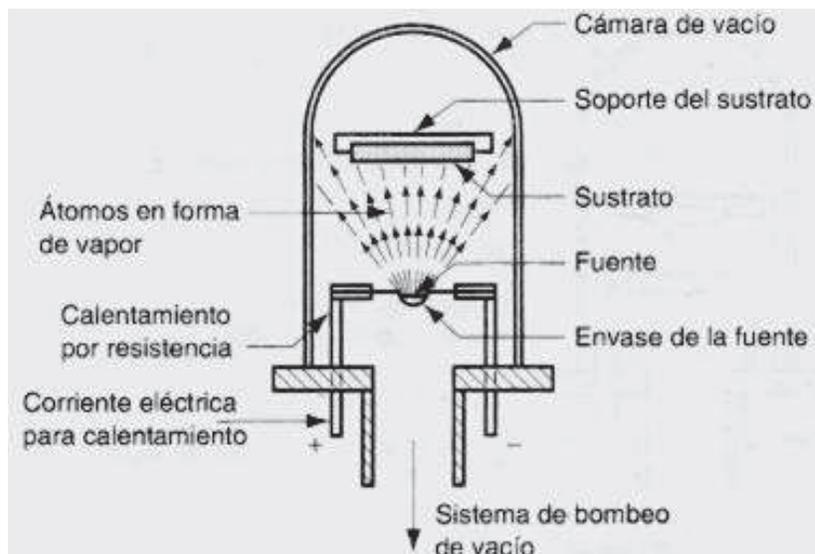


Figura 10. Instalación para la deposición física de vapor por evaporación al vacío (Albella 2003b)

Se encendió la fuente de calentamiento del sustrato para que este llegara a la temperatura que se deseaba trabajar. El tiempo de espera fue de 5 minutos para asegurar que el sustrato tuviera una temperatura uniforme, posteriormente se encendió la fuente de corriente, la intensidad fue de 36 A y el voltaje aplicado fue

de 2.25 V para comenzar con la vaporización del semiconductor a una velocidad de deposición de 15 Å/s.

Dado que el proceso se hace en vacío, la temperatura requerida para la evaporación es significativamente menor que la temperatura correspondiente a presión atmosférica. Asimismo, la ausencia de aire en la cámara evitó la oxidación del material.

Para calentar y vaporizar el material se utilizó una resistencia. El calentamiento por resistencia es la tecnología más sencilla. Se forma con una resistencia (W o Mo) y un material refractario (cuarzo) para contener al material semiconductor (SnS). Se aplica una corriente en la resistencia la cual se calienta y transmite el calor al material refractario y este al SnS.

Cuando el material semiconductor alcanzó la temperatura de vaporización, los átomos abandonaron la fuente y siguieron trayectorias hasta que chocaron con otras moléculas de gas o con una superficie sólida. El vacío dentro de la cámara prácticamente eliminó otras moléculas de gas, por lo que se redujo la probabilidad de choques. El sustrato se colocó a una distancia constante de la fuente (15 cm), para asegurar una deposición adecuada de los átomos., entonces se condensaron y adhirieron a la superficie del sustrato, donde se formó una película delgada.

#### 4.2.3. Caracterización de películas de sulfuro de estaño

##### 4.2.3.1. Espectroscopia UV-Vis

Esta técnica se utilizó para determinar las propiedades ópticas de las películas de SnS, las mediciones de las películas depositadas en los sustratos de vidrio se realizaron en modo de transmitancia utilizando un espectrofotómetro Modelo Lambda II UV-VIS Marca Perkin Elmer, en el rango de 500 a 1100 nm.

#### 4.2.3.2. Difracción de rayos X (XRD)

El análisis cristalográfico de las películas obtenidas se realizó mediante difracción de rayos X en un aparato Rigaku con un ángulo de incidencia de 0.05. A partir de los resultados obtenidos, se calculó el tamaño de grano empleando la ecuación de Scherrer, además de los coeficientes de textura.

#### 4.2.3.3. Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

Las características morfológicas de las películas se caracterizaron mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo Hitachi S5500.

#### 4.2.3.4. Espectroscopia Raman

Las películas delgadas de sulfuro de estaño se caracterizaron estructuralmente mediante espectroscopia Raman con un espectrofotómetro Labram Dilor

#### 4.2.3.5. Microscopia de Fuerza Atómica

El análisis microestructural de las películas, tanto la morfología como la rugosidad de llevó a cabo con un microscopio de fuerza atómica modelo Dimension Icon de la marca Bruker.

#### 4.2.3.6. Fotoconductividad

Las mediciones de fotoconductividad se llevaron a cabo con un sistema “hecho en laboratorio”, se utilizaron dos electrodos de indio cada uno de 3 x 9 mm de área separados a una distancia de 2mm de donde la superficie en donde se depositó la película mediante evaporación en vacío.

## 5. RESULTADOS

Las películas depositadas por la técnica de evaporación en vacío de acuerdo con el procedimiento detallado en la sección 4.2.2. fueron altamente adherentes al sustrato y libres de huecos (zonas del sustrato son recubrimiento). La temperatura de sustrato se varió desde los 150 hasta los 350 °C en pasos de 100 °C. Las películas depositadas a temperaturas mayores de 350 °C mostraron baja estequiometría, fueron delgadas y no cubrieron por completo el sustrato, por esta razón no se presentan resultados de éstas.

### 5.1. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos al caracterizar las películas de sulfuro de estaño obtenidas mediante la técnica de evaporación en vacío. En la Figura 11 se muestran los espectros de transmitancia en un intervalo de 300-2400 nm de películas crecidas a 150, 250, 300 y 350 °C. Se puede observar de manera general como los bordes de absorción se corren hacia mayores longitudes de onda conforme se incrementa la temperatura de sustrato, pero no para la película crecida a 350 °C.

Las oscilaciones que se presentan son debidas a las interferencias ocasionadas por el espesor, el índice de refracción y la reflexión de las películas. Los bordes de absorción se presentan entre 500 y 900 nm. La transmisión varía de 50 % hasta 80 %.

En la figura 12 se muestran los resultados del cálculo del ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) de las películas crecidas a diferentes temperaturas de sustrato. El cálculo de  $E_g$  se realizó de acuerdo a la teoría de bandas paralelas y al modelo de ajuste de Tauc. Dicho modelo nos dice que al graficar el coeficiente de absorción por la energía y elevándolo a la  $n$  se pueden obtener una gráfica en función de la energía

y el  $E_g$  es la intersección de la parte lineal con el eje de la energía como se muestra en la Figura 14, en la cual se calcula el  $E_g$  para la película obtenida a 300 °C.

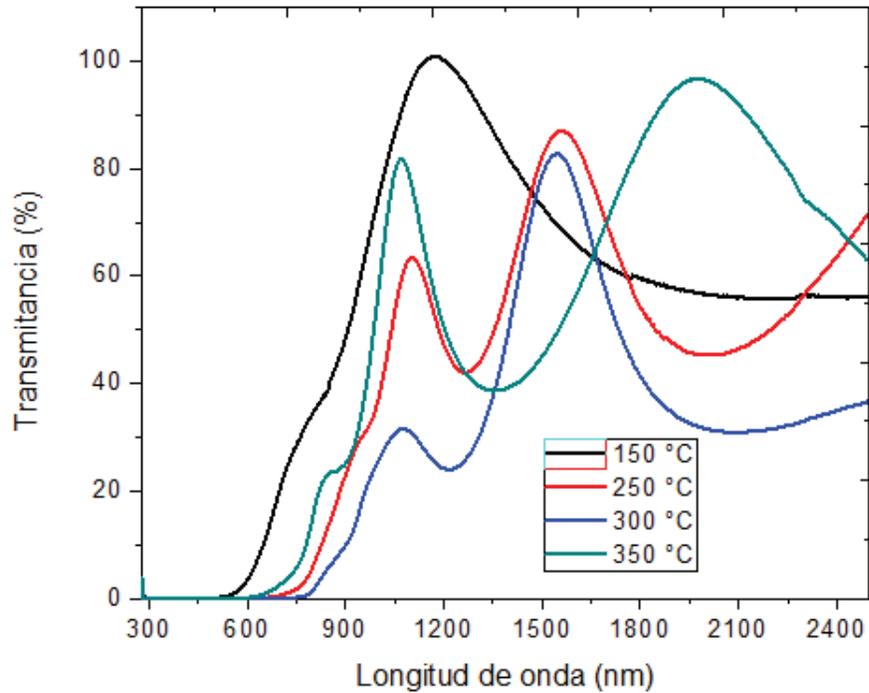


Figura 11. Espectros de transmitancia de películas crecidas a 150, 250, 300 y 350 °C

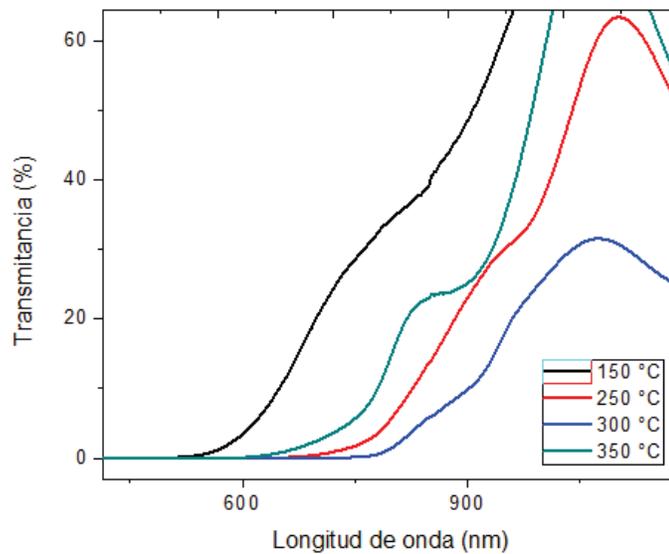


Figura 12. Bordos de absorción de los espectros de transmitancia para películas crecidas a 150, 250, 300 y 350 °C

El modelo de Tauc es la siguiente:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $(h\nu)$  es la energía del fotón,  $A$  es una constante y  $n$  puede tomar los valores de  $\frac{1}{2}$ ,  $2$ ,  $\frac{2}{3}$  y  $3$  para transiciones permitidas directas, permitidas indirectas, prohibidas directas y prohibidas indirectas. Un método común usado para determinar el ancho de banda prohibido con los modelos para las transiciones permitidas directas, permitidas indirectas, prohibidas directas y prohibidas indirectas respectivamente es obtener la gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$ ,  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ ,  $(\alpha h\nu)^{2/3}$ ,  $(\alpha h\nu)^{1/3}$  en función de  $(h\nu)$ , respectivamente. (Guner y col., 2010b)

En la Figura 13 se puede observar que el ancho de banda prohibido se incrementa conforme la temperatura de sustrato se incrementa también, observamos valores de 1.19 hasta 1.26 eV, las barras son la desviación estándar.

