



Instituto de Ciencias

*Centro de Investigaciones en
Dispositivos Semiconductores*

*Posgrado en Dispositivos
Semiconductores*

**“DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE SnS
SOBRE SUBSTRATOS FLEXIBLES POR LA TÉCNICA DE BAÑO
QUÍMICO”**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestro en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Irving Galindo Márquez
Matrícula 218470213

Dirigida por:

Dr. Román Romano Trujillo
Director

Dra. Reina Galeazzi Isasmendi
Codirector

Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez
Codirector Externo

CONTENIDO

RESUMEN	4
INTRODUCCIÓN	4
OBJETIVO GENERAL	7
OBJETIVOS ESPECIFICOS	7

CAPITULO I

SULFURO DE ESTAÑO Y SUS CARACTERÍSTICAS

1.1. SULFURO DE ESTAÑO	8
1.2. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL SULFURO DE ESTAÑO	8
1.3. PELÍCULAS DELGADAS	11
1.4. ENERGÍA SOLAR	12

CAPITULO II

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnS

2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	13
2.2 TRANSMITANCIA Y ABSORBANCIA	15
2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	19
2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	21
2.5 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA	24

CAPÍTULO III

CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnS

3.1 DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO, GENERALIDADES.	26
3.2 IONES HIDRONIO, HIDROXILO Y PH.	28
3.3 SOLUBILIDAD.	30
3.4 PRODUCTO DE SOLUBILIDAD	31
3.5 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN EN CBD.	34
3.5.1 REACCIONES PROPUESTAS PARA SnS POR CBD	39
3.6 METODOLOGÍA DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE SnS	42
3.7 REACTIVOS UTILIZADOS EN LOS DEPÓSITOS DE SnS	43
3.7.2. CLORURO DE ESTAÑO DIHIDRATADO.	43
3.7.3. TRIETANOLAMINA	44
3.7.3. TIOACETAMIDA.	44

3.7.4. HIDRÓXIDO DE AMONIO.	44
3.8 DESARROLLO DEL DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SNS SOBRE ACETATO	44

CAPÍTULO IV
ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	50
4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN.	58
4.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE PELÍCULAS DE SnS SOBRE SUBSTRATOS FLEXIBLES.	
4.3.1 RESULTADOS DE PERFILOMETRÍA	61
4.3.2 RESULTADOS DE TRANSMITANCIA EN PELÍCULAS DE SnS	63
4.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y COMPOSICIONAL DE PELÍCULAS DE SnS.	68
4.6. CONCLUSIONES.	73
BIBLIOGRAFIA	75

RESUMEN

En este trabajo se depositaron películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) por la técnica de baño químico sobre sustratos flexibles de acetato de celulosa (acetato plástico) y tereftalato de polietileno (PET). Se analizaron las propiedades ópticas, morfológicas, estructurales y de composición, de las películas de SnS sobre cada tipo de sustrato, PET y ACETATO. Las condiciones de depósito tales como tiempo, temperatura y pH son diferentes para cada tipo de sustrato. Las películas de SnS sobre acetato (SnS/acetato) se depositaron a una temperatura de 70 °C con valores de pH de 8.24, 9.47, 10.10, 10.45 y 10.93, el tiempo de depósito fue de 2 horas. El pH influye de manera importante en la obtención de las películas de SnS, ya que se lograron obtener películas con estructura cúbica, amorfas y ortorrómbicas únicamente variando el pH. La morfología de las películas de SnS/acetato también es modificada con la variación del pH ya que pasa de una morfología esférica a una morfología tipo hojuelas que es característica del SnS. Por otro lado, el depósito de SnS/PET se llevó a cabo a 35 °C con valores de pH de 8.39, 9.47, 10.09, 10.50 y 11.08, el tiempo de depósito fue de 12 horas, cabe mencionar que el sustrato de PET tiene un recubrimiento de ITO. Se puede notar que, bajo condiciones de pH similares, el tiempo y temperatura de depósito fueron parámetros distintos para cada tipo de sustrato.

INTRODUCCIÓN

El sulfuro de estaño (SnS) es un semiconductor constituido por elementos de los grupos IV y VI de la tabla periódica, presenta una conductividad tipo p y tiene un ancho de banda prohibida entre 1.07 y 2.1 eV dependiendo del tipo de estructura cristalina, tiene un coeficiente de absorción mayor a 10^4 cm^{-1} . Típicamente, el SnS presenta una estructura ortorrómbica, sin embargo, dependiendo de la técnica y las condiciones de depósito, se puede obtener cúbico e incluso amorfo [1–4].

Existe una gran variedad de calcógenos metálicos que están tomando una significativa importancia debido a sus propiedades químicas y físicas únicas, a su bajo costo de obtención y a su eficiencia aceptable en aplicaciones fotovoltaicas, recubrimientos para control solar, nanopartículas, fotoconductores, medios de grabación holográficos, detectores infrarrojos, entre otras [5], [6], [7], [8], [9].

Los compuestos semiconductores que se pueden obtener con estaño (Sn) y azufre (S) van desde compuestos binarios, hasta cuaternarios, dentro de los que se puede mencionar SnS (tipo p), SnS₂ (tipo n) [10], Sn₂S₃ (tipo p) [11] y otros absorbentes como CTS (Cu₂SnS₃, Cu₃SnS₄, Cu₄SnS₄) [12] y CZTS (Cu₂ZnSnS₄) [13].

Las películas delgadas semiconductoras de SnS se utilizan para diseñar y fabricar dispositivos (celdas solares) que permitan captar y transformar la energía solar en energía eléctrica mediante procesos fotovoltaicos. Existen diversos materiales para fabricar una celda solar, sin embargo, se requiere que los materiales sean de bajo costo, abundantes y que presenten baja o nula toxicidad para el medio ambiente, uno de los materiales que cubre estos requisitos es el SnS.

Las técnicas de depósito de películas de SnS son muy variadas, van desde técnicas físicas, químicas, o una combinación de ambas. Dentro de las técnicas de depósito se pueden mencionar depósito químico en fase vapor [14], erosión catódica (sputtering) [15], spray pirolisis [16], evaporación térmica [5], reacción y adsorción de capas iónicas sucesivas (SILAR) [17], baño químico asistido por microondas (MWCBD) [18] y baño químico simple (CBD) [19], [20], [21], ésta última técnica es la que se utilizó en este trabajo de tesis.

La técnica de baño químico ofrece algunas ventajas con respecto a las otras, ya que es una técnica relativamente sencilla en la que solo se requiere sumergir un sustrato en una solución que contiene los precursores para obtener el material deseado (en nuestro caso SnS), se mantiene durante un periodo de tiempo, a cierto pH y una temperatura determinada.

La técnica de depósito de baño químico permite que se pueda depositar una película del material deseado casi sobre cualquier tipo de sustrato, por ejemplo, vidrio, silicio, cuarzo, sustratos metálicos y sustratos plásticos [19], [21], [22], [23], [24], [25], [26]. Los sustratos plásticos flexibles que se utilizarán en este trabajo, los cuales también cumplen con la característica de no ser tóxicos y relativamente económicos, son los de acetato y PET [27], [28], [29], [30].

Los sustratos de acetato son compuestos poliméricos de acetato de celulosa, este material comúnmente se utiliza para recubrimientos plásticos, fabricación de plásticos moldeables, películas transparentes en ventanas, películas fotográficas, etc., [31]. Hoy en día existe un interés muy pronunciado en el uso de sustratos flexibles basados en polímeros para utilizarlo como sustrato en el depósito de películas semiconductoras para aplicaciones tecnológicas diversas [23], por lo que el uso del acetato en el depósito de SnS puede ayudar a comprender el comportamiento del material sobre un sustrato plástico flexible de bajo costo y amorfo.

El tereftalato de polietileno (PET) es un material polimérico que se ha utilizado en aplicaciones como adhesivos, biomateriales, recubrimientos de protección, etc. Algunas aplicaciones requieren que los sustratos de PET tengan cierta composición, rugosidad y flexibilidad específicas, y en algunos casos, una capa adicional de otro material, por

ejemplo, un recubrimiento de óxido conductor transparente (TCO) con óxido de indio estaño (ITO). En esta tesis se utilizan substratos de PET con un recubrimiento de ITO [23], [32], [33], [34].

En este trabajo se presentan los resultados de los depósitos de películas de SnS sobre substratos plásticos, lo que abre la posibilidad de desarrollar una celda solar flexible de película delgada utilizando a dicho semiconductor como capa absorbente. Las películas serán fabricadas por baño químico (CBD) sobre substratos de acetato y PET con un recubrimiento de ITO.

La tesis se conforma de cuatro capítulos, en el primero se presenta la información básica del material, las características de las películas delgadas y sus aplicaciones generales. En el capítulo dos se describen de manera general las técnicas de caracterización utilizadas para determinar la estructura cristalina del material mediante difracción de rayos X, sus propiedades ópticas mediante transmitancia y reflectancia para determinar el ancho de banda prohibida, Raman para determinar los modos de vibración del material, morfológicas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy) y análisis elemental EDS (EDS, por sus siglas en inglés, Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). En el capítulo tres, se presentan las generalidades de la técnica de depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés, Chemical Bath Deposition), las reacciones generales involucradas y el desarrollo experimental para el depósito de SnS sobre acetato y PET/ITO. En el capítulo cuatro, se presentan los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones y su discusión, conclusiones de la investigación y trabajo a futuro.

OBJETIVO GENERAL

Depositar y caracterizar películas de SnS sobre sustratos plásticos flexibles mediante baño químico, variando el pH, la temperatura y el tiempo de depósito.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Encontrar las condiciones de depósito adecuadas (tiempo, temperatura y pH) para el crecimiento de películas delgadas de SnS sobre sustratos de acetato por la técnica de baño químico.
- Encontrar las condiciones de depósito adecuadas (tiempo, temperatura y pH) que permitan el crecimiento de películas delgadas de SnS sobre sustratos de ITO/PET por la técnica de baño químico.
- Caracterizar estructural, óptica, morfológica y composicionalmente las películas de SnS sobre sustratos de ACETATO y sustratos de ITO/PET.

CAPÍTULO I

SULFURO DE ESTAÑO

Y SUS CARACTERÍSTICAS

1.1. SULFURO DE ESTAÑO

El sulfuro de estaño (SnS) es un semiconductor binario formado por elementos del grupo IV-VI [1–4]. Este es intrínsecamente de conducción tipo p [35], es decir, se caracteriza porque su conductividad es debida a huecos. Los elementos que componen este semiconductor (azufre y estaño) no son tóxicos, son abundantes en la naturaleza y son relativamente económicos. Las propiedades del sulfuro de estaño son altamente favorables para aplicaciones en conversión fotovoltaica, algunas de estas propiedades son su alto coeficiente de absorción óptica ($\geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$), movilidad de portadores mayoritarios de hasta $100 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ o más, y densidad de portadores mayoritarios que se puede modular en un rango de 10^{15} a 10^{18} cm^{-3} [5]. El SnS se ha depositado en película delgada por varios métodos, tales como evaporación térmica, electro-depósito, spray pirolisis, evaporación por haz de electrones y depósito por baño químico, etc. [36]. Debido a su estructura en capas, el sulfuro de estaño también muestra fuertes propiedades vibratorias anisotrópicas y, por lo tanto, estas estructuras muestran diferencias significativas en sus propiedades físicas cuando las mediciones se realizan a lo largo de sus ejes cristalográficos [4]. Además, las capas en el compuesto SnS están acopladas con fuerzas débiles de Van der Waals [4].

1.2. ESTRUCTURA CRISTALINA DEL SULFURO DE ESTAÑO

Como se ha mencionado anteriormente el sulfuro de estaño presenta diferentes fases y estructuras cristalinas, este material cristaliza preferentemente en la estructura ortorrómbica (herzenbergita), con el grupo espacial $Pnma$, en esta estructura el ion Sn^{2+} se coordina con tres iones S^{2-} formando una geometría tetraédrica, dentro de las fases ortorrómbicas se presentan dos tipos, la α y la β , otras fases que presenta el SnS es la estructura de sal de roca y la zinc-blenda [37]. Además del SnS se pueden obtener SnS_2 y Sn_2S_3 que también presentan estructuras ortorrómbicas, sin embargo, el SnS_2 es un material tipo n y el Sn_2S_3 tipo p. En la Figura 1.1 se muestran las diferentes estructuras del SnS.

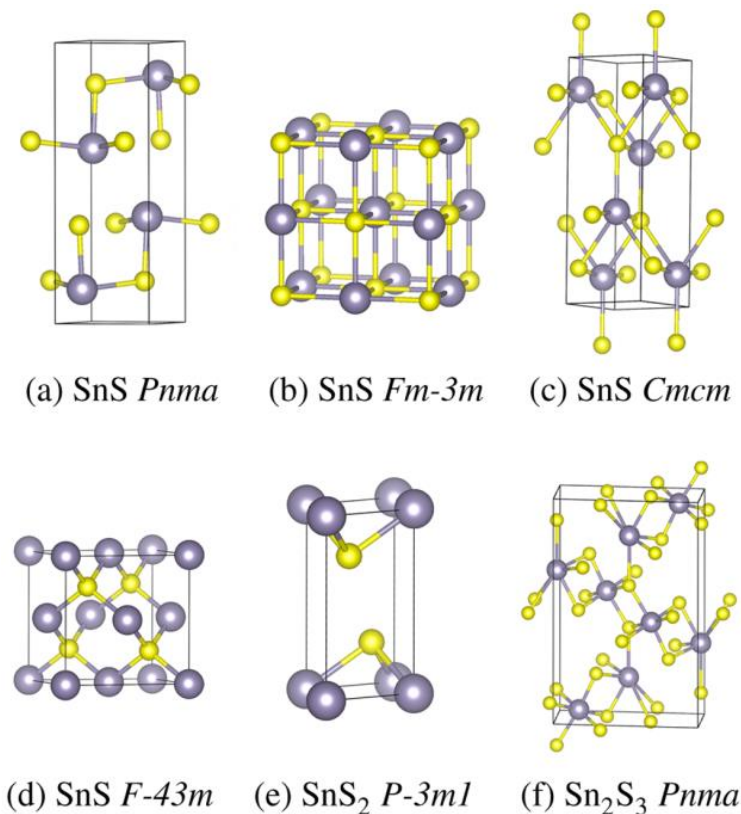


Figura 1.1. Estructuras cristalinas del sulfuro de estaño (en gris el estaño y amarillo el azufre). (a) α -ortorrómbica, (b) sal de roca, (c) β -ortorrómbica, (d) zinc-blenda finalmente e) y f) ortorrómbica. [37]

La obtención de las estructuras cristalinas en la síntesis del SnS se relaciona directamente con la entalpía de formación de cada fase cristalina. Algunos autores han encontrado que la entalpía de formación más baja se presenta para la estructura α -ortorrómbica, la estructura de sal de roca presenta una entalpía de formación ligeramente mayor, mientras que la estructura β -ortorrómbica tiene una entalpía de formación mucho mayor que la α -SnS. Regularmente se puede obtener Sn_2S_3 durante la síntesis de SnS debido a que sus entalpías de formación son muy similares [1]. En la Figura 1.2 se muestra la entalpía de formación para las diferentes fases cristalinas del SnS, así como para el SnS_2 y el Sn_2S_3 , con respecto al porcentaje de azufre.

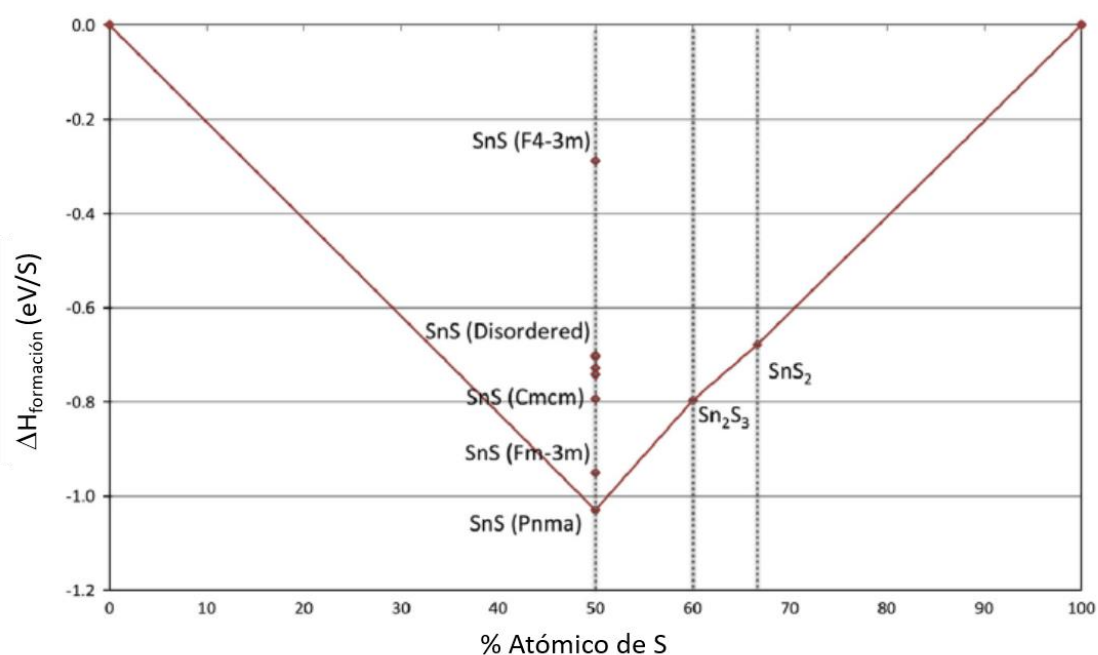


Figura 1.2. Entalpía de formación para el SnS en función del contenido de azufre. [1]

Las propiedades ópticas del SnS tienen que ver directamente con la brecha de energía prohibida del material y esto a su vez con la estructura cristalina que presenta. La diversidad estructural de los compuesto de Sn_xS_y se debe principalmente a la capacidad de Sn para adoptar dos diferentes estados de oxidación, a saber, Sn (II) y Sn (IV), para el caso de SnS_2 se tiene Sn(IV) mientras que en el Sn_2S_3 se tienen ambos, Sn(II) y Sn(IV) [38]. La formación de uno u otro material tiene diferente ancho de banda de energía prohibida.