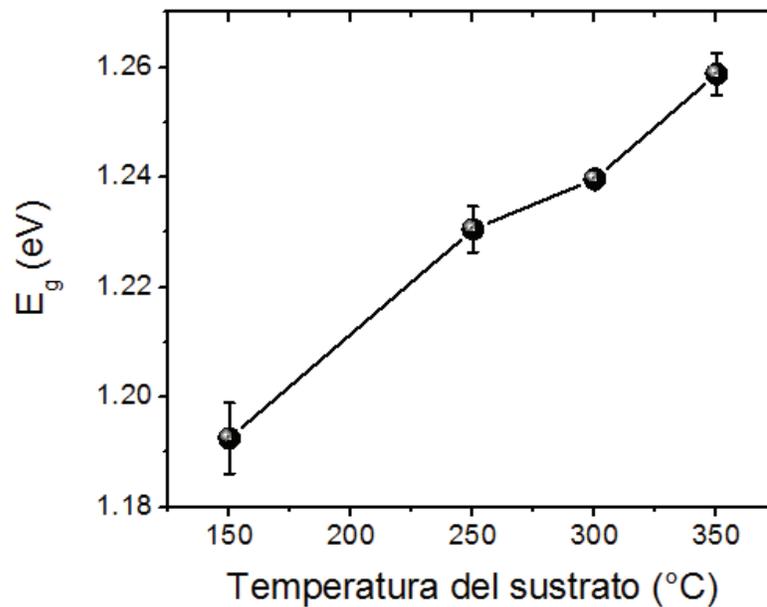


Figura 13. Gráfica del ancho de banda prohibido ( $E_g$ ) en función de la temperatura del sustrato

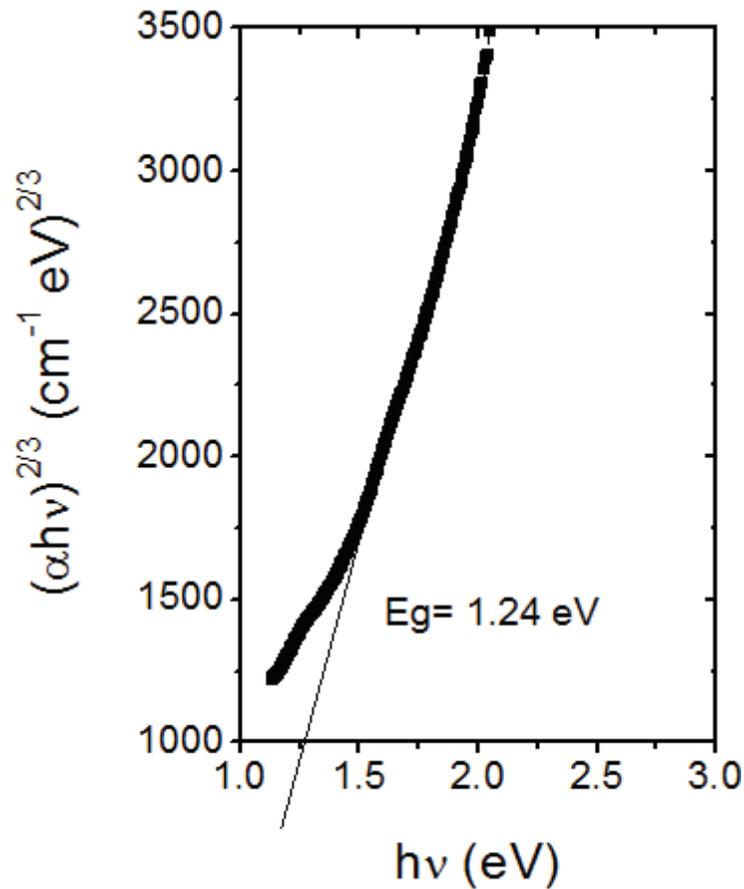


Figura 14. Gráfica del modelo de Tauc para la película obtenida a 300 °C

La absorción (entre la banda de valencia y la banda de conducción) en la película es directa porque el coeficiente de absorción varía rápidamente a medida que la energía del fotón se incrementa. (Devika y col., 2006a)

Wang y col. (2009) encontraron que cuando una película que se había hecho crecer sobre el sustrato era muy delgada, los esfuerzos en la red podían ser más grandes debido al desacoplamiento entre la película y el sustrato, y por ello el ancho de banda prohibido disminuía. A medida que los átomos vecinos se aproximaban unos a otros con la compresión del sólido, se producía un incremento en la dispersión de las bandas electrónicas y consecuentemente en el ancho de banda a lo largo del eje de energía.

## 5.2. Difracción de rayos X

En la Figura 14 se muestran los resultados de difracción de rayos X para las muestras de SnS crecidas a diferentes temperaturas de sustrato. En esta figura se puede observar un pico de difracción más grande a 31.8 grados lo cual es indicativo de que las películas tienen una orientación preferencial hacia el plano (111) con una estructura tipo herzenbergita, la cual es ortorrómbica. También se pueden observar los planos en menor intensidad (120), (131) y (080). En esta figura la respuesta señal-ruido disminuye conforme se incrementa la temperatura de sustrato, así como el ancho del pico a la altura media. Lo anterior es indicativo del crecimiento del tamaño de grano, como se puede apreciar en la Figura 15.

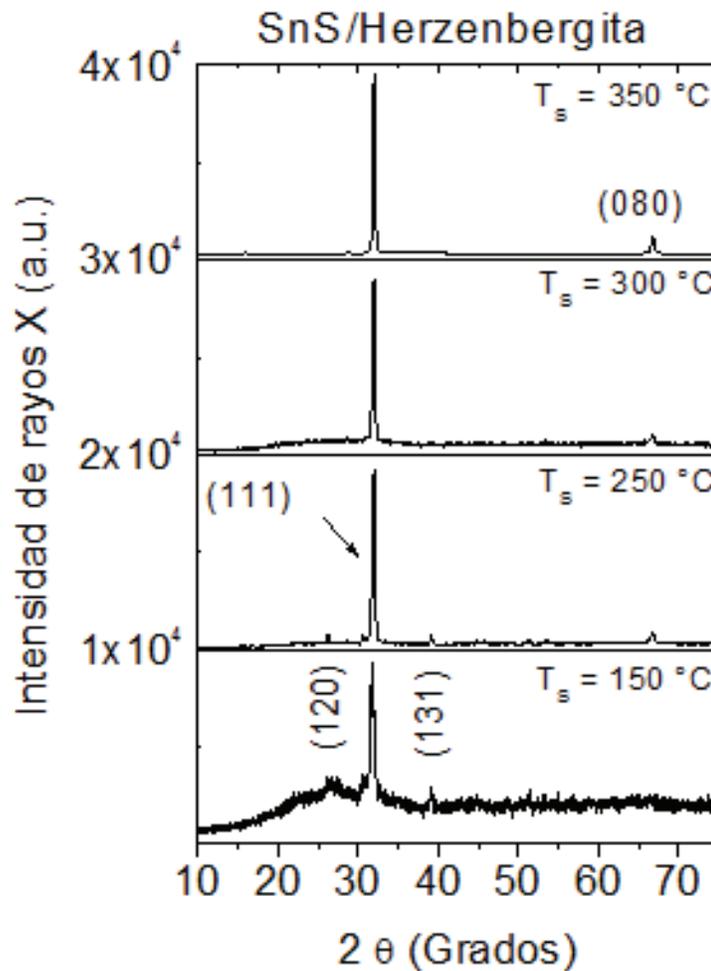


Figura 15. Patrones de difracción de rayos X de las películas

Los resultados que Ogah y col (2008) revelaron que los tres picos predominantes que corresponden al SnS son las reflexiones en los planos (111), (120) y (131), las cuales indican que la fase predominante es la herzebengita. Sin embargo para la mayoría de las películas también se pueden presentar otras reflexiones menos intensas. Algunos de los picos pueden atribuirse a reflexiones de los planos (061), (212) y (141) los cuales también pertenecen a la herzebengita, aunque también es posible que otras reflexiones menos intensas se deban a la presencia de otras fases en la película.

Tanuševsky y Poelman (2003) observaron que las películas de sulfuro de estaño obtenidas mediante evaporación con haz de electrones también presentaban una orientación preferencial en el plano (111).

El cálculo del tamaño de grano se realizó de acuerdo a la fórmula de Scherrer

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

La cual relaciona el ancho del pico principal a la altura media con el inverso del tamaño de grano, donde  $k = 0.90$  el factor de forma, el cual es constante,  $D$  es el tamaño del cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  es el ángulo de Bragg tomado en radianes y  $\beta$  es el ancho medio a la altura media del pico de difracción en radianes (FWHM del inglés).  $\beta^2 = (\text{FWHM})^2 - b^2$ , donde  $b$  es el ancho de línea, estimado usando una muestra de polvo de hexaborato de lantano. En el cuadro 2 se presenta el tamaño de grano para las películas de sulfuro de estaño a diferentes temperaturas. El cálculo del ancho medio a la altura media del pico principal de difracción se realizó mediante un programa de computadora PeakFit 2010. Otra forma de calcular el tamaño de grano y el esfuerzo a partir de resultados de rayos X es el propuesto por Quadri y col. (1999) en donde el ancho medio a la altura media del pico de difracción puede expresarse

como una combinación lineal de las contribuciones de los esfuerzos y el tamaño de grano mediante la relación:

$$\frac{\beta \cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\eta \sin\theta}{\lambda} \quad (4)$$

Donde B es el FWHM en radianes,  $\theta$  es el ángulo de Bragg del pico de difracción,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\varepsilon$  es el tamaño efectivo de partícula y  $\eta$  es el esfuerzo efectivo de la red.

Cuadro 1. Tamaño de grano en función de la temperatura del sustrato

$T_s/^\circ\text{C}$	D/nm
150	22.36
250	32.34
300	38.67
350	50.19

La Figura 16 nos muestra los resultados del tamaño de grano en nanómetros como función de la temperatura de sustrato. Se puede observar como el tamaño de grano se incrementa conforme se incrementa la temperatura de sustrato, el tamaño de grano varía de 22 nm para la temperatura de sustrato de 150 °C a 50 nm aproximadamente para la temperatura de sustrato de 350 °C. Lo cual es también indicativo de un grado de cristalinidad.