Debido a las fases que presenta el SnS, estas tienen diferentes modos vibracionales, la radiación visible e infrarroja utilizada en las espectroscopias Raman e infrarrojo (IR), solo interactúa con los modos de fonónicos cerca del centro de la zona, donde la longitud de onda del fonón es muy grande. En espectroscopia Raman, las bandas de SnS se reportan en 70, 85, 95, 164220, 189, 192, 218, 220 y 290 cm^{-1} [38], [39]. En este trabajo, sólo se realizó caracterización por la técnica de espectroscopia Raman.

1.3. PELÍCULAS DELGADAS

En el contexto de la tecnología de dispositivos optoelectrónicos, una película delgada puede definirse como una capa de material que abarca desde fracciones de nanómetros hasta unas cuantas micras de espesor [40]. Las metodologías para el depósito de películas delgadas han experimentado un impresionante avance en los últimos años, desde los métodos físicos más sofisticados hasta los métodos químicos tradicionales. Las propiedades fisicoquímicas de las películas delgadas son determinadas en gran parte por la técnica de depósito, además de que las propiedades de una película delgada dentro del rango nanométrico pueden diferir de las de una película con un espesor mayor a 5 micrómetros ya que este espesor se puede considerar un material en bulto. Por ejemplo, esto es evidente en la conducción de electrones en polvos cristalinos, la cual es diferente en una película delgada, así como en una película gruesa. El avance que se ha experimentado en el depósito de películas delgadas se debe, en gran parte, a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables en las industrias ópticas y electrónicas.

La tecnología utilizada para fabricar el primer transistor en 1960 [41] impulsó el desarrollo y la investigación de películas delgadas, dando origen al depósito de una capa de metal y de dieléctricos para la fabricación de dispositivos MOS. El depósito de películas delgadas ha permitido la fabricación de circuitos integrados, dispositivos de almacenamiento, diodos electroluminiscentes, transistores de estado sólido y fabricación de celdas solares de película delgada.

La utilización de películas delgadas en la fabricación de dispositivos reduce el costo de los materiales [3], lo cual es de gran importancia para el desarrollado industrial y todos los sectores de la sociedad.

1.4. ENERGÍA SOLAR

El proceso de conversión de la energía solar en electricidad es mejor conocido a través del efecto fotovoltaico, el cual se lleva a cabo cuando la radiación electromagnética produce un voltaje y una corriente en una celda solar. La luz que incide en un material se puede absorber y generar transiciones de un estado basal a un estado excitado. El estado excitado produce portadores de carga libres y posteriormente se lleva a cabo la separación de cargas que fluyen generando una corriente [42].

Para que se lleve a cabo el efecto fotovoltaico se requieren materiales adecuados para aprovechar la mayor cantidad de energía en un amplio intervalo del espectro solar, así como entregar la máxima eficiencia cuando se desarrolla una celda solar. El éxito de las celdas solares de película delgada de materiales como CdTe y CuInGaSe₂ (CIGS) ha atraído el interés para desarrollar celdas solares utilizando capas absorbentes de película delgada de materiales abundantes en la tierra [21] entre ellos se encuentra el sulfuro de estaño el cual presenta buenas propiedades optoelectrónicas y cuenta con una eficiencia teórica entre el 25 y 32% [15], [20]. Sin embargo, hasta ahora no se ha podido sobrepasar la eficiencia teórica.

Entre las principales limitaciones del SnS para aplicaciones fotovoltaicas se cree que están la alta densidad de defectos de interfaz, el desacople de la banda con materiales tipo ventana, como CdS, las diferencias en las constantes de red [43], esto produce una gran diferencia entre la eficiencia teórica y la experimental que se ha logrado hasta el momento.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnS

2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La técnica de difracción de rayos X es ampliamente utilizada para la identificación de estructuras cristalinas en los materiales. Se ha empleado esta técnica desde que Max von Laue en 1912 junto con la contribución de W.L. Bragg y W.H. Bragg en 1913 identificaron que los cristales difractan los rayos-X [44]. La técnica permite identificar estructuras cristalinas en polvos, películas delgadas y películas en bulto, además de que se puede analizar el desacople de red en películas epitaxiales. La cristalografía aprovecha el fenómeno de difracción, el cual ocurre cuando los rayos-X inciden sobre un cristal.

La naturaleza de los rayos-X consiste en ondas electromagnéticas con energías que van desde 100 eV a 10 MeV [44], de esta manera su longitud de onda se encuentra entre un rango aproximado de 12.4 a 1.24×10^{-3} nm. La relación entre longitud de onda (nm) y energía (eV) está dada como:

$$E(eV) = \frac{1240}{\lambda(nm)} \quad [2.1]$$

Los rayos-X se producen por pérdida de energía cinética, de tal forma que cuando se aplica una diferencia de potencial del orden de kV entre dos electrodos, los electrones que salen del cátodo colisionan con el ánodo y son rápidamente frenados al perder su energía cinética, esta pérdida de energía es convertida en fotones con longitud de onda y energía en el rango de los rayos-X [44]. Cuando un electrón pierde toda su energía cinética en una sola colisión, los rayos-X generados tienen el máximo de energía que corresponde a la longitud de onda más corta, este límite de longitud de onda corta se relaciona con el voltaje de aceleración (V) aplicado entre los electrodos, la expresión está dada como:

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} \quad [2.2]$$

Donde λ_{min} es la longitud de onda más corta, h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío y eV la energía aplicada a los electrodos.

Durante el fenómeno de difracción de rayos-X, también se produce el efecto de dispersión de rayos-X por los electrones, conocida como dispersión Thomson, mientras que la difracción de rayos-X es debida a la posición de los átomos en el cristal. La intensidad de los rayos-X difractados no depende solamente del arreglo atómico sino también de las especies atómicas [44].

La difracción de rayos-X permite conocer la distancia interplanar en un material con un arreglo atómico periódico, la expresión que permite relacionar el ángulo de difracción, la distancia interplanar y la longitud de onda de rayos-X es conocida como la ley de Bragg, que se indica a continuación:

$$2d' \sin\theta = n\lambda \quad [2.3]$$

Donde d' es la distancia interplanar, 2θ el ángulo de difracción y n es el orden del haz difractado.

En la Figura 2.1, se observa el diagrama para un haz de rayos-X incidente sobre una familia de planos atómicos paralelos entre sí, los rayos-X que interfieren constructivamente cumplen con la condición de ser difractados paralelamente y la diferencia de su recorrido es exactamente $n\lambda$, siendo n un número entero, además también se debe cumplir la condición de Bragg expresada en la ecuación [2.3], ya que el segundo rayo paralelo al primero debe recorrer una distancia $2d\sin\theta$ más que el primer rayo.

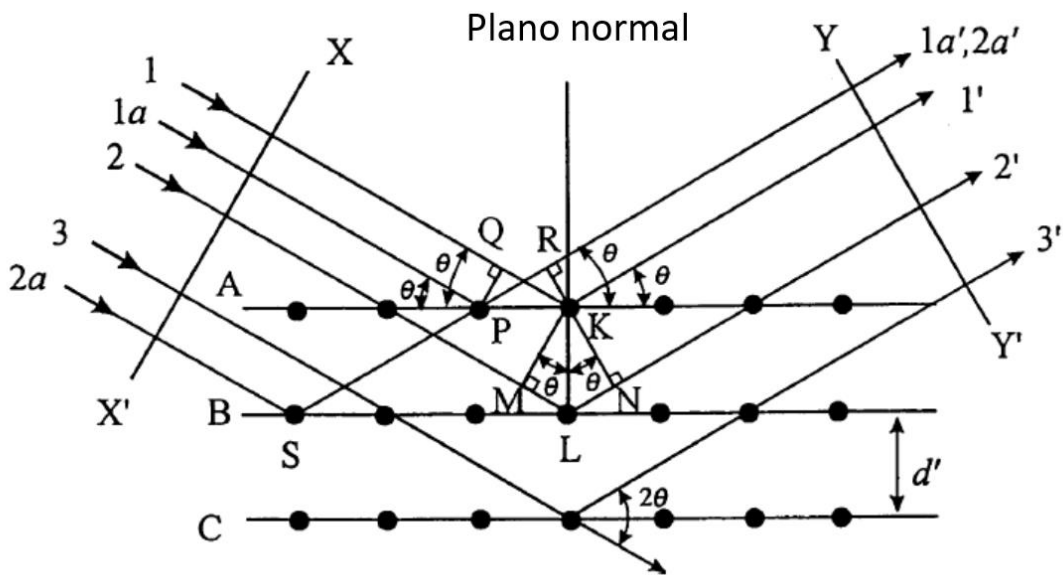


Figura 2.1. Diagrama esquemático para la difracción de los rayos X, de acuerdo con la Ley de Bragg. [44]

Para este trabajo de tesis las películas obtenidas fueron caracterizadas por difracción de rayos X mediante el uso de un difractómetro Bruker D8 Discover con una fuente de rayos-X de cobre con una $K\alpha$ de longitud de onda $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$. El difractómetro fue operado con 40 kV y 40 mA mientras con la condición de haz rasante de 1° en un intervalo de 2θ desde 20 a 70 grados con un paso de 0.02.

2.2 TRANSMITANCIA Y ABSORBANCIA

Las propiedades ópticas observadas en materiales sólidos se deben principalmente a los fenómenos ópticos de reflexión, propagación y transmisión [45]. Cuando un haz de luz incide sobre un material, parte del haz es reflejado por la superficie, mientras que otra parte de este haz se propaga a través del material hasta llegar a la interfaz con el medio exterior, en esta interfaz, nuevamente el haz puede ser reflejado y propagarse a través del medio. Este fenómeno se ilustra en el esquema de la Figura 2.2

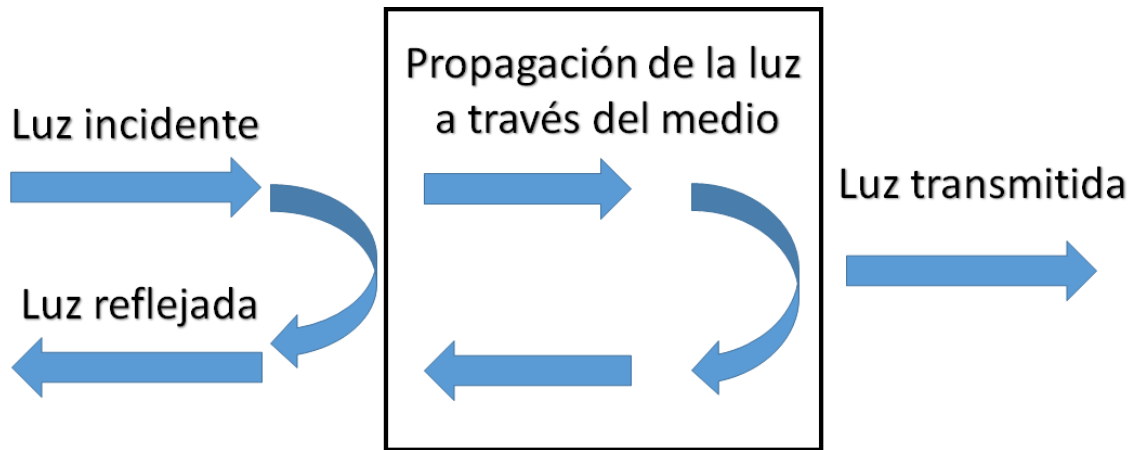


Figura. 2.2. Fenómenos de reflexión, propagación y transmisión de la luz en un medio. [45]

La reflexión de la luz incidente sobre la superficie de un material puede ser descrita mediante el coeficiente de reflexión o reflectividad R , que se ha empleado para deducir al coeficiente de absorción, y puede ser definida como la razón entre la potencia luminosa incidente y la potencia luminosa reflejada en la superficie. Por otro lado, el coeficiente de transmisión o transmisividad T , se define como la razón entre la potencia luminosa transmitida y la potencia luminosa incidente. Si en un medio óptico no existe dispersión o absorción de la potencia de luz incidente en dicho medio, entonces por conservación de la energía se tiene que [45]:

$$R + T = 1 \quad (2.4)$$

Cuando la luz se propaga a través de una muestra o es reflejada por la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la radiación transmitida (I). La cantidad de luz absorbida puede ser expresada como transmitancia o absorbancia [46]. La transmitancia es expresada típicamente como un porcentaje y la absorbancia se puede expresar en términos de la transmitancia como sigue:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{o} \quad \% T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \times 100 \quad (2.5)$$

$$A = -\log(T) \quad (2.6)$$

Las mediciones de transmisión óptica o absorción se utilizan para determinar el coeficiente de absorción. El coeficiente de absorción está relacionado con el espesor de la muestra, la transmisión óptica y la reflexión mediante la siguiente ecuación [47]:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.7)$$

El coeficiente de absorción se utiliza para determinar el ancho de banda prohibida en los semiconductores. Desarrollando la expresión (2.7) para llegar al coeficiente de absorción se tiene que:

Considerando

$$X = e^{-\alpha d} \rightarrow X^2 = e^{-2\alpha d} \quad (2.8)$$

Ahora

$$T = \frac{(1-R)^2 X}{1-R^2 X^2} \quad (2.9)$$

$$T - R^2 T X^2 = (1-R)^2 X \quad (2.10)$$

$$R^2 T X^2 + (1-R)^2 X - T = 0 \quad (2.11)$$

La expresión (2.11) tiene la forma del polinomio

$$aX^2 + bX + c = 0 \quad (2.12)$$

Con

$$a = R^2 T, \quad b = (1-R)^2, \quad c = -T \quad (2.13)$$

La solución del polinomio está dada como

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (2.14)$$

Sustituyendo

$$e^{-\alpha d} = \frac{-(1-R)^2 \pm \sqrt{[(1-R)^2]^2 - 4(R^2T)(-T)}}{2(R^2T)} \quad (2.15)$$

Despejando el coeficiente de absorción, considerando la raíz positiva y agrupando, se tiene

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{\sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2} - (1-R)^2}{2R^2T} \right] \quad (2.16)$$

Utilizando la propiedad

$$\ln \frac{a}{b} = \ln(a) - \ln(b) \quad (2.17)$$

Se llega a

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{2R^2T}{\sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2} - (1-R)^2} \right] \quad (2.18)$$

Para obtener una ecuación más adecuada se puede racionalizar

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{2R^2T}{\sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2} - (1-R)^2} * \frac{\sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2} + (1-R)^2}{\sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2} + (1-R)^2} \right] \quad (2.19)$$

Eliminando términos

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(2R^2T)(\sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2} + (1-R)^2)}{(2RT)^2} \right] \quad [2.20]$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2T} \right] \quad [2.21]$$

Utilizando el coeficiente de absorción expresado en la ecuación (2.21) multiplicado por la energía expresada como $h\nu$ donde $\nu = c/\lambda$ se puede calcular el ancho de la banda prohibida de energía con la expresión de Tauc dada en la siguiente ecuación [48]:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.22)$$

Donde A es una constante de proporcionalidad, E_g la brecha de energía prohibida, h la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz y n indica el tipo de transición. Para $n = 1/2$, 2, 3/2 y 3, las transiciones son directas permitidas, indirectas permitidas, directas prohibidas e indirectas prohibidas, respectivamente.

En este trabajo de tesis se realizaron mediciones de transmisión y reflexión usando un espectrofotómetro Varian (Agilent) CARY-5000, para películas de SnS depositadas sobre Acetato y películas de SnS depositadas sobre PET/ITO. Estas mediciones permiten determinar los porcentajes de transmitancia, reflectancia, coeficiente de absorción y ancho de banda prohibida para las películas depositadas sobre los dos tipos de sustratos a diferentes valores de pH.

2.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman puede generar información química y estructural de la muestra que se desea analizar y, por consecuencia permite identificar al material que se está estudiando, ya que, el espectro Raman es único para cada material.

Cuando un haz de luz interactúa con la materia pueden ocurrir fenómenos de absorción, transmisión o reflexión, como ya se ha mencionado en el apartado anterior, sin embargo, también pueden ocurrir fenómenos de dispersión. La técnica de espectroscopia Raman aprovecha los fenómenos de dispersión para poder identificar y estudiar las muestras. La

espectroscopía Raman utiliza una sola frecuencia de radiación incidente sobre la muestra, esta radiación puede ser dispersada con una frecuencia de vibración diferente a la del haz incidente. En los procesos de dispersión se pueden identificar algunos tipos específicos como la dispersión Rayleigh, dispersión Stokes y dispersión Anti-Stokes que se describen a continuación [49]:

Dispersión Rayleigh (elástica) En este fenómeno la nube electrónica está involucrada en el efecto de dispersión, en este caso los fotones pueden ser dispersados con cambios muy pequeños en su frecuencia debido a que los electrones son muy ligeros. Este proceso de dispersión es el proceso dominante donde se dan dispersiones elásticas y se le conoce como dispersión Rayleigh.

Dispersión Stokes (inelástica) En este proceso el efecto del núcleo puede estar involucrado durante el proceso de dispersión, la energía puede ser transferida del fotón incidente a la molécula o de la molécula al fotón dispersado. En este caso el proceso es inelástico y la energía del fotón dispersado es diferente del fotón incidente por una unidad de vibración. En este tipo de dispersión, la energía es absorbida por la molécula en un estado m y provoca que la molécula se encuentre en un estado excitado vibracional mayor (n), a esto se le conoce como dispersión Stokes.

Dispersión Anti-Stokes (inelástica) Debido a la energía térmica, algunas moléculas pueden estar en algún estado excitado " n ", en este caso se lleva a cabo una transición hacia un estado menor " m " provocando una transferencia de energía hacia el fotón dispersado. Este fenómeno de dispersión se conoce como anti-Stokes.

En la Figura 2.3. se muestra de manera esquemática los procesos de dispersión mencionados anteriormente.

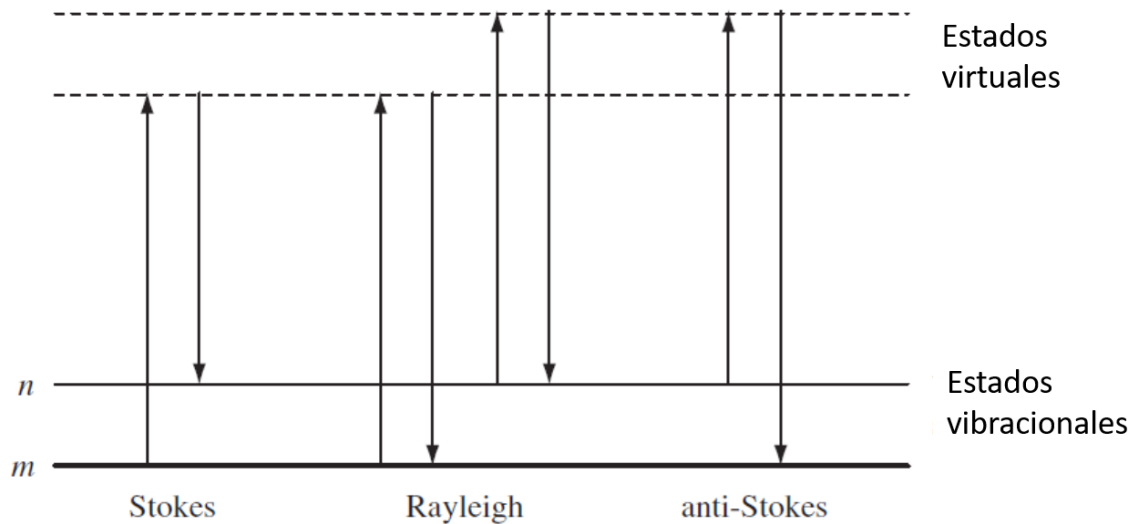


Figura. 2.3. Procesos de dispersión cuando un fotón interactúa con la materia. Se muestran los procesos Stokes, Anti-Stokes y Rayleigh. [49]

Los procesos de dispersión se pueden relacionar con vibraciones o rotaciones de las moléculas, dando información de la composición y estructura del material. Un espectro Raman de SnS se puede observar en la Figura 2.4 [50], donde se puede apreciar la intensidad relativa de vibración con respecto a unidades de vibración (número de onda). La posición en número de onda (cm^{-1}) y la intensidad, indican si las vibraciones corresponden al material que se desea analizar.

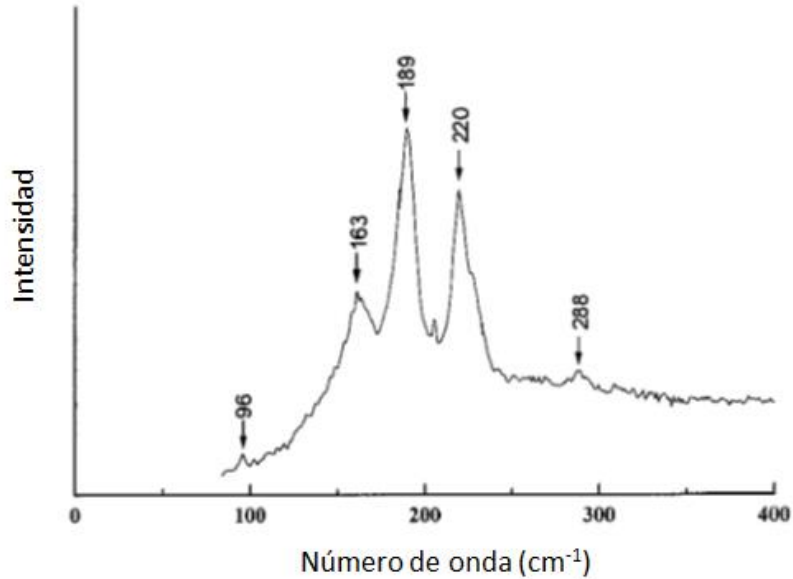


Figura. 2.4. Espectro Raman de SnS. [50]

En este trabajo se realizaron mediciones por espectroscopia Micro-Raman en películas de SnS depositadas sobre substratos de PE/ITO y acetato, se utilizó un equipo LabRAM-HR HORIBAJOBIN–YVON con un láser de He–Ne de 632.8 nm de longitud de onda y una potencia de radiación de 4.7 mW/cm².

2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM) ha permitido observar materiales en sus tres dimensiones a escala micrométrica e incluso nanométrica, y se pueden analizar materiales biológicos, orgánicos, inorgánicos, metales, semiconductores, etc. En 1942 Zworykin y colaboradores utilizaron el primer equipo de SEM para analizar materiales, en ese momento, reconocieron que los electrones secundarios son los responsables del contraste morfológico, posteriormente, en 1965 se desarrolló el primer instrumento de SEM comercial.

El rango de magnificación de los equipos SEM se encuentran en un rango de 10-10,000X en algunos casos, en otros llega hasta 100,000X y los conocidos como SEM de ultra alta resolución se pueden tener magnificaciones hasta de 300,000X [51]. La Figura 2.5 muestra la imagen de un microscopio electrónico de barrido con sus componentes principales, la columna de electrones, la cámara de especímenes y el sistema electrónico de control con su computadora para adquisición de datos e imágenes.



Figura. 2.5. Microscopio electrónico de barrido (SEM). [52]

En la Figura 2.6 se muestra un esquema de un equipo SEM con la descripción de sus componentes. Los electrones son emitidos por un cátodo de tungsteno (filamento) debido a una diferencia de potencial entre el cátodo y ánodo, pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr, el haz de electrones se concentra por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo, bobina). El diámetro del haz de electrones sobre la muestra determina la resolución de la imagen, mientras que la corriente, determina la intensidad de la señal de rayos-X, electrones secundarios y retrodispersados.

El voltaje de aceleración (kilovolts) del haz determina la nitidez de la imagen superficial, de tal forma que, a bajos voltajes de aceleración ($\leq 5\text{kV}$) la interacción del haz con la muestra se confina en regiones muy superficiales, lo que produce una imagen con mayor detalle superficial. Mientras que, con las imágenes que se obtienen a voltajes de aceleración entre 15 y 30 kV el haz penetra la superficie y se producen electrones que proporcionan información del interior de la muestra.

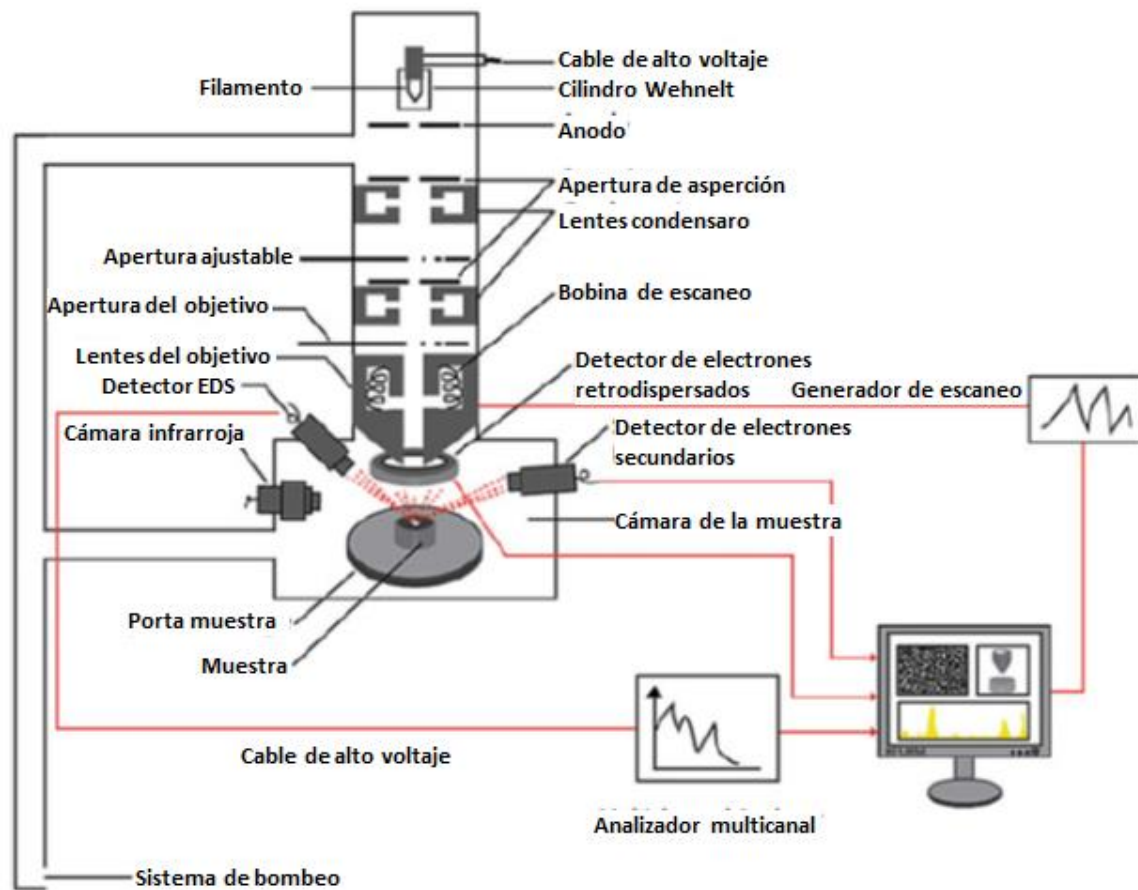


Figura. 2.6. Microscopio electrónico de barrido (SEM) y sus partes constitutivas. [52]

En este trabajo de tesis se realizaron estudios de morfología superficial mediante SEM, así como análisis de composición de las películas de SnS, el equipo que se utilizó es un microscopio electrónico de barrido marca Jeol JSM-7800F, el cual está equipado con un espectrómetro de energía dispersiva (EDS).

2.5 ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X

El SEM, como instrumento versátil no sólo puede obtener imágenes de las muestras, sino también determinar la composición atómica de los materiales. Esto lo realiza mediante la técnica de espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS).

En 1968 Fitzgerald y colaboradores [51], utilizaron un detector de rayos-X de estado sólido de Litio-Silicio colocado en un micro analizador de prueba de electrones. A pesar de que el sistema tenía muy poca capacidad para discriminar elementos, se demostró la viabilidad de interconectar un detector de rayos-X con un instrumento de haz de electrones.

En la Figura 2.7 se muestra esquemáticamente un espectrómetro de EDS, en este equipo, los fotones de rayos-X de la muestra pasan a través de una ventana delgada que aísla la cámara de muestras del detector que se encuentra en una cámara de enfriamiento, el detector p-i-n de Si-Li se encuentra conectado en polarización inversa. La absorción de un fotón de rayos-X conduce a la generación de un fotoelectrón, que a su vez produce pares electrón-hueco, estos portadores de carga son arrastrados por el pulso de polarización de carga que es convertido en un pulso de voltaje mediante un convertidor de carga-voltaje (preamplificador). La señal se amplifica y se modula por un amplificador lineal y finalmente se analiza en la computadora mediante un analizador de rayos-X (CXA), donde todos los datos se muestran como un histograma de intensidades de voltaje. Cada pulso de voltaje es proporcional a la energía de rayos-X del fotón de entrada que puede ser asociado a algún elemento en particular.

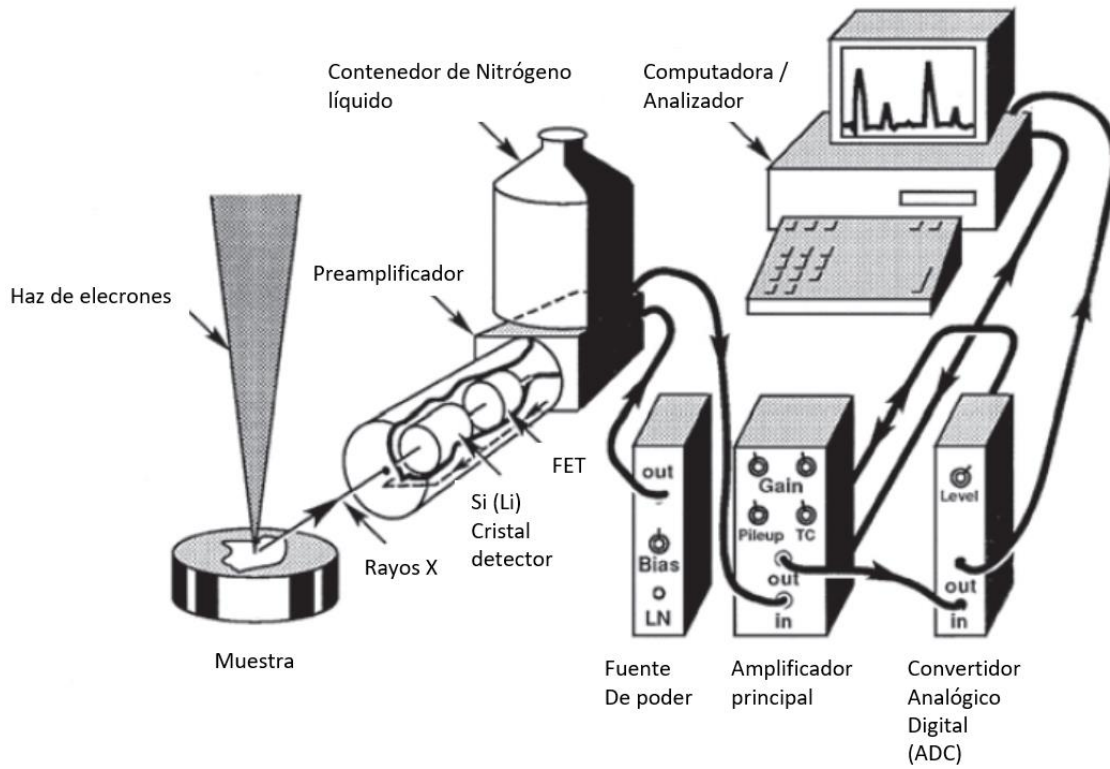


Figura. 2.7. Representación esquemática de un espectrómetro de energía dispersiva y su electrónica asociada. [51]

CAPÍTULO III

CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnS

En el presente capítulo se describen los antecedentes de la técnica, aspectos generales del depósito por baño químico (CBD), procesos involucrados para que se lleve a cabo el crecimiento de películas y el desarrollo experimental de este trabajo para depositar películas de SnS sobre sustratos de acetato y sobre sustratos de PET/ITO.