Hedge y col (2011) encontraron que el tamaño de grano de los cristales aumentó con un incremento en la temperatura del sustrato.

Los parámetros de red de la fase ortorrómbica fueron evaluados usando la ecuación estándar

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

Donde h, k, l son los índices de Miller, d es la distancia interplanar.

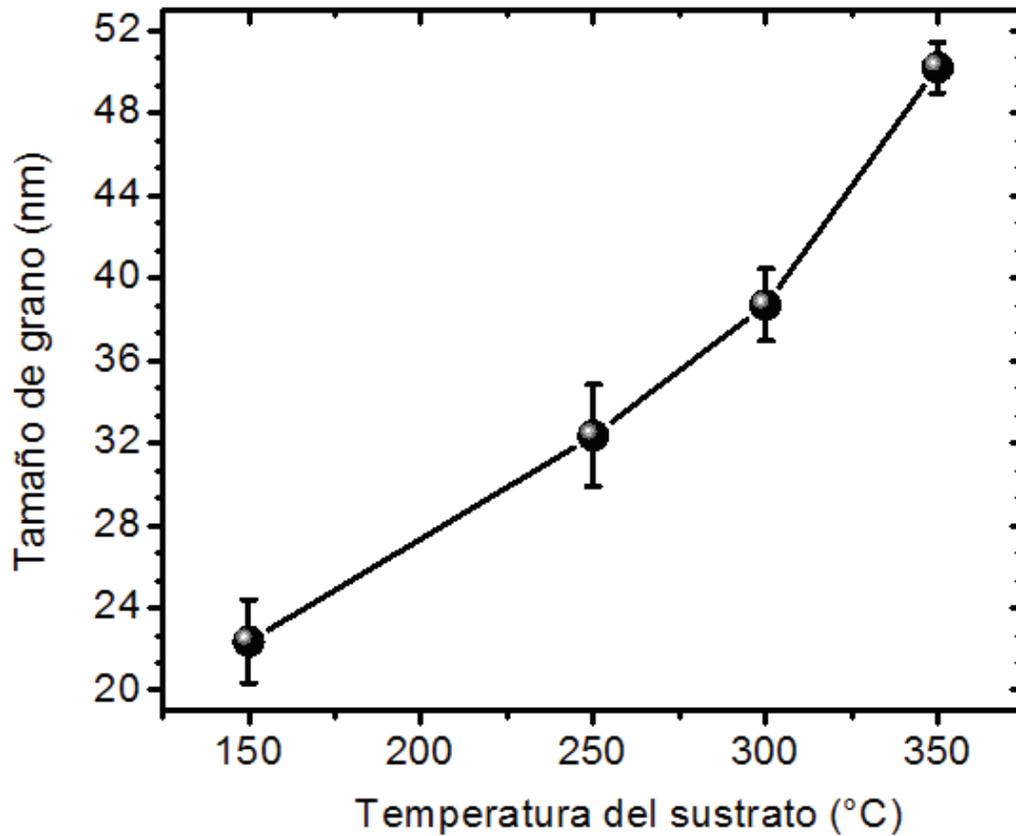


Figura 16. Gráfica del tamaño de grano en función de la temperatura del sustrato

Usando la ecuación anterior y los resultados de difracción de rayos X, se muestran los resultados para las películas de SnS crecidas a diferentes temperaturas de sustrato. En el cuadro 2 se muestran los resultados de los parámetros de red, en donde también se puso el valor de los resultados de los parámetros de red para una muestra de polvo de SnS puro la cual nos dio un resultado de la razón  $a/c = 1.086$ . De acuerdo a los resultados de este cuadro se puede observar un cambio más pronunciado conforme la temperatura del sustrato se incrementa. El valor más cercano al valor del polvo de SnS es la película crecida a 250 °C con valor de  $a/c = 1.081$  y el valor más desigual fue el de la muestra crecida a 350 °C con valor de  $a/c = 1.254$ , posiblemente debido a la tensión y esfuerzos en la red provocados por el incremento de la temperatura.

Cuadro 2. Parámetros de red de a y c obtenidos a diferentes temperatura de sustrato

$T_s/(^{\circ}\text{C})$	a/ (Å)	b/ (Å)	c/ (Å)	a/c
Polvo	4.32	11.19	3.98	1.08
150	4.17	11.05	4.07	1.02
250	4.25	11.28	3.94	1.08
300	4.59	11.19	3.70	1.23
350	4.63	11.47	3.69	1.25

Calixto-Rodríguez y col (2009) concluyeron que los parámetros de red exhibían un cambio más pronunciado a medida que la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) aumentaba, debido a esta anisotropía, las propiedades en las diferentes direcciones del material no son homogéneas, se esperaba que tuviera algunos efectos en las propiedades eléctricas de las películas.

El coeficiente de textura fue calculado para encontrar la orientación preferencial de los cristales en las películas policristalinas de SnS (Guner y col, 2010b). Este factor se calcula de los resultados de difracción de rayos X usando la siguiente ecuación

$$T_{(hkl)} = \frac{I_{m(hkl)}}{I_{o(hkl)}} \left( \frac{1}{N} \sum_1^N \left( \frac{I_{m(hkl)}}{I_{o(hkl)}} \right) \right)^{-1} \quad (6)$$

Donde:  $I_{m(hkl)}$  es la intensidad relativa medida de la reflexión de los planos (hkl) obtenidos por la técnica de difracción de rayos X,  $I_{o(hkl)}$  es la intensidad de los planos en la lista de datos de difracción del polvo puro de SnS, resultados obtenidos de la base de datos del equipo de difracción de rayos X (PDF#39-0354) y N es el número de picos en los resultados de difracción de la película de SnS.

De los resultados obtenidos se concluye que la orientación preferencial es en el plano (111) como se puede ver en la Figura 17 que muestra el coeficiente de textura en función de los planos de difracción para diferentes temperaturas de sustrato. Bashkirov y col. (2011) encontraron que las orientación a lo largo del

plano (111) es típica para las películas de SnS evaporadas térmicamente. El factor que tiene la mayor influencia en la orientación preferencial es la temperatura del sustrato.

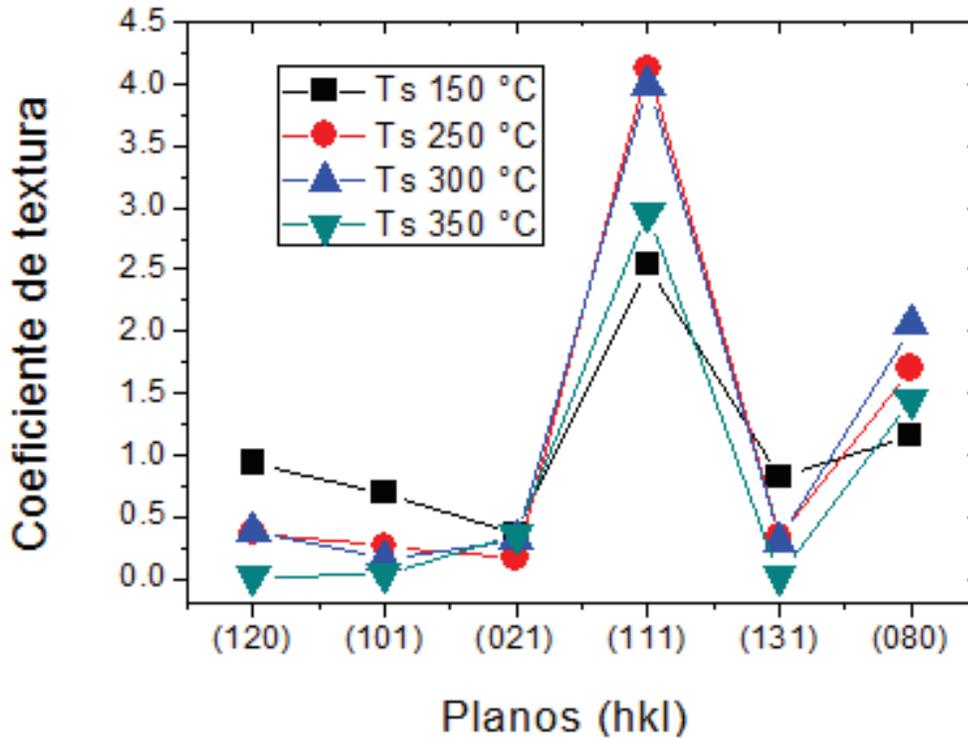


Figura 17. Coeficientes de textura para las películas de SnS crecidas a diferentes temperaturas de sustrato

El esfuerzo de tensión fue calculado usando el FWHM que puede expresarse como una combinación lineal mediante la siguiente ecuación

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{\eta \sin \theta}{\lambda} \quad (3)$$

Donde  $\beta$ , FWHM,  $\theta$  y  $\lambda$  ya fueron definidos en los resultados de rayos X para calcular el tamaño de grano,  $\varepsilon$  es el tamaño efectivo de partícula y  $\eta$  es el esfuerzo de tensión efectivo. Devika y col. (2006) observaron que el grado de orientación preferencial aumenta con un incremento en la temperatura del sustrato, lo cual indica la formación de películas de elevada calidad. Cuando la temperatura del

sustrato se mantiene a temperaturas elevadas las dislocaciones presentes en las capas adquieren una energía térmica mayor y por ello tienen una mayor movilidad. Estas dislocaciones activadas podrían moverse dentro de los cristales a sus límites de grano y neutralizarse. Lo que llevaría a un tamaño de grano mayor.

En la Figura 18 se muestran los resultados del esfuerzo de deformación en función de la temperatura de sustrato. El valor más bajo de esfuerzo es para la temperatura de crecimiento de 250 °C y se incrementa conforme la temperatura de sustrato se incrementa. Este valor más bajo coincide con el valor más cercano a las constantes de red. A una temperatura de 150 °C se obtiene el valor más alto de esfuerzo de deformación el cual puede ser explicado por la baja temperatura de sustrato y la menor energía en el sustrato para que los átomos puedan tener la movilidad deseada.