3.1 DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO, GENERALIDADES.

El depósito por baño químico es una técnica de síntesis de crecimiento en solución que permite depositar películas delgadas a bajo costo y de manera simple, además, puede ser llevada a cabo en áreas grandes, lo cual, representa una ventaja para producción industrial. Se pueden encontrar investigaciones acerca de los pioneros en la técnica de baño químico que regularmente se atribuyen a Bode, Kitaev y Chopra. La técnica se utilizó por primera vez en 1946 para depositar películas de PbS y sus aplicaciones en detectores de infrarrojo. Posteriormente, se depositaron películas de otros materiales en soluciones acuosas a temperaturas menores a 100 °C, la versatilidad de la técnica permite que se puedan depositar, óxidos, sulfuros, seleniuros, compuestos ternarios, cuaternarios, etc., además, las propiedades de los materiales se pueden controlar mediante la optimización apropiada de las condiciones de depósito del baño químico, tales como tiempo, temperatura, concentración de precursores, pH y tipo de reactantes, entre otros [36], [53], [54].

La técnica consiste en la preparación de soluciones con determinadas concentraciones que contienen los precursores de la película que se pretende depositar, después de la preparación de la solución acuosa se introducen los sustratos para que se lleve a cabo el

crecimiento bajo condiciones previamente establecidas, en la Figura 3.1 se muestra un esquema general del depósito por baño químico. La formación de la película se puede llevar a cabo por procesos de nucleación conocidos como “ion by ion”, “hidróxidos” o “cluster by cluster”. El grado de supersaturación de la solución también influye en el depósito de la película, de tal forma que, durante el crecimiento de la película, la supersaturación determina el tamaño, la población y la tasa de formación de las partículas para el crecimiento de la película [55].

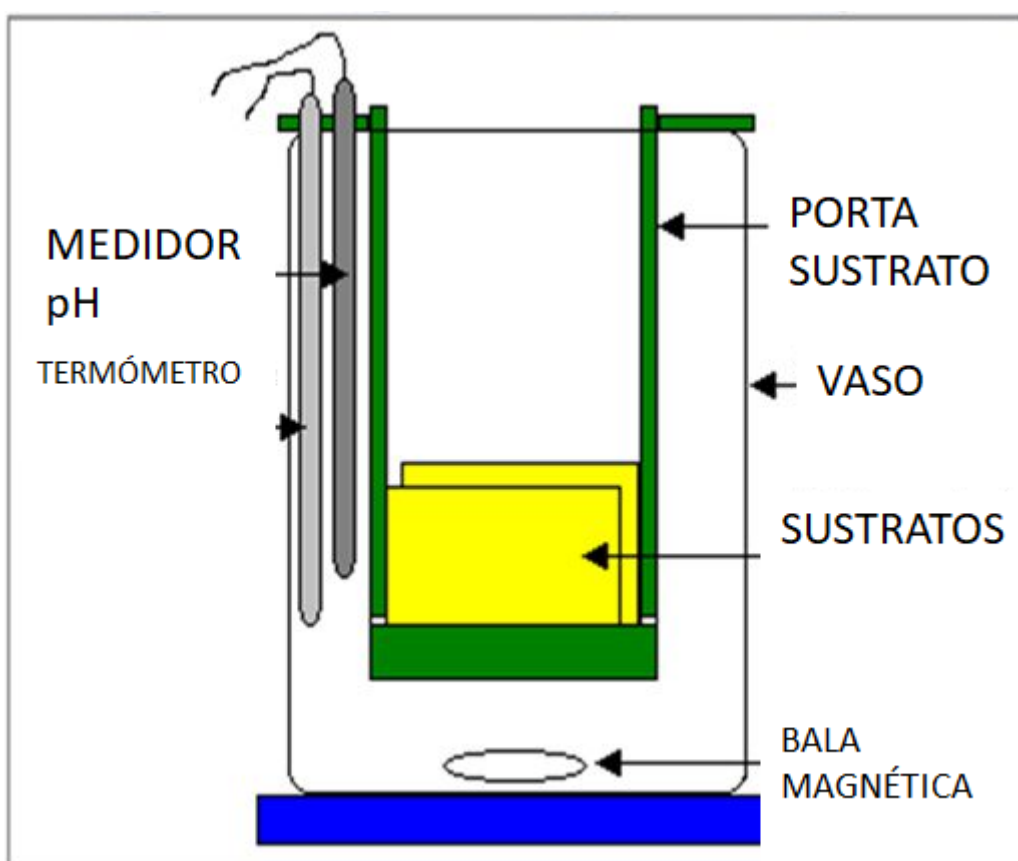


Figura. 3.1. Esquema de la configuración típica del CBD. [56]

Durante el proceso de depósito se involucran tres pasos principales, (1) creación de especies atómicas/moleculares/iónicas, (2) transporte de las especies a través del medio, y (3) condensación de las especies. El principio básico de depósito se debe a la precipitación controlada del compuesto a partir de los reactantes en la solución, además de que el

producto iónico debe exceder al producto de solubilidad para que ocurra la condensación “ion by ion” sobre el sustrato [53].

3.2 IONES HIDRONIO, HIDROXILO Y pH

La concentración de iones hidronio [H_3O^+] en exceso, define la acidez de una sustancia en solución acuosa, mientras que, la concentración de iones hidroxilo (OH^-) en exceso define la alcalinidad o basicidad de una solución [57]. En los procesos de depósito por baño químico, el pH de las soluciones afecta la formación de fases (estabilidad de la estructura), morfología y tamaño de las partículas, así como la los fenómenos de nucleación y crecimiento que promueven el depósito de películas sobre un sustrato [19], [58]. Las películas que se obtienen con diferentes valores de pH pueden presentar propiedades ópticas diferentes que influyen en el ancho de banda prohibida. En la Tabla 3.1, se observa la influencia del pH en el ancho de banda prohibida [58]. El pH se define como el logaritmo negativo de la concentración de iones de hidrógeno en solución:

$$pH = -\log [\text{H}^+] \quad [3.1]$$

El pH de una solución puede cambiar con la temperatura, un pH de 10 equivale a una concentración de iones de hidrógeno de 10^{-4} M a 25 °C ya que el producto iónico del agua está dado como $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ a esta temperatura, la concentración de OH^- varía con la temperatura [59].

TABLA 3.1. Variación del ancho de banda prohibida con respecto al pH de depósito

pH	Ancho de banda prohibida [eV]	% at. Sn	% at. S
5.0	1.34	56.45	43.55
5.8	1.37	55.11	44.89
6.0	1.51	54.10	45-90

Para valores de pH superiores a 7 la solución se denomina alcalina, mientras que para valores de pH menores a 7, las soluciones se consideran acidas. En la Figura 3.2 se muestran algunos valores de pH para diversas sustancias.

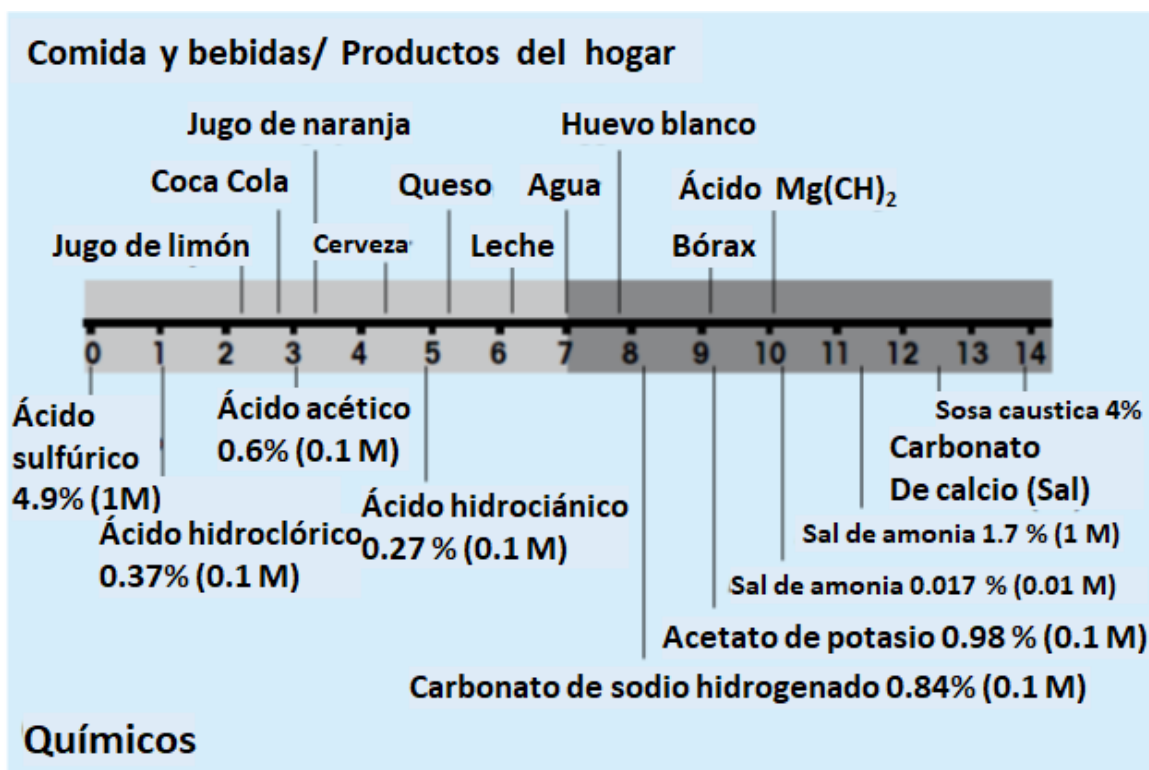


Figura 3.2. pH de algunas sustancias comunes. [57]

3.3 SOLUBILIDAD

La solubilidad se define como la máxima cantidad de soluto que puede disolverse en un solvente a una temperatura específica [60]. Las sustancias presentan diferentes grados de solubilidad, por tal motivo se pueden clasificar en solubles, poco solubles e insolubles. Los compuestos iónicos regularmente presentan cierto grado de solubilidad, sin embargo, se deben cumplir algunas reglas, que se describen en la Tabla 3.2, cabe mencionar que la solubilidad también depende de la temperatura y la relación entre concentración de soluto y solvente.

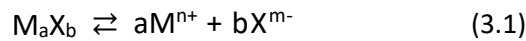
TABLA 3.2- REGLAS DE SOLUBILIDAD PARA COMPUESTOS IÓNICOS COMUNES EN AGUA A 25 °C

COMPUESTOS SOLUBLES	EXCEPCIONES
Los compuestos que contengan iones de metales alcalinos (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+) son solubles y también el ion amonio (NH_4^+), Nitratos (NO_3^-), Bicarbonatos (HCO_3^-) y Cloratos (ClO_3^-). Halogenuros (Cl^- , Br^- , I^-) y por último Sulfatos (SO_4^{2-})	Halogenuros de Ag^+ , Hg_2^{2+} y Pb^{2+} Sulfatos de Ag^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} y Pb^{2+}
COMPUESTOS INSOLUBLES	EXCEPCIONES
Carbonatos (CO_3^{2-}), Fosfatos (PO_4^{3-}), Cromatos (CrO_4^{2-}), Sulfuros (S^{2-}) e Hidróxidos (OH^-)	Compuestos que contengan iones de metales alcalinos y el ion amonio así como compuestos que contengan el ion Ba^{2+}

La solubilidad es un factor determinante en el proceso de CBD, ya que, de este factor depende la formación de la película a depositar. En la técnica de CBD se induce la precipitación del material sobre el sustrato considerando la solubilidad de los reactantes y lo que se conoce como producto de solubilidad.

3.4 PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

El producto de solubilidad de un compuesto es el producto de las concentraciones molares de los iones presentes, elevadas a la potencia de su coeficiente estequiométrico. Un compuesto M_aX_b se puede disolver en sus iones como se expresa en la ecuación (3.1), la concentración de estos iones se expresa mediante el producto de solubilidad dado en la ecuación (3.2). El producto de solubilidad K_{sp} depende del número de iones involucrados, de tal forma que un compuesto será más soluble cuando el valor del producto de solubilidad sea mayor. En la Tabla 3.3, se presentan algunos valores del producto de solubilidad para algunos compuestos.



$$K_{sp} = [M^{n+}]^a [X^{m-}]^b \quad (3.2)$$

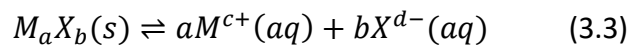
TABLA 3.3. Valores de producto de solubilidad de algunos compuestos

Sólido	K_{sp}	Sólido	K_{sp}	Sólido	K_{sp}	Sólido	K_{sp}
Ag ₂ S	3 x 10 ⁻⁵⁰	CdSe	4 x 10 ⁻³⁵	FeS	10 ⁻¹⁸	Pb(OH) ₂ ^a	10 ⁻¹⁵ –10 ⁻²⁰
Ag ₂ Se	10 ⁻⁵⁴	CdTe	10 ⁻⁴²	HgS	6 x 10 ⁻⁵³	PbS	10 ⁻²⁸
AgCl	2 x 10 ⁻¹⁰	Co(OH) ₂	5 x 10 ⁻¹⁵	HgSe	4 x 10 ⁻⁵⁹	PbSe	10 ⁻³⁷
AgBr	8 x 10 ⁻¹³	CoS	10 ⁻²¹	In(OH) ₃	6 x 10 ⁻³⁴	Sn(OH) ₂	5 x 10 ⁻²⁸
AgI	10 ⁻¹⁶	CuOH	1 x 10 ⁻¹⁴	In ₂ S ₃	6 x 10 ⁻⁷⁶	Sn(OH) ₄	1 x 10 ⁻⁵⁶
As ₂ S ₃	2 x 10 ⁻²²	Cu(OH) ₂	2 x 10 ⁻²⁰	Mn(OH) ₂	5 x 10 ⁻¹³	SnS	10 ⁻²⁶
Bi(OH) ₃	6 x 10 ⁻³¹	Cu ₂ S	10 ⁻⁴⁸	MnS	10 ⁻¹³	SnS ₂	6 x 10 ⁻⁵⁷
Bi ₂ S ₃	10 ⁻¹⁰⁰	CuS	5 x 10 ⁻³⁶	Ni(OH) ₂	3 x 10 ⁻¹⁶	SnSe	5 x 10 ⁻³⁴
Bi ₂ Se ₃	10 ⁻¹³⁰	CuSe	2 x 10 ⁻⁴⁰	NiS	10 ⁻²¹	Zn(OH) ₂	10 ⁻¹⁶
Cd(OH) ₂	2 x 10 ⁻¹⁴	Fe(OH) ₂	5 x 10 ⁻¹⁷	NiSe	2 x 10 ⁻²⁶	ZnS	3 x 10 ⁻²⁵
CdS	10 ⁻²⁸	Fe(OH) ₃	3 x 10 ⁻³⁹	PbCO ₃	10 ⁻¹³	ZnSe	10 ⁻²⁷

Una solución en la que se tienen iones, se puede tener cierta concentración sin que ésta sea necesariamente una concentración de iones en equilibrio, el producto de estos iones

involucrados se conoce como producto iónico. En CBD, cuando el producto de solubilidad K_{sp} es menor al producto iónico, ocurre la precipitación del compuesto dando lugar a la formación de la película. El proceso de depósito involucra tres pasos: (i) creación de las especies atómicas, moleculares y iónicas, (ii) transporte de estas especies a través del medio y (iii) condensación de las especies [53].

El producto de solubilidad K_{sp} , puede derivarse teóricamente de las energías libres de formación de las especies involucradas en la disolución en equilibrio [59]. En equilibrio, las especies en solución se expresan como:



Mientras que la energía libre de la disolución se expresa como:

$$\Delta G^0 = a\Delta G^0(aM^{c+}(aq)) + b\Delta G^0(X^{d-}(aq)) - \Delta G^0(M_aX_b(s)) \quad (3.4)$$

Considerando que:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K) \quad (3.5)$$

Se tiene que:

$$\ln K_{sp} = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (3.6)$$

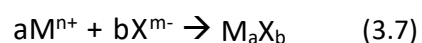
De esta expresión se puede apreciar que el producto de solubilidad K_{sp} , es una cantidad muy pequeña como se había indicado en la Tabla 3.3, y también está fuertemente relacionada con la temperatura, es una expresión termodinámica que proporciona información acerca de la formación de una película mediante CBD, donde R es la constante de los gases ideales y T la temperatura.

3.5. REACCIONES DE PRECIPITACIÓN EN CBD

Para que se lleve a cabo la precipitación del material a sintetizar por CBD es necesario que ocurran reacciones químicas que dan lugar a la formación de la película. Existen diferentes mecanismos de formación del producto de reacción, en particular, los mecanismos principales propuestos para la formación de la película son: mecanismos de ion por ion y mecanismo a través de la formación del ion hidróxido. Los mecanismos de ion por ion y de formación de ion hidróxido pueden presentar etapas intermedias como son, descomposición compleja de ion por ion y descomposición compleja por mecanismo de hidróxido [59].