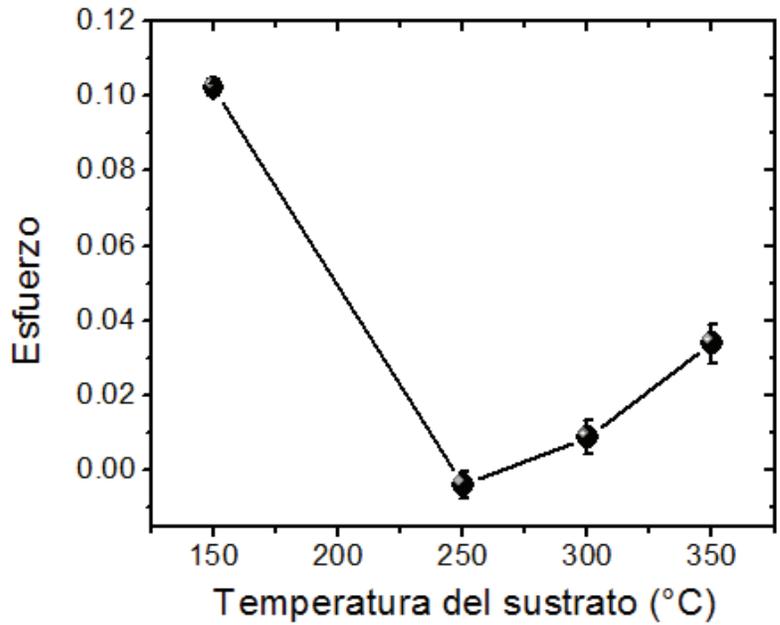


Figura 18. Esfuerzo de tensión en función de la temperatura de sustrato de las películas de SnS

Generalmente el microesfuerzo es indirectamente proporcional al tamaño de los cristales. Se ha observado que los esfuerzos en la red y la densidad de

dislocaciones disminuyen con un incremento en la temperatura del sustrato. Esto es una propiedad esencial en la fabricación de películas delgadas de alta calidad para ser empleadas en dispositivos ópticos. (Hedge y col, 2011)

### 5.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En las Figuras 19 y 20 se muestran los resultados de microscopía electrónica de barrido (SEM) para las películas de SnS crecidas en función de la temperatura de sustrato. Todas las imágenes están tomadas a la misma magnificación (30,000X), se observa la escala con la línea negra que corresponde a 2  $\mu\text{m}$ . En las figuras antes mencionadas es evidente una dependencia de la morfología superficial conforme la temperatura de sustrato se incrementa. De manera general las películas muestran una estructura compacta y muy uniforme, los granos están aglomerados con morfología alargada. El tamaño promedio de los aglomerados se observa que se incrementan con la temperatura de sustrato, esto resultados están fuertemente relacionados con los resultados del cálculo del tamaño de grano mediante difracción de rayos X.

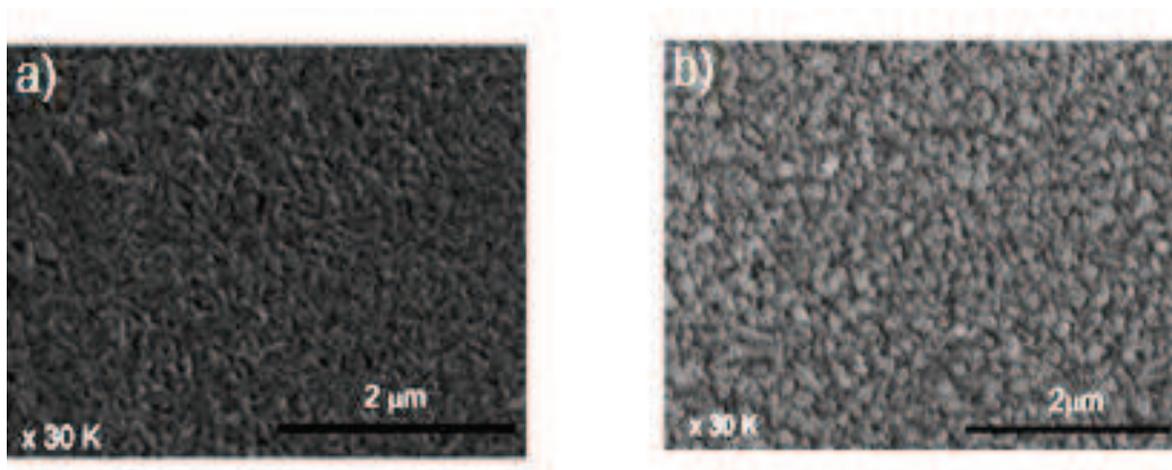


Figura 19. Imágenes de SEM de SnS en función de la temperatura de sustrato, a) 150 °C, b) 250 °C

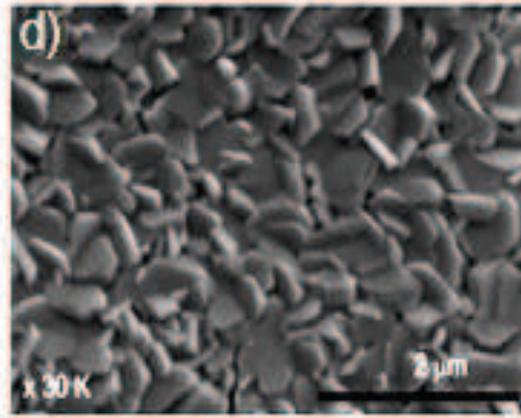
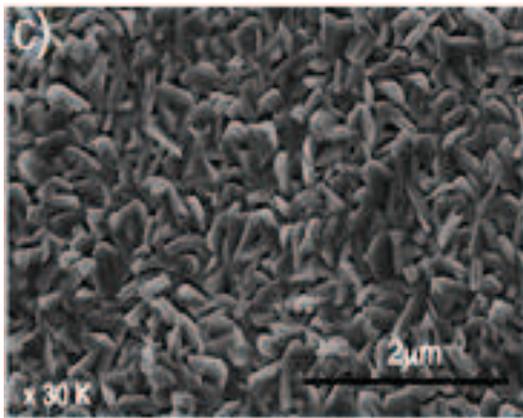


Figura 20. Imágenes de SEM de SnS en función de la temperatura de sustrato, c) 300 °C y d) 350 °C

En las Figuras 21 y 22 se muestran imágenes de SEM donde se observa el espesor de las películas de SnS con una temperatura de sustrato de 150 °C, las imágenes fueron obtenidas empleando ampliaciones de 80,000X y 45,000X respectivamente. También se observa la escala con una línea que corresponde a 0.5 μm y 1 μm respectivamente. Mientras que en las Figuras 23, 24 y 25 se muestran imágenes de SEM donde se observa el espesor de las películas de SnS con una temperatura de sustrato de 350 °C, las imágenes fueron obtenidas empleando ampliaciones de 25000X, 80000X y 35000X respectivamente. También se observa la escala con una línea que corresponde a 2 μm, 0.5 μm y 1 μm respectivamente.

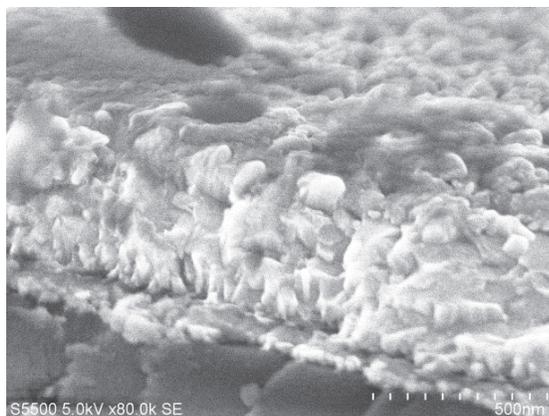


Figura 21. Imagen SEM de SnS a una temperatura de 150 °C (corte transversal)

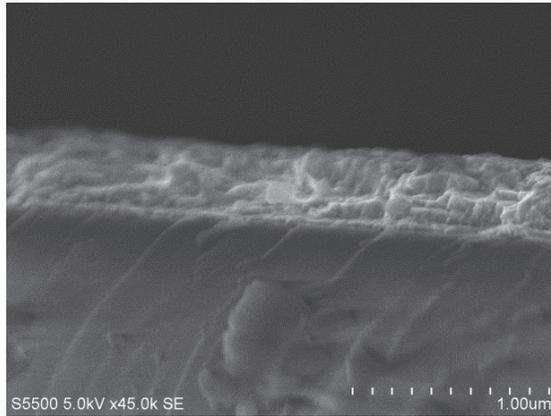


Figura 22. Imagen SEM de SnS a una temperatura de 150 °C (corte longitudinal)

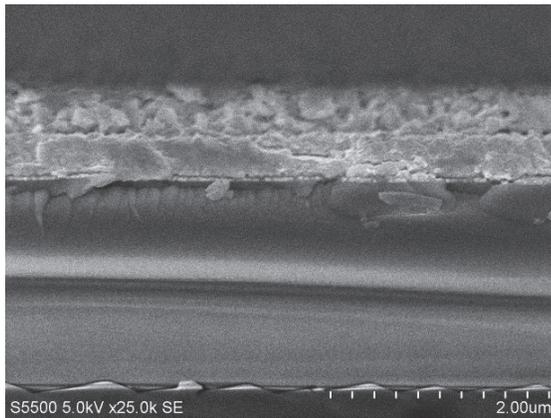


Figura 23. Imagen SEM de SnS a una temperatura de 350 °C (corte longitudinal)

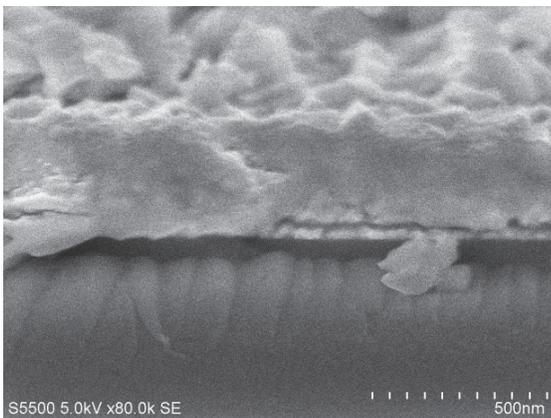


Figura 24. Imagen SEM de SnS a una temperatura de 350 °C (corte longitudinal)

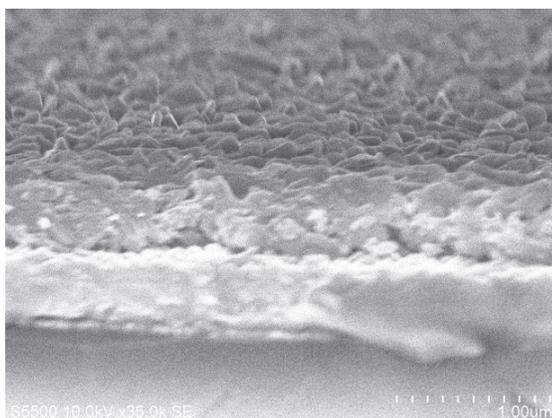


Figura 25. Imagen SEM de SnS a una temperatura de 350 °C (corte transversal)

En la Figura 26 se muestran los resultados de composición de las películas de SnS crecidas variando la temperatura de sustrato, la composición fue analizada mediante la técnica de EDS.

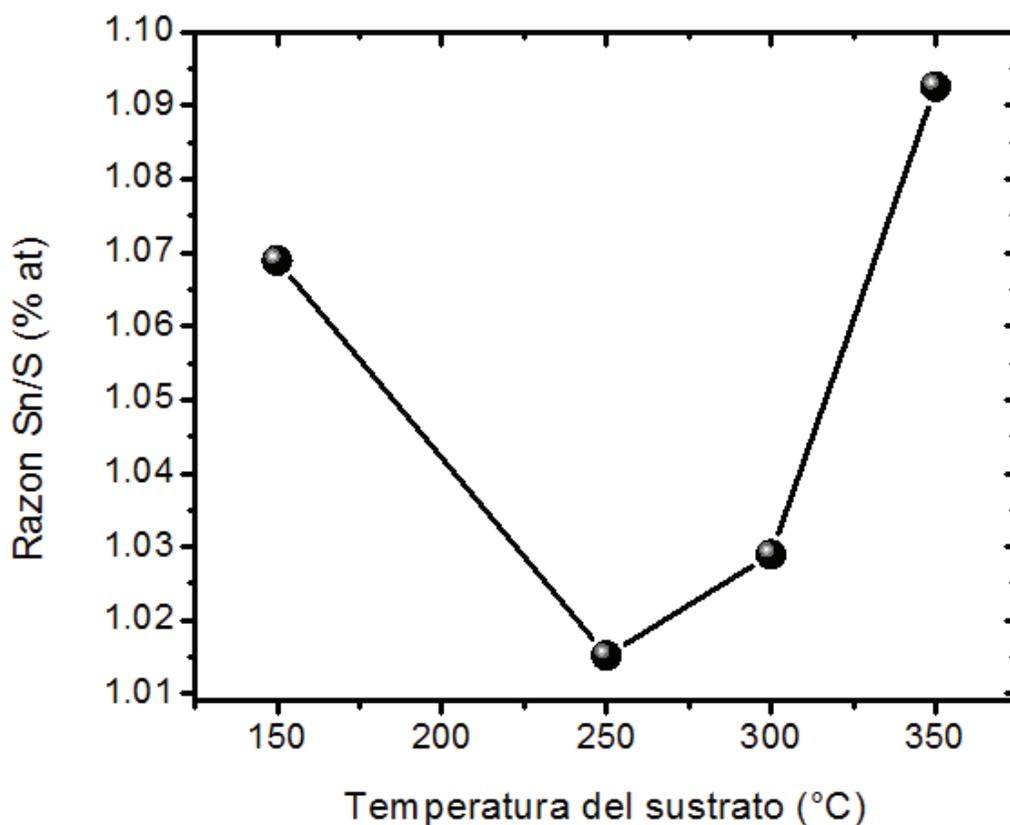


Figura 26 Resultados de EDS para películas de SnS en función de la temperatura de sustrato

En la Figura 27 se observa como varía la composición de estaño y azufre en las películas de SnS, se grafica la razón Sn/S y la composición individual en % atómico. Se puede observar la pérdida de S conforme se incrementa la temperatura de sustrato. La película crecida a 150 °C es rica en Sn, con razón Sn/S= 1.068, con el incremento de la temperatura de sustrato por ejemplo a 250 °C esta película está muy cercana a la estequiometría del SnS con razón Sn/S=1.015, posteriormente al incrementar más la temperatura de sustrato las películas se desvían de esta estequiometría, este cambio de estequiometría es debido a la re-evaporación del azufre por su baja presión de vapor a estas temperaturas de sustrato y al vacío de la cámara de crecimiento.

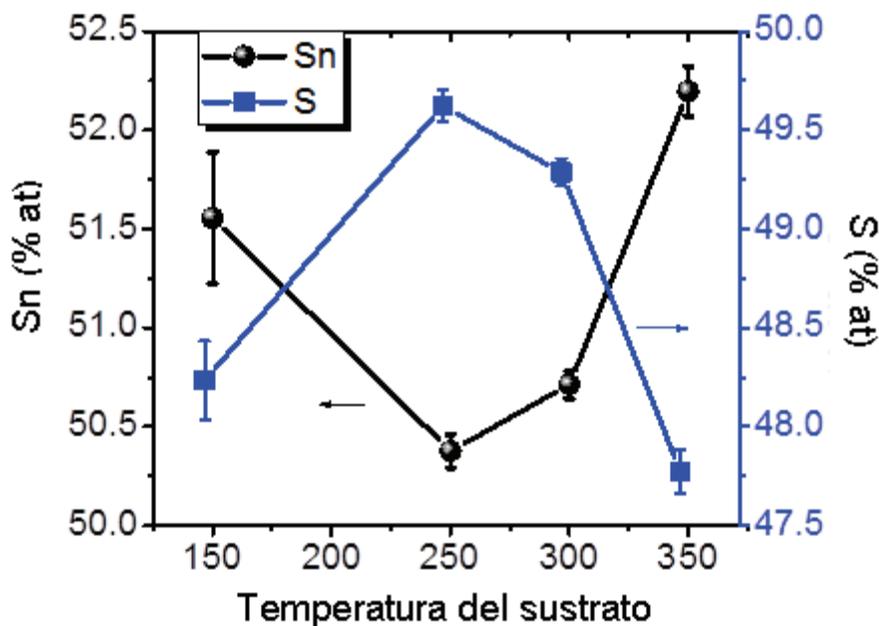


Figura 27. Porcentaje atómico de Sn y S en función de la temperatura de sustrato

#### 5.4. Espectroscopia Raman

En la Figura 28 se muestran resultados de la caracterización por espectroscopia Raman de las películas de SnS crecidas a diferentes temperaturas de sustrato. En

la figura se muestran bandas en 62.02, 92.38, 157.87, 184.84, 220.11 y 257.57  $\text{cm}^{-1}$ . Únicamente la muestra crecida a 150  $^{\circ}\text{C}$  muestra una banda adicional en 308.57  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas corresponden a modos vibracionales Raman que se pueden encontrar en la literatura para el SnS son: 96, 163, 189, 220, 288  $\text{cm}^{-1}$ . Para el  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  52, 60, 71, 183, 234, 251, 307  $\text{cm}^{-1}$  y para el  $\text{SnS}_2$  215, 315  $\text{cm}^{-1}$ . Mediante estos estados vibracionales se puede observar que las muestras poseen picos correspondientes a la fase SnS principalmente y la presencia de trazas de las fases  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ .

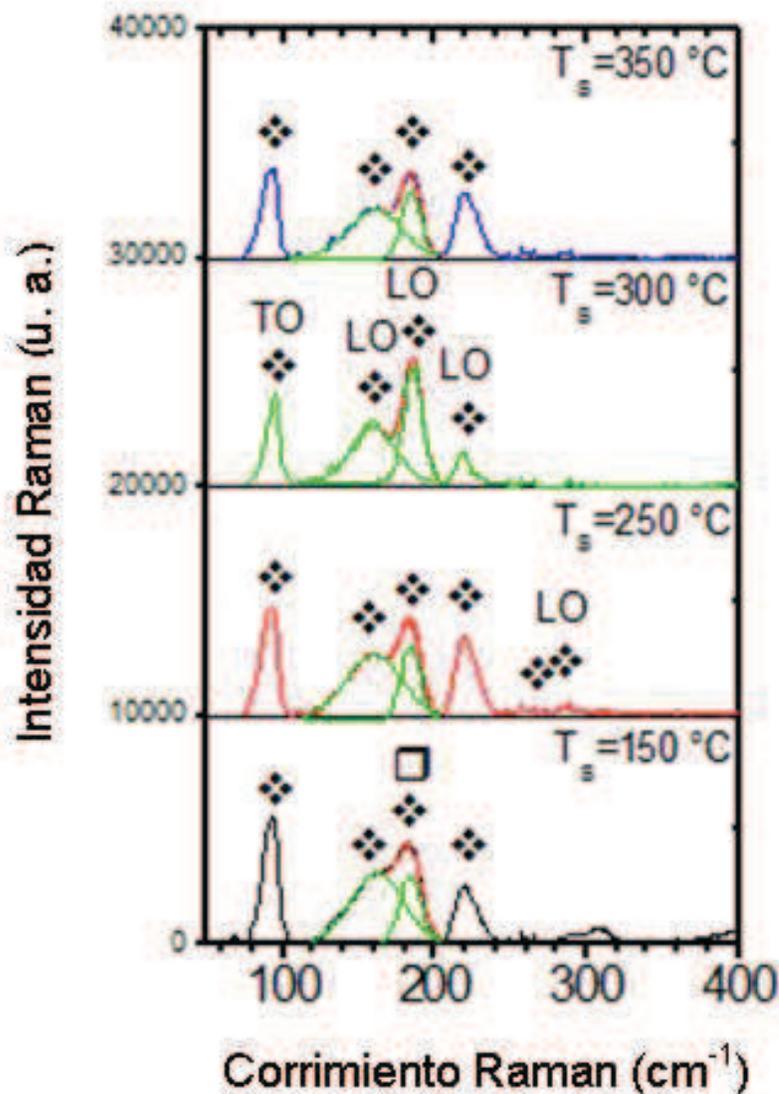


Figura 28. Espectros Raman del SnS en función del corrimiento Raman. Los modos de vibración corresponden ❖SnS y  $\text{Sn}_2\text{S}_3$

Price y col (1999) obtuvieron un patrón Raman con bandas en 288, 220, 189, 163 y 89  $\text{cm}^{-1}$ , el cual corresponde exactamente al patrón para un cristal de sulfuro de estaño con una orientación aleatoria de los cristales sobre vidrio.

### 5.5. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

En la Figura 29, 30 y 31 se muestran los resultados de microscopía de fuerza atómica (AFM) de películas de SnS variando la temperatura de sustrato.

Las imágenes de la Figura 29 son tomadas en dos y tres dimensiones, todas poseen dimensiones de 10x10 micras. La Figura 29 a) y b) corresponde a la película de SnS crecida a una temperatura de sustrato de 150 °C a) en 2D y b) en 3D, las imágenes crecidas a 250 °C la b) en 2D y c) en 3D y así sucesivamente.