1) Mecanismo ion por ion simple

Este mecanismo se considera como el más predominante debido a que ocurre por reacciones iónicas secuenciales. Se generan iones libres de átomos tanto metálicos (M) como no metálicos (X) a partir de los precursores empleados, los cuales al reaccionar producen la formación del compuesto deseado, de manera general, al tener los iones presentes en solución se obtiene el compuesto dado como:



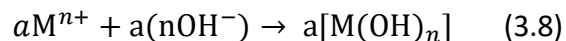
Para esto, se debe tomar en cuenta que el producto iónico es mayor que el producto de solubilidad y, además, considerando que no existen problemas en la cinética de nucleación, entonces se obtendrá una fase sólida. Si la reacción se lleva a cabo en un medio alcalino

(como en la mayoría de los casos), será necesario utilizar un complejante para mantener el ion metálico en solución y prevenir la formación de hidróxidos metálicos precipitados. Debido que la descomposición del precursor calcógeno se puede controlar en un amplio rango de parámetros (temperatura, pH, concentración), la velocidad de formación del calcogenuro metálico se puede tener también de manera controlada. Considerando lo anterior, una película del compuesto M_aX_b se debería formar sobre el substrato, idealmente se considera que no existen precipitados en solución.

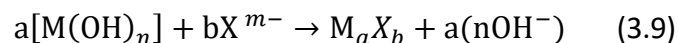
2) Mecanismo de formación del ion hidróxido

En el apartado anterior se mencionó que es necesario un complejante con el ion metálico para prevenir la precipitación de $M(OH)_n$ (hidróxido metálico). Sin embargo, las reacciones intermedias en el proceso de baño químico que involucra $M(OH)_n$ son importantes. Suponiendo que la concentración del complejante no es lo suficientemente alta para prevenir la formación de $M(OH)_n$, se obtendrá cierta concentración de $aM(OH)_n$ coloidales, de tal forma que el calcogenuro metálico M_aX_b ahora es formado por la reacción de los iones calcogenuros bX^{m-} con los hidróxido metálicos $aM(OH)_n$.

La reacción para formar un hidróxido metálico está dada como:

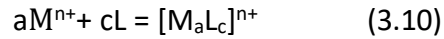


Al reaccionar con el ion calcogenuro se tiene:



3) Descomposición compleja de ion por ion

En este mecanismo, se genera un complejo a partir del ion metálico libre aM^{n+} y un ligando L_c que puede ser un agente complejante, quelante o surfactante [53], [59]. La formación en solución del complejo iónico metal-ligando está dado como:



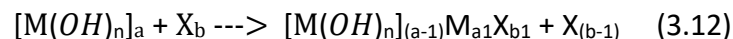
Los cationes fuertemente complejados y los complejos del calcogénido presentan un producto de solubilidad muy pequeño, de tal forma que muy poca cantidad del calcogénido libre es necesaria para formar un calcogenuro metálico. Considerando la formación de un calcogenuro metálico mediante descomposición compleja de ion por ion, se tiene:



donde X_c es la fuente del calcogénido.

4) Descomposición compleja por mecanismo de hidróxido

Este mecanismo se caracteriza por la generación de hidróxidos metálicos, los cuales interaccionan con la fuente del calcogénido para formar un complejo hidratado antes de que se forme el calcogenuro metálico, el cual se genera a partir del intercambio entre los hidróxidos en solución. La siguiente ecuación representa de manera general la formación de un calcogenuro metálico mediante la descomposición compleja por el mecanismo de hidróxido:



Eventualmente se llevará a cabo el intercambio del hidróxido metálico $M(OH)_n$ hasta formar el calcogenuro metálico M_aX_b .

Los cuatro tipos de mecanismos previamente mencionados promueven la interacción de las especies en solución con el sustrato durante el proceso CBD, de tal forma que, en el sustrato se crean centros de nucleación para que se lleve a cabo el crecimiento de la película. La nucleación heterogénea es la que se lleva a cabo para la formación de la película ya que la energía requerida para formar una interfaz entre las especies en solución y el sustrato, típicamente es menor que la que se requiere en la nucleación homogénea donde no existe alguna interfaz. En la Figura 3.3, se muestra un esquema de la forma en que los centros de nucleación pueden crecer sobre la superficie del sustrato por difusión o por adición de las especies iónicas en solución, en este caso, se consideran subcríticos cuando se encuentran en solución y supercríticos cuando están adsorbidos sobre la superficie del sustrato.

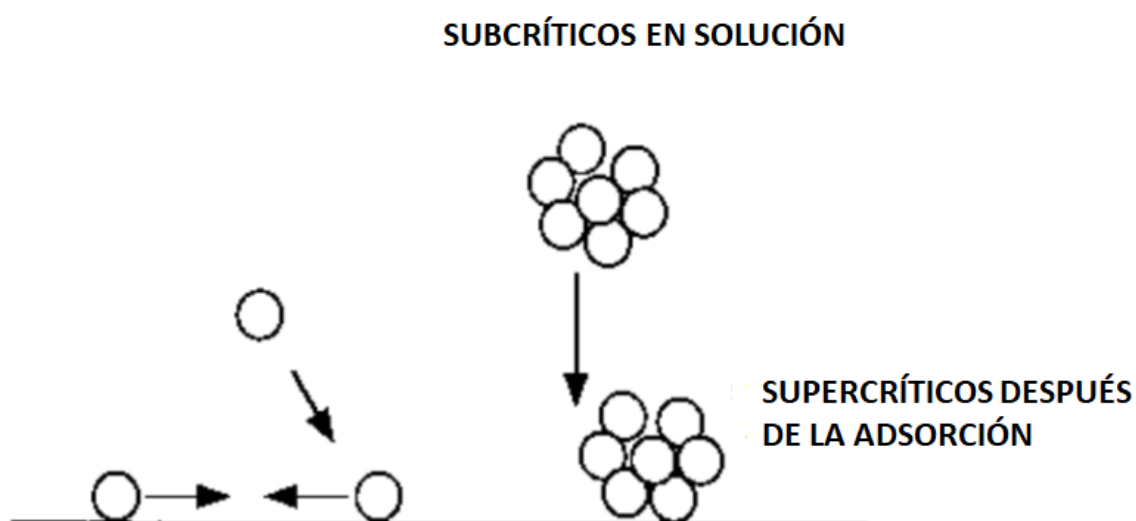
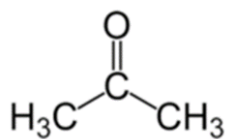


Figura 3.3. Procesos involucrados en la nucleación heterogénea sobre una superficie. [59]

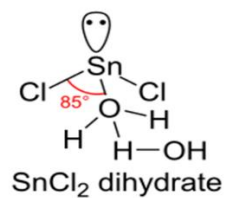
En siguiente sección se presenta una propuesta sobre las reacciones químicas que se llevan a cabo en las soluciones que se emplearon para el desarrollo del presente estudio. Posteriormente se tratarán a detalle cada reactivo para una mejor comprensión.

3.5.1 REACCIONES PROPUESTAS PARA SnS POR CBD

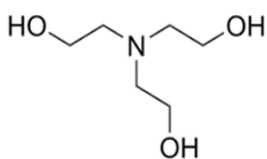
Los reactivos involucrados en las reacciones químicas para la síntesis y depósito de SnS son:



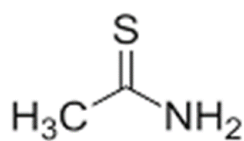
ACETONA



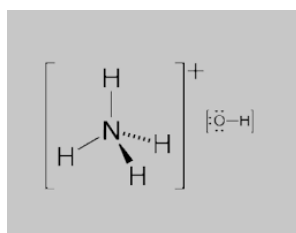
CLORURO DE ESTAÑO DIHIDRATADO



TRIETANOLAMINA



TIOACETAMIDA



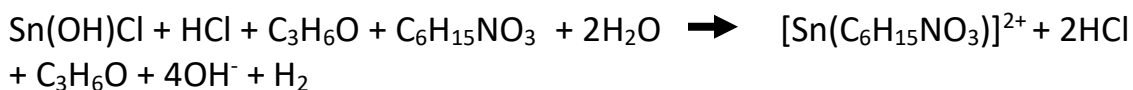
HIDRÓXIDO DE AMONIO

REACCIÓN 1



Acetona + cloruro de estaño + agua = Cloruro de hidroxotina + cloruro de hidrógeno + acetona + agua

REACCIÓN 2



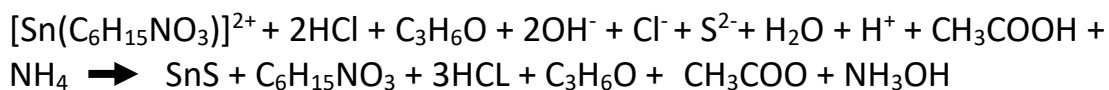
Cloruro de hidroxotina + cloruro de hidrógeno + acetona + TEA+ Agua = complejo TEA-estaño + cloruro de hidrógeno + acetona + ion hidroxilo + hidrógeno

En las reacciones 1 y 2 se presentan la formación de compuestos intermedios, formados en las soluciones aniónicas y catiónicas, donde se forma, como compuesto principal, el complejo metálico de TEA-estaño ($[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3)]^{2+}$). En la reacción 3, como resultado principal, es la formación de iones libres de azufre (S^-). Como etapa intermedia se presenta la hidrólisis de la tioacetamida la cual es como sigue:

HIDRÓLISIS DE LA TAA



REACCIÓN 3



Complejo TEA-estaño + cloruro de hidrógeno + acetona + ion hidroxilo + ion cloro + ion azufre + ácido acético + amoniac =

En las reacciones propuestas anteriormente se puede observar que se hace énfasis en el mecanismo de complejo ion por ion, ya descrito anteriormente, sin embargo, es necesario reconocer, con base en las caracterizaciones realizadas, que no es el mecanismo predominante en el desarrollo de la síntesis de todo el trabajo expuesto. Se considera que existen los demás mecanismos de depósito, sin embargo, el mecanismo dominante es el de ion por ion, para el caso de las muestras de acetato de pH de 8 a 10, mientras que para el caso de las muestras de 10.5 a 11 se considera que el mecanismo es por hidróxidos.

En el caso de las muestras de SnS/ITO/PET es probable que el mecanismo sea igual que para el caso de acetato, sin embargo, la influencia del substrato no permite diferenciar los procesos, aunado a esto, hace falta realizar más estudios para corroborar dicha afirmación. Aun así, es posible inferir que el substrato está influyendo fuertemente en el crecimiento del material, ya que no existen cambios en la fase cristalina crecida en las películas.

Se considera que los centros de nucleación se deben principalmente a iones de azufre que interaccionan con el ITO presente en las muestras y esto hace preferente el crecimiento en la fase ortorrómbica, por otro lado en todas las muestras crecidas en ITO tienen apariencias similares entre ellas, las caracterizaciones ópticas no muestran cambios tan radicales como en las correspondientes en acetato, esto sugiere que no existe el mismo tipo de estructura ni composición que las muestras crecidas en acetato. Una prueba de lo anterior podría ser un análisis de XPS así como EDS.

3.6 METODOLOGÍA DE DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE SnS

El depósito de películas de SnS sobre sustratos plásticos de Acetato y ITO/PET se llevó a cabo siguiendo la metodología descrita en el diagrama de la Figura 3.4, donde se muestra que al iniciar el experimento se establecen los parámetros de depósito tales como temperatura, tiempo y pH. Se fijan dos de los parámetros y se varía uno de ellos, de tal forma que se determinó inicialmente una temperatura de 70 °C con un tiempo de depósito de 1 hr y se varía el pH. Utilizando esta metodología se llevó a cabo el depósito de películas de SnS sobre cada tipo de sustrato. La metodología utilizada se basa en los resultados previamente reportados por el grupo de trabajo [19], [21], [26].

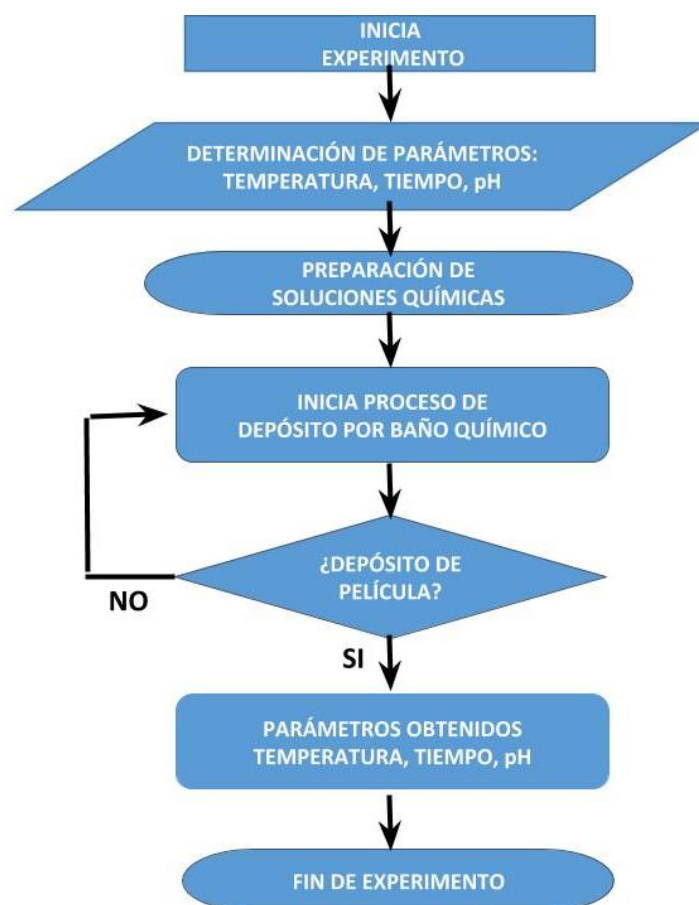


Figura. 3.4 Diagrama a bloques para el depósito de películas de SnS mediante baño químico sobre sustratos plásticos flexibles.

3.7 REACTIVOS UTILIZADOS EN EL DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE SnS

3.7.1. CLORURO DE ESTAÑO DIHIDRATADO

Las fuentes de cloruro de estaño (II) se obtienen a partir de cloruro de estaño dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Meyer). La masa molecular del reactivo es 225.6, se descompone a 652 °C, tiene un punto de fusión de 38 °C, una densidad de 2.71 g/cm³, este reactivo se ha utilizado ampliamente para el depósito de compuestos con estaño tales como SnS, SnO₂, SnSe, CTS, CZTS, SnS₂, Sn₂S₃, etc., [19], [61], [62], [63], [64], [65], [66]. Este reactivo proporciona los iones metálicos (Sn^{+2}) que posteriormente serán complejados usando trietanolamina para evitar su aglomeración, y para que posteriormente con los iones de azufre (S^{-2}) pueda formarse la película de SnS.

3.7.2. TRIETANOLAMINA

La trietanolamina (TEA) es un compuesto químico cuya fórmula es $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, tiene un peso molecular de 149.19 g/mol, una densidad 1.124 g /mL a 25 ° C. Este compuesto es ampliamente utilizado en productos de cuidado personal como geles para cabello, gel desinfectante, cremas, lociones, limpiadores de piel, shampoo, desodorantes, etc., en estas aplicaciones se utiliza como regulador de pH, emulsificante, aglutinante o surfactante. En el área de ciencia de materiales se utiliza como agente complejante para iones metálicos. En este trabajo se ha utilizado la trietanolamina (TEA) como complejante de los iones de estaño, esto ayuda a la uniformidad de las películas, buena adherencia y aumento del espesor con respecto a lo reportado sin utilizar trietanolamina, [67], [68], [69].

3.7.3. TIOACETAMIDA

La tioacetamida es una sustancia química cuya fórmula molecular es C_2H_5NS , tiene una masa molar de 75.13 g/mol, es un reactivo que se utiliza como fuente de iones de azufre, presenta una densidad 1.37 g/cm³ a 20 °C, con una solubilidad en agua de 163 g/l a 25 °C. En presencia de hidrógeno la tioacetamida se descompone para formar tiosulfato que también es utilizado como fuente de iones de azufre en la síntesis de calcogenuros metálicos. La tioacetamida es el reactivo que se utiliza en este trabajo como fuente de iones de azufre que se necesitan para realizar el depósito de películas de SnS.

3.7.4. HIDRÓXIDO DE AMONIO

El hidróxido de amonio es una base fuerte cuya fórmula química es NH_4OH , se obtiene a partir de amoníaco (NH_3), tiene un peso molecular de 35.046 g/mol y es soluble en agua. Se utiliza principalmente en la neutralización de ácidos, refinado del petróleo, tratamiento de la celulosa, fabricación de plásticos, jabones, productos de limpieza doméstica, etc. El hidróxido de amonio se ha utilizado en el área de ciencia de materiales para depositar películas de diversos semiconductores [3], [19], [21], [26], [70], [71], [72]. En este trabajo se utiliza hidróxido de amonio para depositar películas de SnS sobre substratos pasticos flexibles con diferentes valores de pH y analizar su influencia en las propiedades, ópticas, estructurales y de formación del compuesto.

3.8 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnS

El depósito de películas de SnS sobre substratos de acetato y ITO/PET mediante baño químico, se llevó a cabo utilizando los reactivos descritos en el apartado anterior. El proceso inicia con la disolución del cloruro de estaño, posteriormente se agrega trietanolamina como complejante de los iones metálicos de estaño. Por otro lado, se prepara la solución de iones de azufre utilizando tioacetamida y para ajustar el pH se utiliza hidróxido de amonio. Las soluciones con los precursores de estaño y azufre se mezclan, se sumerge el

substrato previamente seleccionado y lavado apropiadamente con agua desionizada/extran.

El equipo que se utilizó para el depósito de las películas de SnS es un recirculador con control de temperatura de la marca PolyScience modelo SD20R-30-A11B. Este equipo cuenta con un control de temperatura constante en el baño y el rango de temperatura de trabajo puede variar entre $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiene una capacidad en volumen de 15 litros en donde se pueden adaptar algunos aditamentos para realizar varios depósitos simultáneamente a una temperatura específica con diferentes tiempos de depósito y/o valores de pH. En la Figura 3.5, se muestra el equipo utilizado para el depósito por baño químico de películas de SnS sobre substratos plásticos flexibles de acetato y/o ITO/PET.

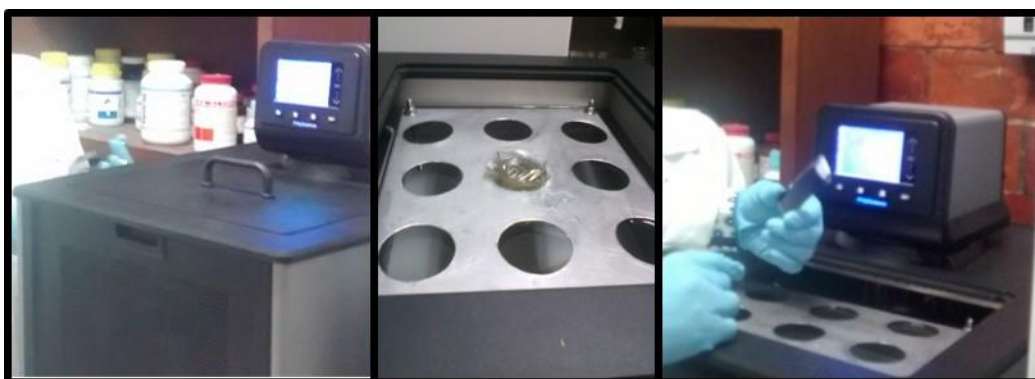


Figura 3.5 Depósito de películas de SnS sobre substratos flexibles por baño químico.

Tomando en cuenta lo anterior, se procedió a realizar los depósitos con las condiciones iniciales variando el pH como se muestra en la Tabla 3.4. En la tabla se muestran los valores de pH inicialmente propuestos, para obtener películas de SnS/acetato así como las películas depositadas sobre ITO/PET, las cuales fueron analizadas y cuyos resultados son el objeto del presente trabajo de tesis. Los valores propuestos de pH fueron de 8.5, 9.5, 10, 10.5 y 11, sin embargo, los valores obtenidos se encuentran alrededor de los valores propuestos. El valor inicial de pH se obtiene sin agregar hidróxido de amonio a la solución.

Tabla 3.4 Condiciones de depósito de películas delgadas de SnS por la técnica de baño químico.

Películas de SnS sobre sustratos flexibles					
Valor de pH propuesto	8.5	9.5	10	10.5	11
SnS/Acetato 70 °C	8.24	9.47	10.10	10.45	10.93
SnS/ITO/PET 35 °C	8.39	9.47	10.09	10.50	11.08

HASTA AQUI

La formación de las películas de SnS/acetato a 70 °C se llevó a cabo en un tiempo de 2 horas, para los diferentes valores de pH. El tiempo de depósito se determinó introduciendo varios sustratos a la solución y retirando un sustrato cada 60 minutos, con este procedimiento se observó que en la primera hora de depósito no se obtuvo alguna capa de material, a las 2 horas se observó un depósito homogéneo y sin desprendimiento aparente, mientras que a 3 horas de depósito el material se desprendió del sustrato. Esto fue el resultado de observar directamente a las películas, tomando en cuenta que el SnS debe tener una tonalidad marrón, ser lo más homogéneo posible y con cierta apariencia especular (no mostrar una apariencia con tonalidad opaca que indicaría la existencia de polvos). Esto sugiere que a 70 °C el proceso está condicionado al tiempo de depósito en una brecha de tiempo muy pequeña (comparada con depósitos reportados de hasta 36 horas), por lo que existe un cambio en la calidad de la película con un cambio en el tiempo.

En la Figura 3.6 se observan las películas depositadas a 70 °C con diferentes valores de pH en un tiempo de depósito de 2 horas. Se puede apreciar que existe un cambio en la

tonalidad del material a medida que se incrementa el valor de pH, el cambio en la tonalidad indica una transformación del material, de tal forma que con un pH de 8.24 se puede tener SnS con algunos subproductos mientras que al aumentar el pH se obtiene una mejor calidad del material como se puede corroborar posteriormente con las diferentes caracterizaciones.

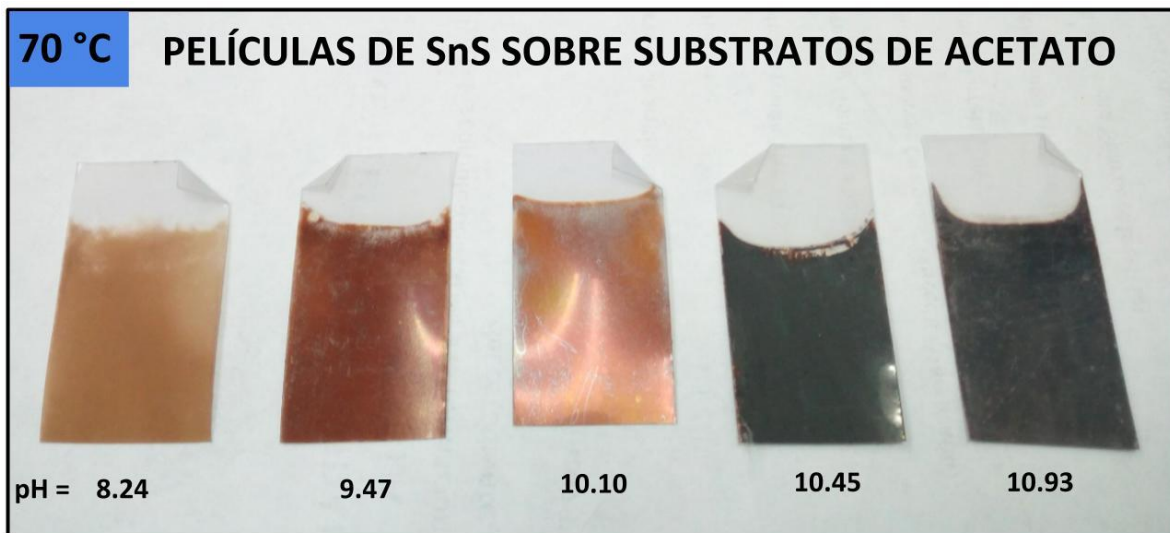


Figura 3.6 Películas de SnS sobre sustratos de acetato con diferentes valores de pH mediante depósito por baño químico a 70 °C.

El crecimiento de películas de SnS sobre sustratos de ITO/PET se llevó a cabo siguiendo la metodología de las películas de SnS sobre ACETATO. Se observó que para el caso de SnS sobre ITO/PET se requieren menores tiempos de depósito comparados con los de acetato, lo que indica que el sustrato condiciona la calidad del depósito influyendo fuertemente en la adherencia y homogeneidad.

Prosiguiendo con la metodología planteada, se llevaron a cabo los depósitos de SnS sobre sustratos de ITO/PET a una temperatura de 35 °C, para lo cual se llevaron a cabo varios

experimentos de prueba a diferentes intervalos de tiempo, encontrando que el valor óptimo para la formación de películas de SnS fue de 12 horas. En la Figura 3.10 se muestran las películas depositadas a diferentes valores de pH, donde se puede apreciar una evolución en la tonalidad y apariencia de las muestras. Para las películas depositadas a pH de 8.39, 9.47 y 10.09 el depósito no es homogéneo ya que se observan algunas partes sin material, mientras que para la película de SnS depositada con un pH de 10.50 el depósito cubre la mayor parte del sustrato además de que la tonalidad que presenta es típica del SnS, por último, la película depositada a un pH de 11.08 también es bastante homogénea, sin embargo, presenta una apariencia más opaca lo que se puede atribuir a una capa con polvos de SnS y algunas otras fases como Sn_2S_3 .



Figura 3.10 Películas de SnS sobre sustratos de PET/ITO con diferentes valores de pH mediante Depósito por baño químico a una temperatura de 35°C.

En la Figura 3.12 se muestra un sustrato plástico flexible sin depósito de SnS, películas depositadas sobre sustratos de acetato e ITO/PET y la flexibilidad de las películas de SnS, cabe mencionar que las películas no se desprenden ni muestran ruptura al doblar la muestra.

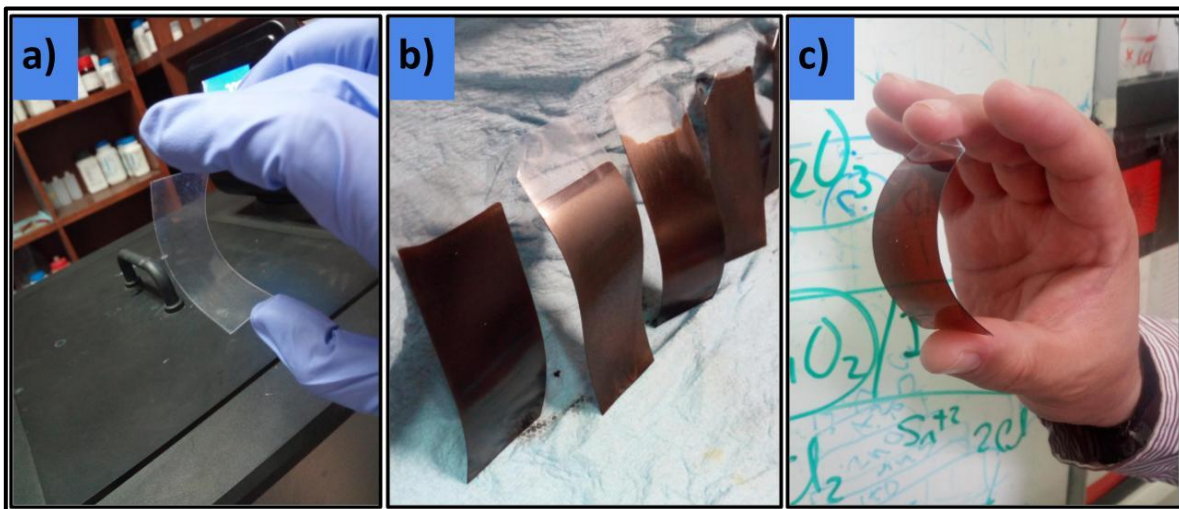


Figura 3.12 Películas de SnS sobre sustratos plásticos flexibles, a) sin depósito, b) SnS sobre sustratos flexibles, c) flexibilidad de la película de SnS.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a las películas de SnS depositadas sobre los sustratos de Acetato e ITO/PET, iniciando con los resultados estructurales, a continuación, los ópticos y finalmente los morfológicos y composicionales. Los resultados se correlacionan para generar las conclusiones pertinentes del estudio, así como una propuesta de los mecanismos de depósito que pueden dominar para cada tipo de sustrato, lo cual permitirá explicar de manera analítica los resultados observados en cada una de las muestras.

4.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

En la Figura 4.1 se presentan los difractogramas de las películas de SnS depositadas sobre acetato a temperatura de 70 °C. En esta figura se observa el cambio de estructura cristalina con respecto a la variación del pH durante la síntesis, de tal forma que, para la muestra con un pH de 8.24 se obtiene una estructura cristalina cúbica (PDF No. 01-071-3678) mientras que para las muestras con pH de 9.47 y 10.10 los resultados de rayos-X indican que se tienen películas de SnS amorfas finalmente, las películas con pH de 10.45 y 10.93 presentan una estructura ortorrómbica (PDF No. 00-039-0354). Los picos de difracción de las películas con pH de 10.45 corresponden a un difractograma típico de SnS, en el caso de la muestra con pH de 10.93 desaparece el pico correspondiente a SnS ubicado alrededor de $2\theta = 22^\circ$ y los picos alrededor de $2\theta = 30.4^\circ$ y 31.5° aparecen con intensidades similares, esto indica una transformación de material de SnS a Sn₂S₃. De acuerdo con estos resultados se puede decir que ajustando el pH durante el depósito de SnS sobre acetato a una temperatura de 70 °C, se puede controlar la estructura cristalina, de tal forma que a valores bajos de pH se hace preferente la fase cúbica y a altos la ortorrómbica.

La estructura cúbica, zincblenda y ortorrómbica ha sido reportada por otros autores y por diferentes técnicas [73], [74], [75], utilizando tiempos de depósito de hasta 10 horas en algunos casos, sin embargo, no hay reportes de SnS sobre sustratos flexibles de acetato con 2 horas de depósito como en este trabajo de tesis. La estructura zincblenda es termodinámicamente inestable como se ha observado en otros reportes experimentales y teóricos [21], [37], [76], por lo tanto, los resultados presentados en este trabajo de tesis, corresponden a la estructura cúbica y no a la estructura zincblenda en las películas de SnS depositadas sobre sustrato de acetato a 70 °C y un pH de 8.24 como se verá más adelante.

La estructura cristalina es determinada mediante el valor de pH como lo menciona C. Gao y colaboradores al obtener estructuras zinc blenda y ortorrómbica de SnS sobre sustratos de vidrio [54], Mahdi también menciona que el pH influye fuertemente para obtener estructuras cúbicas u ortorrómbicas, debido principalmente, a que se ve afectada la razón de depósito de SnS formado en la solución [58] [77], así como el cambio en la fotorrespuesta dependiendo del tipo de estructura, otra propiedad que también se ve modificada con el tipo de estructura es el ancho de banda prohibida [54], cabe mencionar que ninguno de ellos realizó depósitos de SnS sobre sustratos plásticos flexibles.

En este trabajo de tesis se modificó el pH mediante la concentración de hidróxido de amonio (NH_4OH), esto a su vez promueve un cambio en los mecanismos de depósito debido a que la variación en la concentración de iones OH^- forma hidróxidos metálicos que influyen en el tipo de estructura que se puede obtener. Para las estructuras cúbicas el mecanismo de depósito predominante es el de ion por ion mientras que para la estructura ortorrómbica el mecanismo de depósito es mediante cúmulos de hidróxido.

La fase amorfa de SnS ha sido reportada por otros autores utilizando técnicas de depósito que requieren equipos de costo relativamente elevado, tales como evaporación térmica [78], depósito por capas atómicas [79], evaporación por haz de electrones [80] y erosión catódica [81], mientras que en este trabajo de tesis se obtuvieron películas de SnS amorfas utilizando la técnica de depósito por baño químico con pH de 9.47 y 10.10 sobre sustratos

de acetato plástico flexible, esta técnica tiene la ventaja de ser más económica comparada con las mencionadas previamente.

En la Figura 4.1 se observa el pico de difracción ubicado en $2\theta = 29.58^\circ$ que corresponde al plano (200) de la estructura cúbica de SnS de la muestra depositada a un pH de 8.24, la cual fue corroborada con el patrón de ICDD No. 01-071-3678, mientras que para la muestra crecida a un valor de pH de 10.45, se pueden apreciar picos ubicados en $2\theta = 22.29^\circ, 26.13^\circ, 30.49^\circ, 31.56^\circ$ y 38.90° correspondientes a los planos cristalinos (110), (120), (101), (111) y (131) respectivamente, siendo el plano cristalino (111) el pico con mayor intensidad, el cual es característico de la estructura ortorrómbica como se puede corroborar con el patrón de difracción No. 00-039-0354. En la Figura 4.2 se presenta la comparación de las muestras con pH de 8.24 y 10.45, cuyos picos coinciden con los de las fichas cúbica y ortorrómbica, respectivamente. De acuerdo con estos resultados se puede decir que a valores bajos de pH se hace preferente la fase cúbica y a altos la ortorrómbica.