Se puede observar en la Figura 30 como ambas rugosidades son máximas para la película crecida a 250 °C, los valores de rugosidad van de 5 a 90 nm.

La caracterización por AFM nos muestra la topología superficial de las películas de SnS crecidas en función de la temperatura de sustrato, se puede observar el cambio en la rugosidad de las películas conforme se incrementa la temperatura de sustrato así como el incremento en el tamaño del agregado también en función del incremento de la temperatura de sustrato.

En la Figura 31 se muestra el perfil de la rugosidad obtenido por la técnica de AFM. Es evidente que la mayor rugosidad la presenta la película de SnS crecida a una temperatura de sustrato de 250 °C y la mínima para la película de 150 °C. Se grafica la altura en nanómetros en función de la longitud que para todas las películas fue de 10x10  $\mu\text{m}$ .

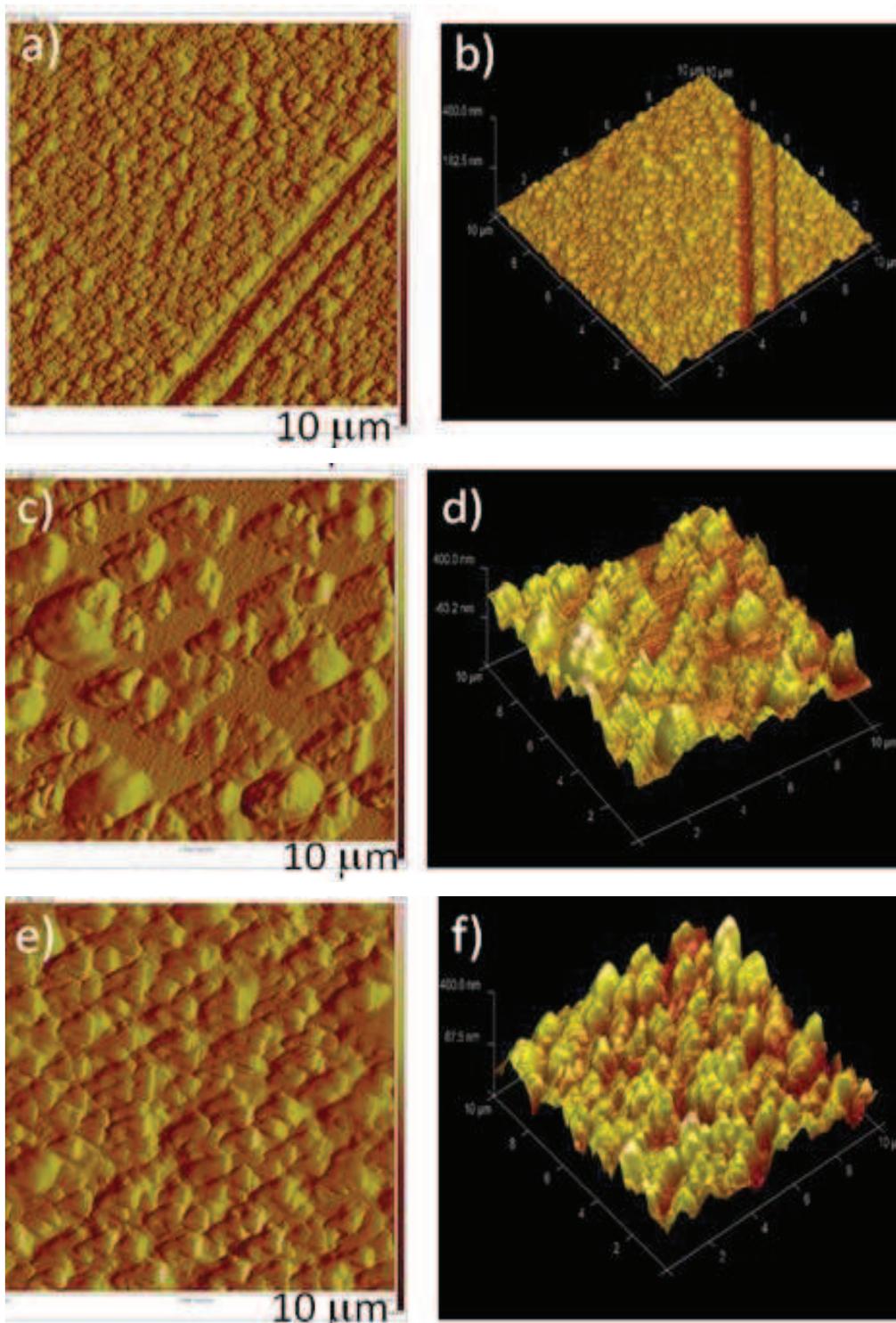


Figura 29. Imágenes de AFM de películas de SnS crecidas en función de la temperatura de sustrato en dos y tres dimensiones de  $10 \times 10 \mu\text{m}$ , a) y b)  $T_s$  150 °C, b) y c)  $T_s$  250 °C y e) y f)  $T_s$  350 °C

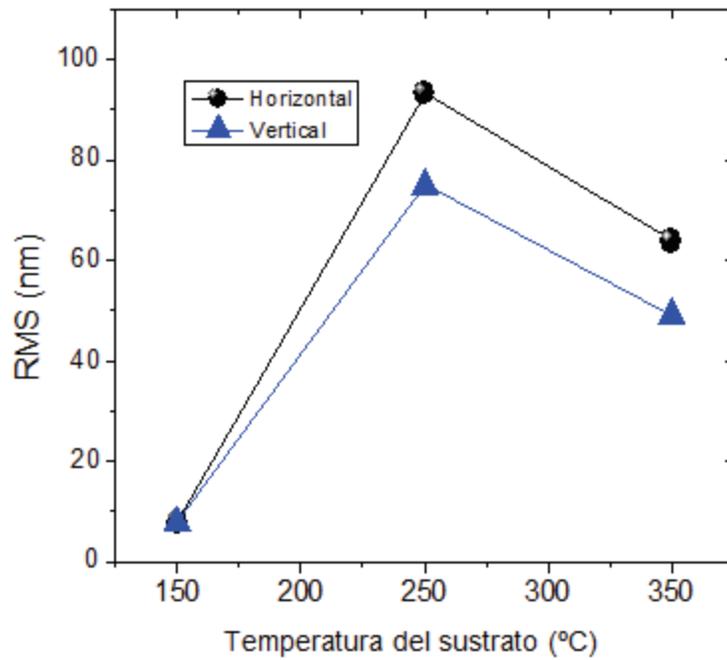


Figura 30. Rugosidad Horizontal y vertical calculada mediante el equipo de AFM en función de la temperatura de sustrato

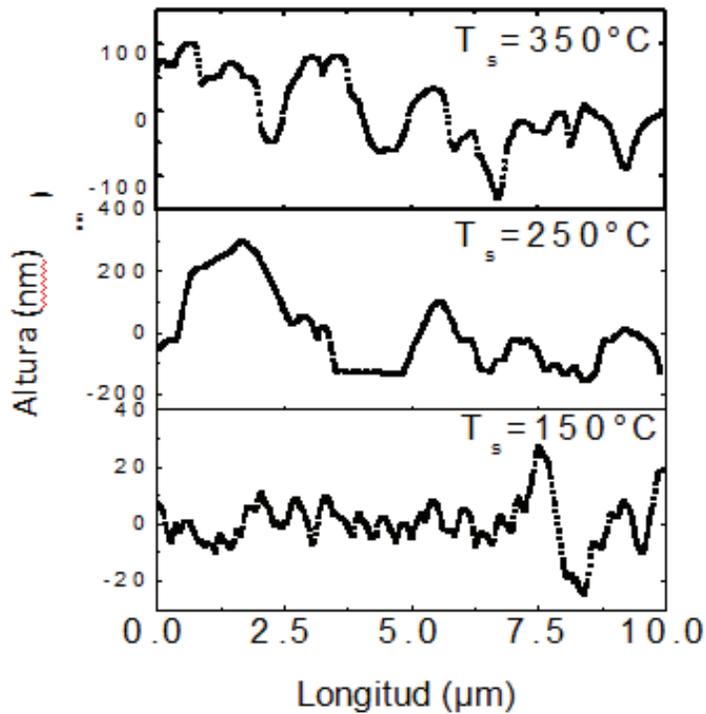


Figura 31. Perfil de la rugosidad medida por AFM, para temperatura de sustrato de 150, 250 y 350 °C

## 5.6. Fotorrespuesta

En la Figura 32 se muestran resultados de conductividad de las películas de SnS, la conductividad fue medida en obscuro y bajo iluminación aplicando un potencial constante de 10 V. Antes de aplicar el voltaje las películas permanecen en obscuro por un tiempo suficiente para estabilizar la corriente, una vez pasado este lapso de tiempo se aplica un pulso de luz por un periodo de tiempo para poder medir la fotosensibilidad de las películas a la luz midiendo su corriente generada en obscuro y bajo iluminación, la luz es suministrada mediante un pulso con duración de 20 segundos.

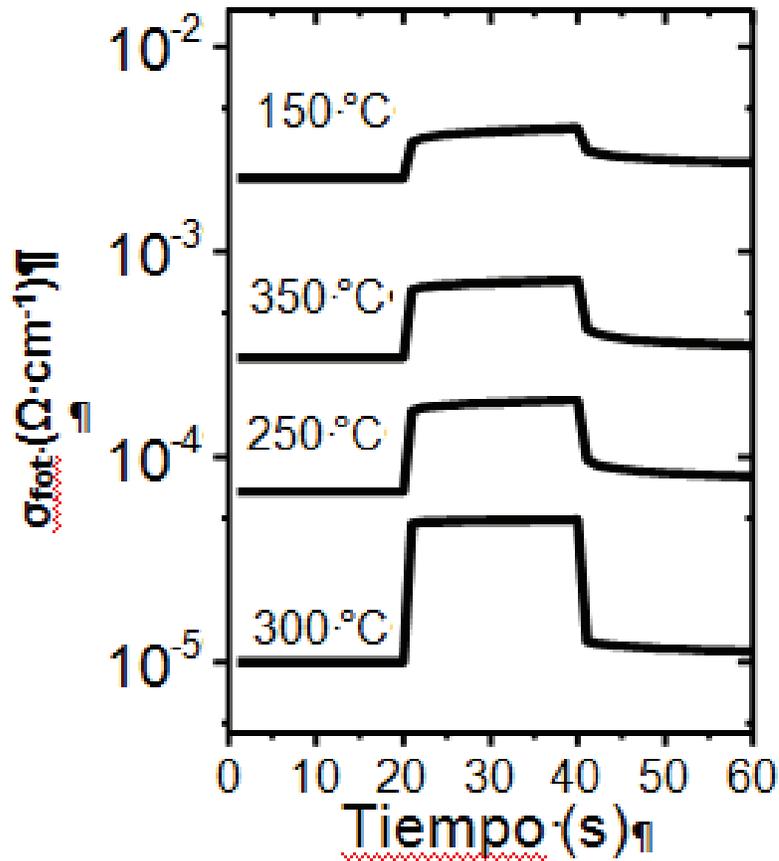


Figura 32. Conductividad en función del tiempo en obscuro y con luz

En la Figura 33 se muestran resultados de resistividad en oscuro y en iluminación en donde puede observarse que con luz los resultados son menores debido a la excitación de portadores o a la fotosensibilidad de las películas delgadas.