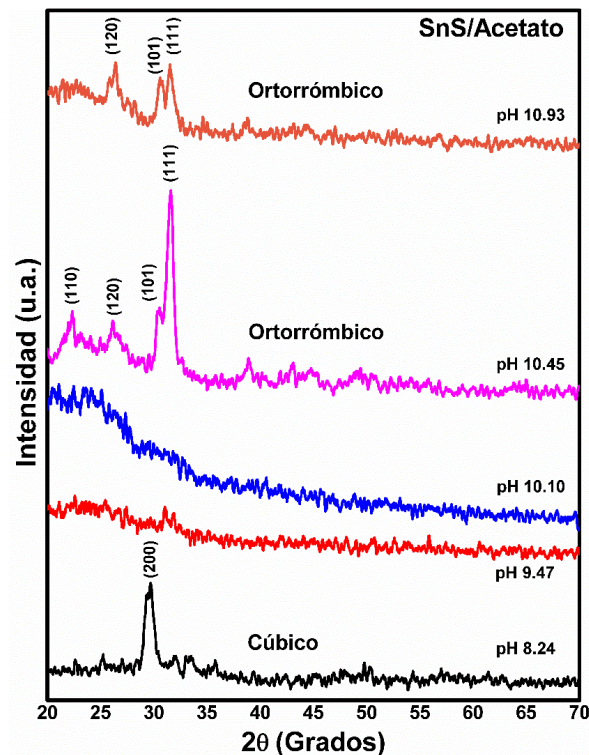


Figura 4.1. Patrones de difracción de las películas de SnS depositadas a diferentes valores de pH sobre acetato a temperatura constante de 70°C, es notable la influencia del incremento del pH en la fase cristalina.

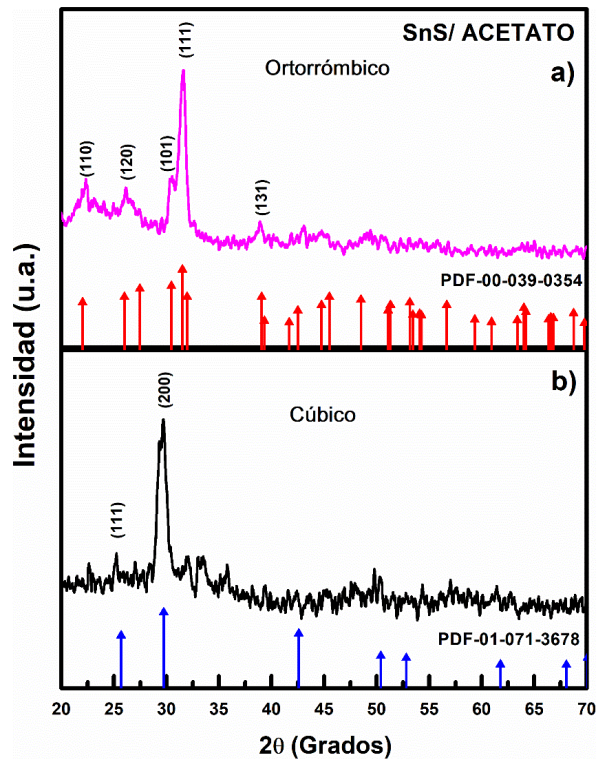


Figura 4.2. Comparación de las fichas PDFs con los patrones de difracción de las películas de SnS obtenidas a pH de 10.45 (a) y 8.24 (b), a temperatura de 70 °C.

Los resultados de rayos-X de las películas de SnS/ITO/PET a 70 °C no se muestran debido a que no se logró depósito para todos los valores de pH como se explicó en el capítulo anterior (Figura 3.9). Sin embargo, a 35 °C se obtuvo depósito de películas de SnS con diferentes valores de pH, en la Figura 4.3 se presentan los difractogramas de las películas SnS/ITO/PET donde se muestra en todos los casos la fase cúbica que corresponde al PDF-01-071-3678, con una tendencia preferencial en su crecimiento sobre el plano (111). A pesar de que se observa con gran intensidad el pico ubicado alrededor de $2\theta = 25.87^\circ$, no significa que la película sea monocristalina, ya que se presentan unos picos de difracción muy pequeños alrededor de $2\theta = 30.78^\circ$ y 31.51° . Sin embargo, a diferencia de la serie de acetato a 70 °C no existe cambio de fases cristalinas conforme se cambia el pH de la solución del depósito, es decir, se mantiene la fase cúbica. Esto puede ser causado por los núcleos que son adsorbido por el sustrato. Esto es una consecuencia del contacto reducido entre el núcleo. y la solución [59].

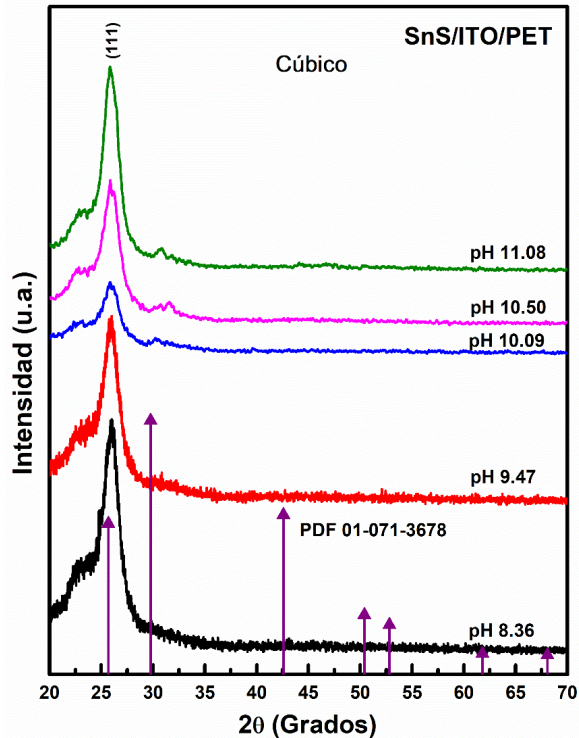


Figura 4.3. Difractogramas de las películas de SnS depositadas sobre sustratos de ITO/PET a una temperatura constante de 35°C. Se observa una dirección cristalográfica con tendencia preferencial del plano cristalino (111) de la estructura cúbica.

La diferencia en el crecimiento entre las series de acetato y las series de ITO/PET, probablemente se debe a la influencia del sustrato, a la temperatura de crecimiento o ambas. Para discernir cuál es el parámetro que tiene mayor influencia sobre los depósitos de SnS, se crecieron películas de SnS/ITO/PET a diferentes temperaturas con pH constante (alrededor de 10.50, los cuales son 10.54 para las películas depositadas a 70 °C, 10.52 para las películas depositadas a 35 °C y finalmente 10.48 para las películas depositadas a 25 °C). En la Figura 4.4 se puede observar que la fase cristalina no depende de la temperatura, ya que esta es cúbica en todos los casos. Sólo se puede apreciar que existe un cambio en la intensidad de los picos, de tal forma que cuando disminuye la temperatura de depósito de 70 °C a 25 °C la intensidad del pico de difracción (111) se incrementa. Además, esto indicaría que la baja temperatura induce un mejor ordenamiento de los átomos para la cristalización de la estructura cúbica en las muestras de SnS depositadas sobre sustratos de ITO/PET.

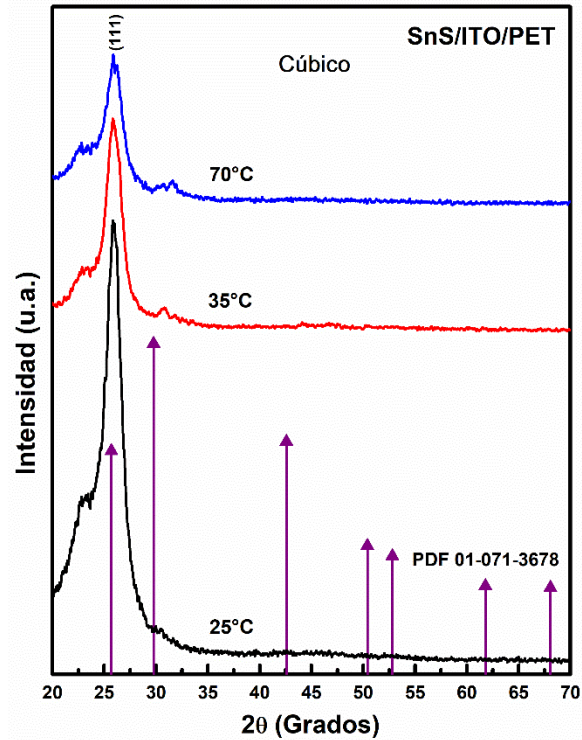


Figura 4.4. Difractogramas de las películas de SnS depositadas sobre ITO/PET crecidas a 25, 35 y 70 °C. Independientemente de la temperatura de crecimiento, se obtiene la fase cúbica.

Para confirmar que el sustrato es el factor que determina la estructura cristalina en el depósito de películas de SnS, se realizaron depósitos de SnS sobre acetato a un pH alrededor de 10.50 (10.70 para las muestras depositadas a 70 °C, 10.50 para las muestras depositadas a 35 °C y 10.53 para las muestras depositadas a 25 °C) a diferentes temperaturas. En la Figura 4.5 se muestra que la estructura es ortorrómbica para las muestras depositadas a 25 °C, 35 °C y 70 °C.

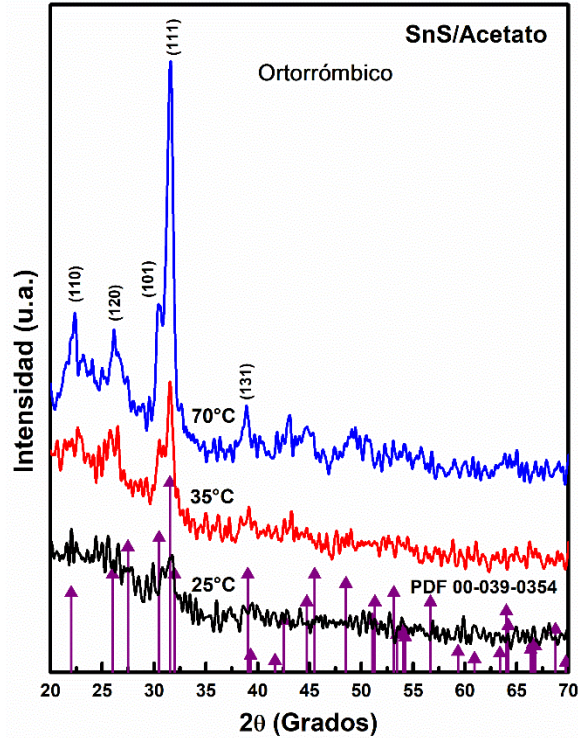


Figura 4.5. Difractogramas de las películas de SnS depositadas sobre acetato crecidas a 25, 35 y 70 °C. Independientemente de la temperatura de crecimiento, se obtiene la fase ortorrómbica.

Comparando las películas depositadas sobre ITO/PET (Figura 4.4.) y las depositadas sobre sustratos de acetato (Figura 4.5), se puede observar que para el primer caso la intensidad de difracción disminuye a medida que se incrementa la temperatura de depósito, mientras que, para el segundo caso ocurre lo contrario, es decir, la intensidad de difracción se incrementa con el aumento de la temperatura de depósito. Con los resultados de depósito sobre ITO/PET y sobre acetato, se puede decir que el tipo de sustrato es el responsable del crecimiento de una u otra estructura cristalina, debido a la interacción que se da entre la superficie del sustrato y los átomos de la película de sulfuro de estaño. La interacción interfacial es diferente para el sustrato de acetato y el sustrato de ITO/PET ya que, una es aislante y amorfa (Acetato) mientras que la otra conductora y policristalina (ITO/PET), por lo tanto, el tipo de enlace en la superficie es diferente. La obtención única de la fase cúbica en el caso de los sustratos de ITO/PET, se debe a la cristalinidad de los granos que forman el sustrato, la cual mantiene el orden cristalino durante el crecimiento, es decir, sólo permite un tipo de fase, esto causado por la absorción de núcleos, iones o moléculas

del material por parte del sustrato, lo que se conoce como quimisorción y depende de la naturaleza del sustrato [58], como se mencionó anteriormente así como . Las propiedades estructurales pueden influir de manera directa en las propiedades electro-ópticas, y en nuestro caso las propiedades estructurales y electro-ópticas de las películas de SnS están determinadas por el tipo de sustrato. Otras investigaciones también mencionan la influencia del sustrato sobre las propiedades de las películas obtenidas y lo asocian con la naturaleza química de la superficie de los sustratos las cuales determinan la razón de crecimiento y la morfología [55], [59], [82]. Considerando los resultados de la Figura 4.4 y la Figura 4.5 para las películas de SnS depositadas a diferentes temperaturas con un pH de alrededor de 10.5 sobre sustratos ITO/PET y acetato respectivamente, se analizó la influencia del sustrato. Con este análisis, también se observa que el sustrato influye en el tamaño de cristal, de tal forma que para los sustratos de acetato el tamaño promedio de cristal es mayor que el obtenido sobre los sustratos de ITO/PET. En la Figura 4.6, se muestra el tamaño promedio de cristal calculado mediante la ecuación de Debye-Scherrer, para las películas de SnS depositadas sobre ITO/PET y Acetato. El tamaño promedio de cristal para las películas de acetato se encuentra alrededor de 11.4 nm, mientras que para las películas depositadas sobre ITO/PET se obtuvo alrededor de 4.7 nm.

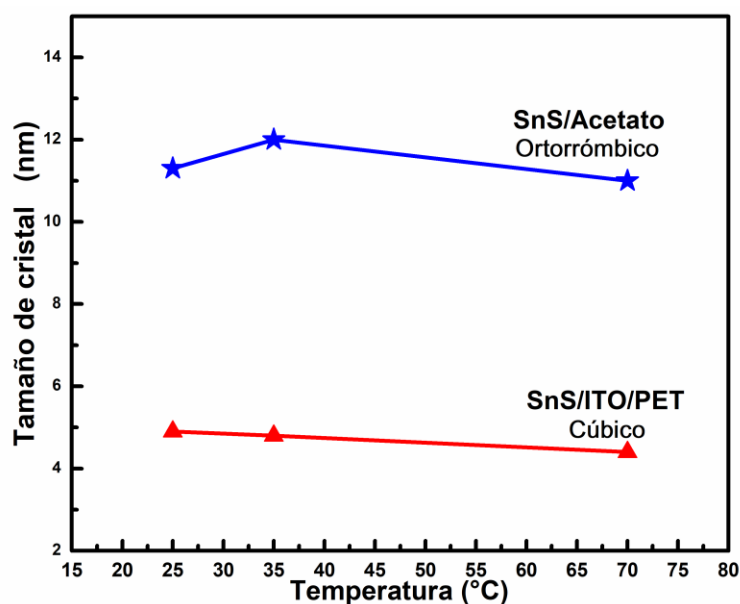


Figura 4.6. Tamaño de cristal calculado a partir de la fórmula de Debye-Scherrer para las películas de SnS sobre acetato e ITO/PET.

4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Las caracterizaciones de espectroscopia Raman permiten identificar los modos fonónicos característicos del SnS y confirmar la formación del material. En este trabajo se llevaron a cabo mediciones de espectroscopia Raman en muestras de SnS depositadas sobre sustratos de acetato y sustratos de ITO/PET a diferentes valores de pH. Considerando que el pH y el tipo de sustrato influyen fuertemente en la obtención de la estructura cristalina de las películas de SnS, los modos fonónicos para cada estructura se verán modificados.

En la Figura 4.7, se muestran los resultados Raman para películas de SnS depositadas sobre sustratos de acetato, las gráficas a), b), c), d) y e) corresponden a muestras depositadas a un pH de 8.24, 9.47, 10.10, 10.45 y 10.93 respectivamente. En la gráfica correspondiente al inciso a), se pueden observar modos fonónicos ubicados a 93, 111 y 208 cm^{-1} estos corresponden a la estructura cúbica de SnS obtenida a un pH de 8.24, sin embargo, el pico en 93 cm^{-1} se ha reportado para la estructura ortorrómbica de SnS [83]. En la gráfica b) se pueden apreciar dos picos uno alrededor de 93 cm^{-1} y el otro en 224 cm^{-1} éste último se asocia con la estructura cúbica [73]. Comparando estos modos fonónicos con los de las gráficas, c), d) y e) se puede observar que en estos casos no aparece el pico ubicado en 111 cm^{-1} característico de la estructura cúbica, ya que las muestras son principalmente amorfas u ortorrómbicas (de acuerdo con XRD), para el caso de las estructuras ortorrómbicas los modos fonónicos se ubican en 93, 160 y 230 cm^{-1} . La grafica correspondiente al inciso d) corresponde a una estructura de SnS ortorrómbica obtenida a un pH de 10.45. Algunos autores han reportado los modos vibracionales de películas de SnS, [73], [83], [84] obtenidas por diferentes técnicas principalmente sobre sustratos de vidrio, los resultados concuerdan con los obtenidos en este trabajo.