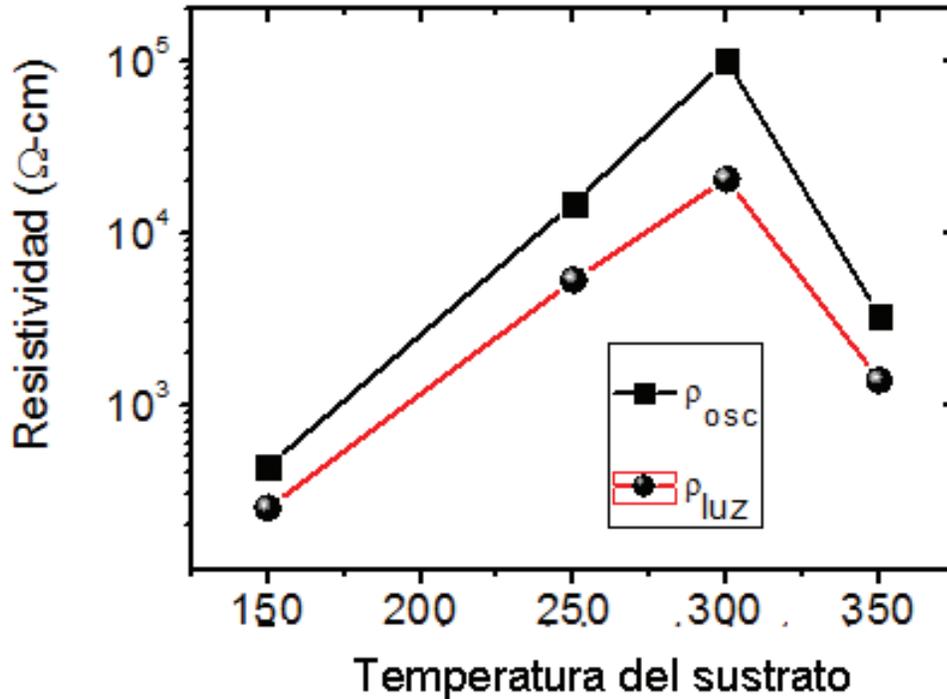


Figura 33. Valores de resistividad para SnS depositado a diferentes temperaturas de sustrato

En la Figura 34 muestran los valores de fotorrespuesta en función de la temperatura de sustrato. Todas las películas son fotosensibles y muestran una dependencia de la temperatura de sustrato. Las películas depositadas a baja temperatura de sustrato muestran transientes de corriente en el proceso de iluminación-obscuridad indicando la presencia de estados de trampas de los portadores en el intervalo del ancho de banda prohibida del material semiconductor. La fotosensibilidad ( $P$ ) de un material se define como  $P = (I_l - I_d) / I_d$ , donde  $I_l$  es la corriente bajo iluminación e  $I_d$  es la corriente medida en oscuro. Se puede

observar que la mayor fotosensibilidad es para las películas crecidas a temperaturas de sustrato de 300 y 250 °C.

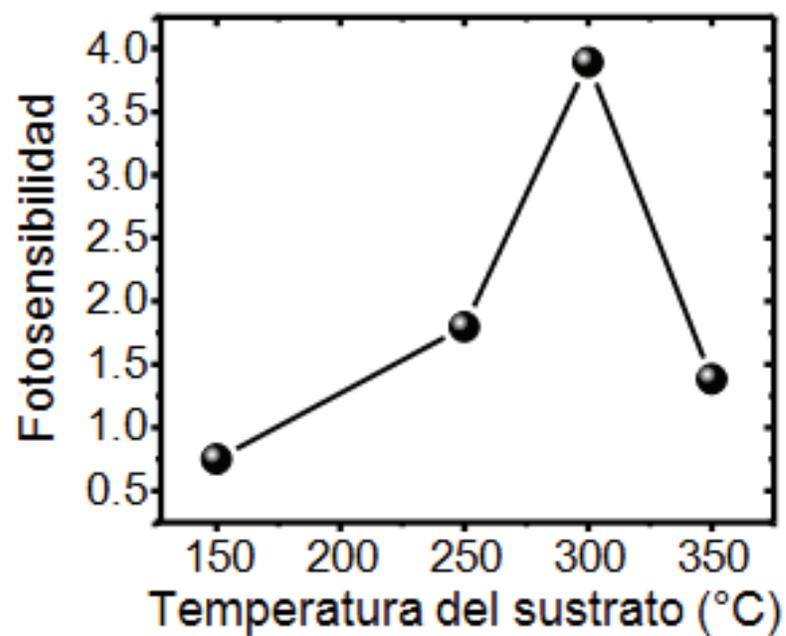


Figura 34. Valores de fotosensibilidad a diferentes temperaturas del sustrato

## 6. DISCUSIÓN

Las películas depositadas mediante evaporación en vacío fueron rugosas, altamente adherentes al sustrato y libres de pequeños huecos. La temperatura de sustrato se varió desde los 150 hasta los 350 °C en pasos de 100 °C. Las películas depositadas a temperaturas mayores de 350 °C mostraron baja estequiometría, fueron delgadas y no cubrieron por completo el sustrato.

Las películas se caracterizaron empleando espectroscopia UV-Vis, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia Raman, microscopia de fuerza atómica y espectroscopia de fotocorriente.

Al caracterizar las muestras por espectroscopia UV-Vis, de los espectros de transmitancia se observa que los bordes de absorción se presentaron de 500 a 900 nm y a medida que se incrementaba la temperatura del sustrato los bordes se desplazaban hacia longitudes de onda mayores lo cual nos da valores de ancho de banda diferentes y estos valores por lo tanto dependen de la temperatura del sustrato. A mayores longitudes de onda se presentaron oscilaciones debidos a interferencias debido al espesor de la película a las películas. Al incrementarse la temperatura de deposición se puede observar que el ancho de banda prohibido aumenta, va desde 1.19 eV hasta 1.26 eV, lo valores del ancho de banda prohibida coinciden con los documentados en la literatura para películas de SnS.

A partir de los patrones de difracción obtenidos para las películas de sulfuro de estaño, se puede observar que presentan una estructura tipo herzebengita con una orientación preferencial por el plano (111), esta orientación es común para las películas obtenidas por medio de evaporación térmica. A 150 °C se observa una película policristalina con baja orientación y menor tamaño de grano. También se puede observar que con el incremento en la temperatura del sustrato disminuye la respuesta ruido señal lo cual indica mejor estructura. Respecto al tamaño de grano calculado se puede observar que a medida que se incrementa la temperatura del

sustrato hay un incremento en el tamaño de grano. Lo anterior se confirma al observar los patrones de difracción para las películas a diferentes temperaturas de deposición. También se puede ver que existe una correlación con los resultados de SEM y AFM.

Se calcularon los parámetros de red para todas las películas y fueron comparadas con los valores para una muestra de sulfuro de estaño puro en polvo, a partir de los resultados obtenidos se puede observar que las películas depositadas a una temperatura de 250 °C posee parámetros de red más cercanos a los de la muestra de polvo, mientras que para la muestra obtenida a 350 °C se presentó un valor más desigual debido a la tensión y esfuerzos en la celda unitaria ocasionados por la temperatura y la reevaporación de S dejando vacancias de este material en la película delgada. También se utilizó la relación del coeficiente de textura para encontrar cual es la orientación preferencial de los cristales encontrándose que para todas las películas la orientación preferencial fue en el plano (111) tal como se puede ver en los difractogramas. También se calculó el esfuerzo de tensión para las películas, observándose que el valor más alto del esfuerzo de tensión corresponde a las películas obtenidas a 150 °C mientras que el valor menor fue para las películas que se depositaron a 250 °C.

En las imágenes de SEM podemos observar que a medida que se incrementa la temperatura del sustrato también aumenta el tamaño del agregado; además que el espesor de las películas obtenidas disminuye con el incremento en la temperatura de deposición esto se debe a la temperatura y a procesos de re-evaporación del azufre y del compuesto SnS. De los resultados obtenidos por la técnica EDS para determinar la composición química se observó que las películas obtenidas a 250 °C fueron las más estequiométricas obteniéndose un valor de 1.015 para la razón Sn/S. A 150 °C las películas fueron más ricas en estaño mientras que a temperaturas mayores se presentó una evaporación del azufre de las películas debido a la temperatura del sustrato y el vacío en la cámara de deposición.

Al caracterizar las películas por medio de espectroscopia Raman se pudo observar la presencia de trazas de otras fases como  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  y  $\text{SnS}_2$ , cuando la temperatura de deposición fue de 300 °C se presentó la menor cantidad de otras fases ya que la intensidad para los modos vibracionales para el  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  y  $\text{SnS}_2$  son menores, mientras que a 150 °C la intensidad para los modos vibraciones de otras fases fueron mayores.

A partir de los datos obtenidos por microscopia de fuerza atómica se obtuvo la rugosidad horizontal y vertical en función de la temperatura del sustrato se puede concluir que cuando la temperatura de deposición fue de 250 °C presentaron una rugosidad mayor horizontal y vertical, estos resultados son confirmados por las imágenes obtenidas en las cuales se puede observar la topografía de las películas. Existe una relación entre la temperatura de deposición y la rugosidad, ya que si se incrementa la temperatura de deposición se incrementa la rugosidad.

Mediante medidas de fotorrespuesta se pudo demostrar que todas las películas son fotosensibles pero esta propiedad depende de la temperatura del sustrato, las películas depositadas a temperaturas bajas tuvieron una fotorrespuesta menor a aquellas que se depositaron a temperaturas mayores.

Se midió la resistividad de las películas en oscuro y con iluminación, la resistividad aumenta con la temperatura de deposición y alcanza un valor máximo a 300 °C y a 350 °C la resistividad disminuye. A pesar de que las películas depositadas a 300 °C fueron las más resistivas también presentaron la mayor fotosensibilidad la cual era del doble de las películas depositadas a 250 °C.

## 7. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas delgadas de sulfuro de estaño por medio de evaporación en alto vacío. Se mantuvieron constantes: la distancia fuente-sustrato, voltaje, tiempo de deposición, vacío de la cámara de deposición, sólo se varió la temperatura de deposición o la temperatura del sustrato de 150 a 350 °C y se estudiaron sus propiedades estructurales, morfológicas, ópticas y eléctricas.

Mediante la espectroscopia UV-Vis se obtuvieron valores de un ancho de banda de 1.19 hasta 1.26 eV para las temperaturas de sustrato de 150 °C y 350 °C respectivamente.

A partir de los resultados de difracción de rayos X podemos concluir que las películas son muy cristalinas; todas presentaron una estructura tipo herzebengita, tienen orientación preferencial en el plano (111), además de que con el incremento en la temperatura de deposición aumentó el tamaño de grano y el esfuerzo de tensión. Por lo anterior las películas obtenidas a 250 °C fueron las que presentaron las mejores propiedades estructurales.

De los resultados de la técnica EDS, las películas de sulfuro de estaño que se obtuvieron a 250 °C fueron las más estequiométricas con una razón Sn/S de 1.015: Con respecto a la morfología las películas obtenidas a esta misma temperatura de 250 °C mostraron las mejores propiedades como lo muestran las imágenes obtenidas SEM y AFM. Respecto a la rugosidad las películas que tuvieron el valor más alto tanto vertical como horizontalmente fueron aquellas que se obtuvieron a 250 °C.

Para determinar las propiedades eléctricas y ópticas se utilizó la espectroscopia de fotocorriente, se midió la resistividad de las películas a las diferentes temperaturas de crecimiento. Se observó una dependencia con la temperatura alcanzándose un valor máximo de resistividad a 300 °C. La fotorrespuesta mostró la misma

tendencia que en resistividad, se alcanzó el mayor valor para las películas crecidas a 300 °C y 250 °C.

Con base en los resultados obtenidos se puede concluir que las películas obtenidas a temperaturas de sustrato de 250 y 300 °C presentaron las mejores propiedades ópticas, estructurales, de composición y eléctricas para ser utilizadas como dispositivos fotoelectrónicos.

## 5. REFERENCIAS

**Albella Martín** J M. Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización. 1ª Edición. CSIC. **2003a**:498-501.

**Albella Martín** J M. Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. 1ª Edición. CSIC. **2003b**:127-139.

**American Society of Metals**. Metals handbook: Alloy and Phase Diagram. 8ª Edición. AMS. **1992**;3:26-33,1382-1386.

**Ariza H.** Fabricación y caracterización óptica de materiales semiconductores para aplicaciones en optoelectrónica. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **2003**;104: 357-368.

**Barrow** G M. Química física para las ciencias de la vida. 1ª Edición. Ed. Reverte. **1976**:57-58.

**Bashkirov** S A, Lazenka V V, Gremenok V F, Bente K. Microstructure of SnS Thin Films Obtained by Hot Wall Vacuum Deposition Method. Journal of Advanced Microscopy Research. **2011**;6:153–158.

**Bube** R H. Photoelectronic Properties of Semiconductors. 1ª Edición. Cambridge University Press. **1992**:20.

**Calixto-Rodríguez** M, Martínez H, Sánchez-Juárez A, Campos-Alvarez J, Tiburcio-Silver A, Calixto M E. Structural, optical and electrical properties of thin sulfide grown by spray pyrolysis. Thin Solid Films. **2009**;517:2497-2499.

**Callister** W D. Materials Science and Engineering: An Introduction. 7ª Edición. John Wiley & Sons. **2007**:670-679.

**Cheng** S, Chen Y, He Y, Chen G. The structure and properties of SnS thin films prepared by pulse electro-deposition. Material Letters. **2007**;61:1408-1412.

**De Paula** J. Química física. 8ª Edición. Ed. Médica Panamericana. **2008**:464-465,500-501.

**Devika** M, Koteeswara Reedy N, Patolsky F, Gunasekhar K R. Ohmic contacts to SnS films: Selection and Stimulation of thermal stability. J. Appl. Phys. **2008**;104:1-6.

**Devika** M, Koteeswara Reedy N, Koteeswara Reedy D, Venkatramana Reedy S, Ramesh K, Gopal E S R, Gunasekhar K R, Ganesan V, Hahn Y B. Optimization of the distance between the source and substrate for device-grade SnS thin films

grown by the thermal evaporation technique. *J. Phys.: Condens. Matter.* **2007**;19:1-12.

**Devika** M, Koteeswara Reedy N, Ramesh K, Gunasekhar K R, Gopal E S R, Ramakrishna Reddy K T. Influenced of annealing on physical properties of evaporated SnS. *Semicon. Sci. Technol.* **2006a**;21:1125-1131.

**Devika** M, Ramakrishna Reddy K T, Koteeswara Reedy N, Ramesh K, Ganesan V, Gopal E S R, Gunasekhar K R. Microstructure dependent physical properties of evaporated thin sulfide films. *J. Appl. Phys.* **2006b**;100:1-7.

**El-Nahass** N M, Zeyada H M, Aziz M S, El-Ghamaz N A. Optical properties of thermally evaporated SnS thin films. *Optical Materials.* **2002**;20:159-170.

**Gao** C, Shen H, Sun L, Huang H, Lu L, Cai H. Preparation of SnS films with zinc blende structure by successive ionic layer adsorption and reaction method. *Materials Letters.* **2010a**;64: 2177–2179.

**Gao** C, Shen H, Wu T, Zhang L, Jiang F. Preparation and the growth mechanism of zinc blende structure tin sulfide films by successive ionic layer adsorption and reaction. *Journal of Crystal Growth.* **2010b**;312:3009–3013.

**George** G S. *Applied Science II.* 1<sup>a</sup> Edición. Ed. Technical Publications. 2007:12-15.

**Ghosh** B, Madhumita D, Banerjee P, Das S. Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method. *Appl. Surf. Sci.* **2008**;254:6436-6440.

**Guneri** E, Gode F, Ulutas C, Kirmizigul F, Altindemir G, Gumus C. Properties of P-type SnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Chalcogenide Letters.* **2010a**;7:685-694.

**Guneri** E, Ulutas C, Kirmizigul F, Altindemir G, Gode F, Gumus C. Effect of time on structural, electrical, and optical properties of SnS thin films deposited by chemical bath deposition. *Appl. Surf. Sci.* **2010b**;257:1189-1195.

**Hegde** S S, Kunjomana A G, Ramesh K, Chandrasekharan K A, Prashantha M. Preparation and Characterization of SnS Thin Films for Solar Cell Application. *International Journal of Soft Computing and Engineering.* **2011**;1:38-40.

**Herron** S S, Wangperawong A, Bent S F. Chemical Bath Deposition and Microstructuring of Tin (II) Sulfide Films for Photovoltaics. 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialist Conference. **2011**.

**Koktysh** D S, McBride J R, Rosenthal S J. Synthesis of SnS Nanocrystals by Solvothermal decomposition of a single source precursor. *Nanoscale Res Let.* **2007**;2:144-148.

**Koktysh** D S, McBride J R, Geil R D, Schmidt B W, Rogers B R, Rosenthal S J. Facile route to SnS nanocrystals and their characterization. *Materials Science and Engineering B.* **2010**;170:117-122.

**Mattox** D M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. 2<sup>a</sup> Edición. William Andrew. **2010**:288-328.

**Memming** R. Semiconductor Electrochemistry. 1<sup>a</sup> Edición. John Wiley & Sons, **2008**:74-75.

**Ogah** O, Zoppi G, Miles R W, and Forbes I. Investigation of how the chemical and physical properties of thermally evaporated SnS vary with source and substrate temperatures, Proceedings of the 4<sup>th</sup> Photovoltaic Science Applications and Technology (PVSAT-4). **2008**:127-130

**Portela Rodríguez** R. Eliminación fotocatalítica de H<sub>2</sub>S en aire mediante TiO<sub>2</sub> soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. **2008**. Univ Santiago de Compostela. 71-75.

**Price** L S, Parkin I P, Hardy A M E, Robin J H C, Hibbert T G, Molloy K C. Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and SnS<sub>2</sub>) on Glass. *Chem. Mater.* **1999**:11:1792-1799.

**Quadri** S B, Skelton E F, Hsu D, Dinsmore A D, Yang J, Gray H F, Ratna B R. Size –induced transition temperature reduction in nanoparticles of ZnS. *Physical Review.* **1999**:60:9191-9193.

**Ramakrishna Reddy** K T, Koteswara Reddy N, Miles R W. Photovoltaics Properties of SnS based solar cells. *Solar energy Materials & Solar Cells.* **2006**;90:3041-3046.

**Sajeesh** T H, Warriar A R, Kartha S, Vijayakumar K P. Optimization of the parameters of chemical spary pyrolysis technique to get N and p-type layers of SnS. *Thin Solid Films.* **2010**;518:4370-4374.

**Sato** N, Ichimura M, Arai E, Yamasaki Y. Characterization of electrical properties and photosensitivity of SnS thin films prepared by the electrochemical deposition method. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2005**;85:153-165.

**Schicho** S. Amorphous and Microcrystalline Silicon Applied in Very Thin Tandem Solar Cells. 1ª Edición. Ed. Forschungszentrum. **2011**:24.

**Skoog** D A, Holler F J Y, Nieman T A. Principios de Análisis Instrumental. 5ª Edición. Ed. McGraw-Hill. **2001**:601-602.

**Sze** S M. Physics of Semiconductor Devices. 2ª Edición. John Wiley & Sons. **1981**:12-16.

**Tanuševski** A. Optical and photoelectric properties of SnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Semicond. Sci. Technol*. **2003**;18:501–505.

**Tanuševski** A, Poelman D. Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **2003**;80:297-303.

**Vázquez Vaamonte** A J, de Damboreanea J J, de Damboreanea González J J. Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos. 1ª Edición. CSIC. **2001**:567-569.

**Wang** Y, Reddy B Y K, Hao G. Large-Surface-Area Nanowall SnS Films Prepared by Chemical Bath Deposition. *Journal of the Electrochemical Society*. **2009**;156:157-160.

**Zainal** Z, Hussein M Z, Kassim A, Ghazali A. Electrodeposited SnS thin films from aqueous solution. *Journal of Materials Science Letters*. **1997**;16:1446-1449.