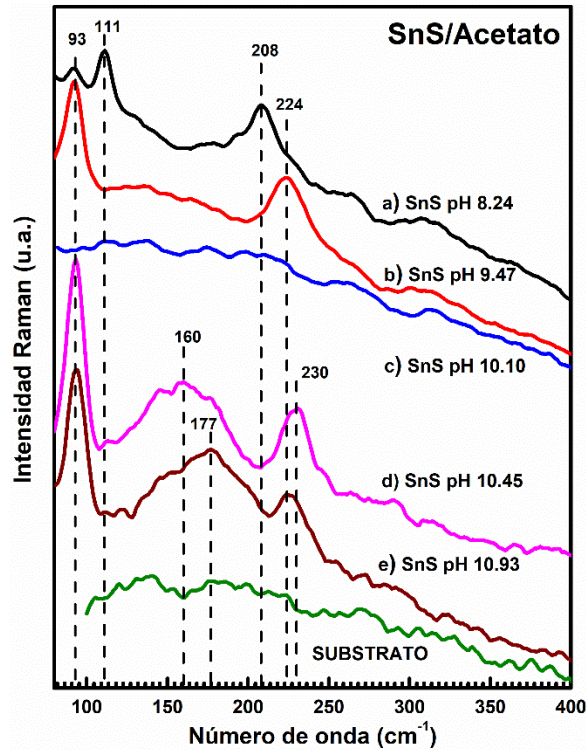


Figura 4.7. Espectros Raman para películas de SnS sobre substratos de acetato a diferentes valores de pH, a) 8.24, b) 9.47, c) 10.10 d) 10.45 y e) 10.93.

Se ha comentado y observado en los resultados de XRD que el sustrato influye en el depósito de películas de SnS, por lo que ahora se presentan los resultados de espectroscopía Raman para las películas de SnS depositadas sobre sustratos de ITO/PET. En la Figura 4.8 se muestran los resultados para películas obtenidas a valores de pH de 8.39, 9.47, 10.09, 10.50 y 11.08, que corresponden a las gráficas de los espectros a), b), c), d) y e) respectivamente. Se puede observar que en estas películas no se presentan los modos fonónicos como en el caso de SnS/Acetato, por lo que se puede corroborar que el sustrato influye fuertemente en la estructura del material. En todas las muestras de SnS/ITO/PET se aprecian los modos fonónicos del sustrato que corresponde a modos vibracionales de ITO [85], de tal forma que se dificulta observar todos los modos fonónicos correspondientes a la estructura cúbica de SnS, sin embargo, se observa el modo vibracional localizado a 224 cm^{-1} que corresponde al SnS cúbico.

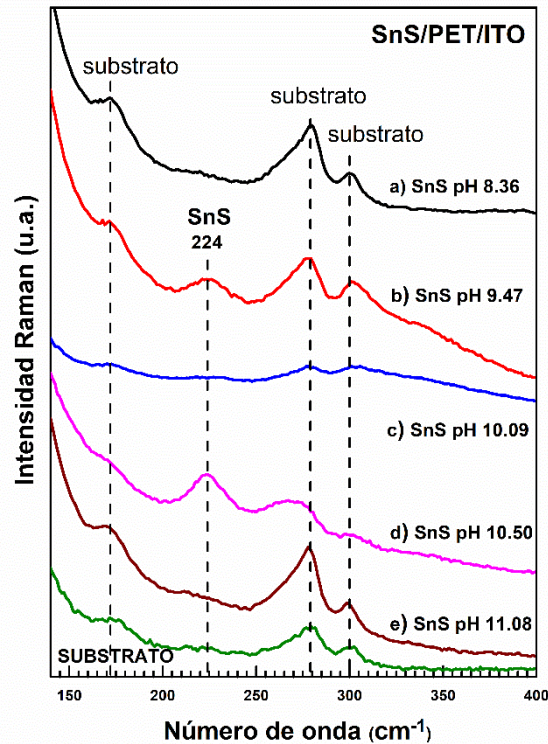


Figura 4.8. Espectros Raman para películas de SnS sobre substratos de ITO/PET a diferentes valores de pH, a) 8.39, b) 9.47, c) 10.09, d) 10.50 y e) 11.08.

En la Figura 4.9 se presenta un comparativo entre las películas de SnS/ITO/PET y SnS/Acetato. Considerando dos muestras depositadas bajo el mismo valor de pH de alrededor de 10.5, una sobre substrato de ITO/PET y la otra sobre Acetato, se puede apreciar que sobre un tipo de substrato los modos fonónicos son propios de la estructura cúbica mientras que en el otro son de la estructura ortorrómbica de SnS. Estos resultados muestran concordancia con los correspondientes a difracción de rayos X, donde también se observa que las películas de SnS sobre substratos de ITO/PET presentan estructura cristalina cúbica (Figura 4.4) y las películas depositadas sobre acetato presentan estructura ortorrómbica (Figura 4.5), de esta forma, se puede comprobar que se obtienen diferentes estructuras cristalinas de SnS bajo la influencia del substrato.

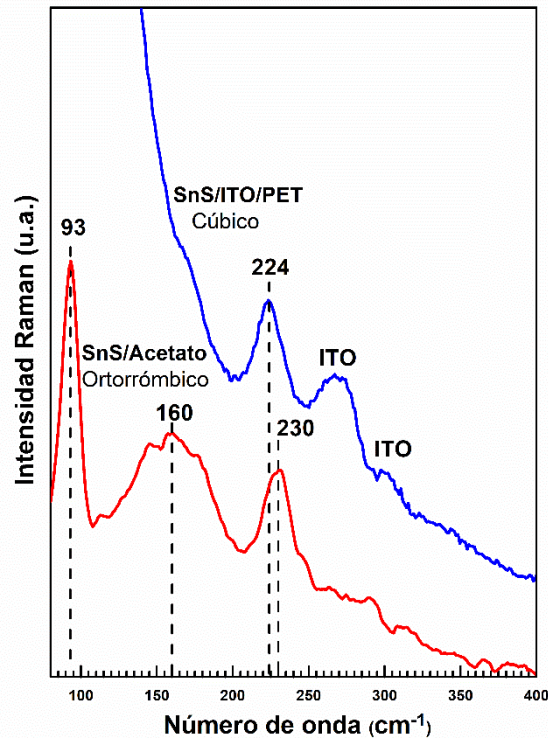


Figura 4.9. Espectros Raman para películas de SnS sobre sustratos de ITO/PET (cúbica) y sustratos de Acetato (ortorrómbica).

4.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE PELÍCULAS DE SnS SOBRE SUBSTRATOS FLEXIBLES

Una de las propiedades más importantes a analizar en materiales semiconductores son las propiedades ópticas, tales como, transmitancia, coeficiente de absorción y los valores de la brecha de energía prohibida. Las propiedades ópticas son influenciadas por la estructura cristalina, la morfología, etc., y en este estudio se analizaron las propiedades ópticas para películas de SnS sobre dos tipos de sustrato.

4.3.1 RESULTADOS DE PERFOLOMETRÍA PARA MUESTRAS DE SnS

Como parte de esta investigación se realizaron pruebas de perfilometría para observar el comportamiento de los espesores de las películas delgadas en función de las variaciones de pH. Los resultados se muestran en la Figura 4.10, donde es posible observar que al incrementar el valor de pH se decrementa el espesor de la película, esto debido al cambio en el producto de la solubilidad [73], puesto que la concentración de hidróxido de amonio

cambia produciendo complejos de estaño con grupos aminos $[\text{Sn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$ [58], disminuyendo la disponibilidad de iones libres de Sn^{2+} y S^{2-} , lo cual reduce la razón de depósito disminuyendo el espesor de la película.

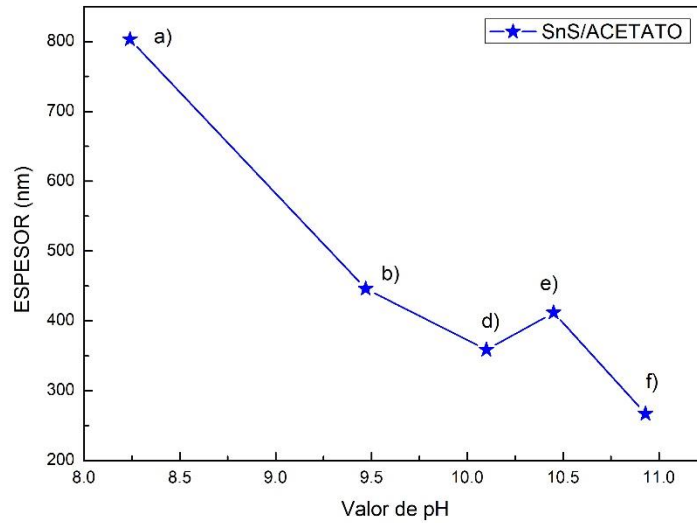


Figura 4.10. Gráfica de espesores en películas de SnS/acetato a diferentes valores de pH (a) 8.24, (b) 9.47, (c) 10.10, (d) 10.45 y (e) 10.93.

Por otro lado, los valores correspondientes a los espesores para las muestras depositadas sobre ITO/PET se muestran en la imagen 4.11 donde se muestra una tendencia contraria a las películas de SnS sobre acetato. Como la concentración de iones (NH_3^-) , afecta la disponibilidad de iones libres de Sn^{2+} , mas no la de iones de S^{2-} , como ya se mencionó, entonces los iones libres de azufre pueden ser adsorbidos por el substrato (quimisorción) debido a su naturaleza, mientras que por otro lado, los complejos de $[\text{Sn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]$ se descomponen para formar hidróxidos de estaño, los cuales interactúan en la superficie del substrato con los iones adsorbidos de azufre, promoviendo la formación de SnS. Este fenómeno tiene como efecto, el incremento del espesor en las películas de SnS.

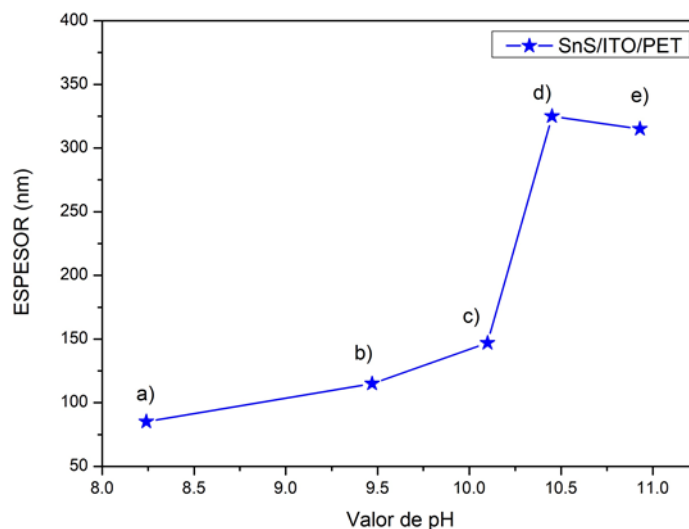


Figura 4.11. Gráfica de espesores para las películas de SnS/ITO/PET a diferentes valores de pH (a) 8.39, (b) 9.47, (c) 10.09, (d) 10.50 y (e) 11.08.

4.3.2 RESULTADOS DE TRANSMITANCIA EN LAS PELÍCULAS DE SnS.

En la Figura 4.12 se muestran los espectros de transmitancia para las películas de SnS/acetato en una región del ultravioleta, visible y cercano infrarrojo (UV-Vis-NIR), lo que corresponde a un intervalo de longitud de onda de 350 a 2000 nm. Las gráficas observadas en (a), (b), (c), (d) y (e) corresponden a las películas crecidas a un valor de pH de 8.24, 9.47, 10.10, 10.45 y 10.93 respectivamente. En todos los casos se puede apreciar que el porcentaje de transmitancia se encuentra por arriba del 50 %. La forma de las curvas de transmitancia varía con respecto al valor de pH, de tal forma que para las películas obtenida a un pH de 8.24 (a) y un pH de 10.93 (b) la dependencia de la transmitancia con respecto a la longitud de onda presenta un comportamiento casi lineal. Para las películas obtenidas a un pH de 9.47 (b), 10.10 (c) y 10.45 (d) la forma de la gráfica de transmitancia es muy parecido entre sí y en ellas se define un borde en el que disminuye la transmitancia. Para la película de pH 9.47 y 10.10, el borde se encuentra alrededor de una longitud de onda de 850 nm mientras que para la película obtenida a pH de 10.45 el borde se encuentra alrededor de una longitud de onda de 900 nm. Las variaciones en la transmitancia

corresponden con las variaciones estructurales de las películas de SnS [73], además concuerdan con los resultados presentados en la literatura [82], [84] y [86] y por último están en el intervalo de 700 nm a 1000 aproximadamente, correspondiendo con los valores de 1.3 a 2 eV de las brechas de energía prohibida encontradas para estas películas.

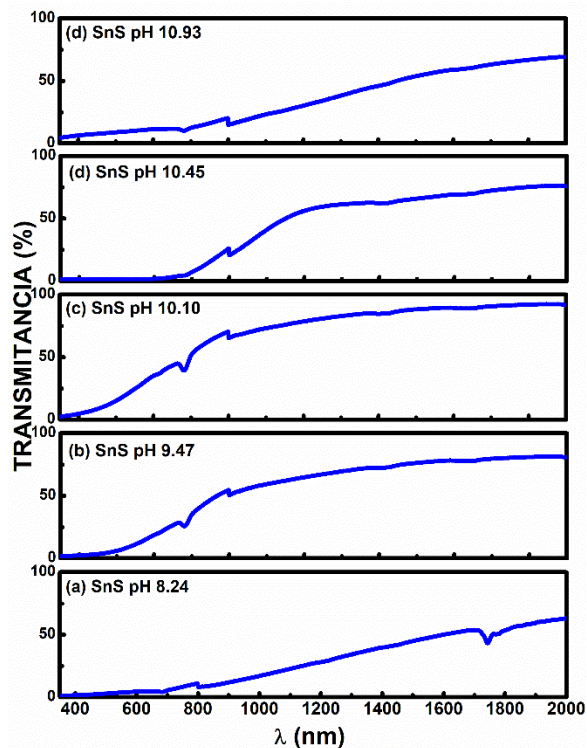


Figura 4.12. Espectros de transmitancia en películas de SnS/acetato a diferentes valores de pH (a) 8.24, (b) 9.47, (c) 10.10, (d) 10.45 y (e) 10.93.

La absorbancia de un material se puede obtener a partir de la transmitancia (ecuación 2.6), sin embargo, para calcular el ancho de banda prohibida es necesario conocer el coeficiente de absorción (ecuación 2.21). El coeficiente de absorción para las películas de SnS/acetato variando los valores de pH se muestran en la Figura 4.11, donde se puede observar la diferencia en el borde de absorción para las muestras de SnS que presentan una estructura cúbica (pH 8.24) y ortorrómbica (pH 10.45). Los valores del coeficiente de absorción se encuentran alrededor de 10^4 cm^{-1} que corresponde al valor reportado para películas de SnS [2], [9], [15].

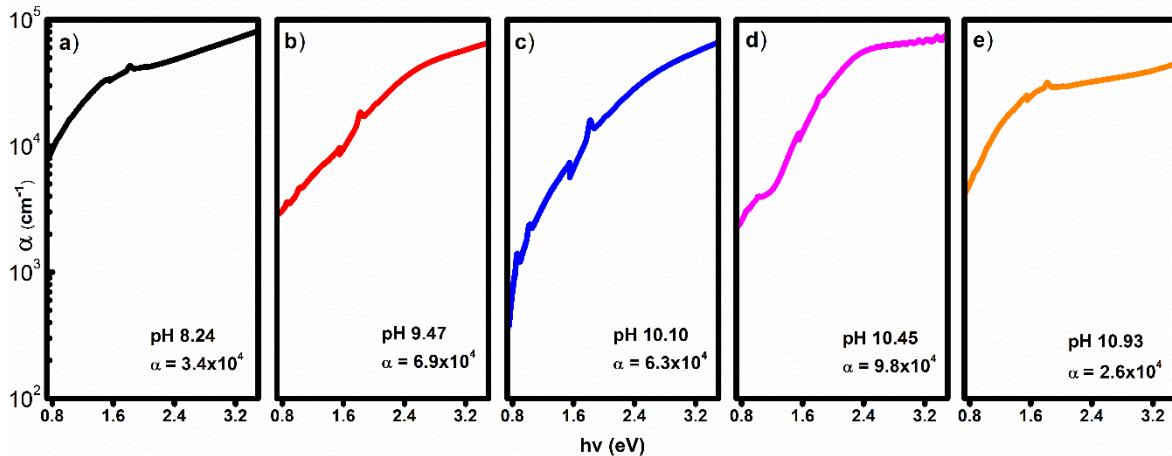


Figura 4.13. Coeficiente de absorción para películas de SnS/acetato a diferentes valores de pH con estructura cubica a), amorfa b), c) y ortorrómbica d), e).

Para encontrar los valores de energía prohibida se realizaron las gráficas mostradas en la Figura 4.14 utilizando el coeficiente de absorción y la expresión de Tauc (ecuación 2.22). Considerando que el SnS tiene una banda prohibida directa se determinaron los valores de 1.74, 1.99, 2.04, 1.81, 1.30 eV para las películas de SnS sobre acetato para pH de 8.24, 9.47, 10.10, 10.45 y 10.93 respectivamente. La banda prohibida directa se obtiene multiplicando las curvas del coeficiente de absorción por energía al cuadrado versus energía para determinar el ancho de la banda prohibida. Los valores encontrados son relativamente altos comparados con respecto a los reportados para la estructura típica del SnS ortorrómbico, sin embargo, ya se han reportado valores similares [21], [83], [86] y [87].

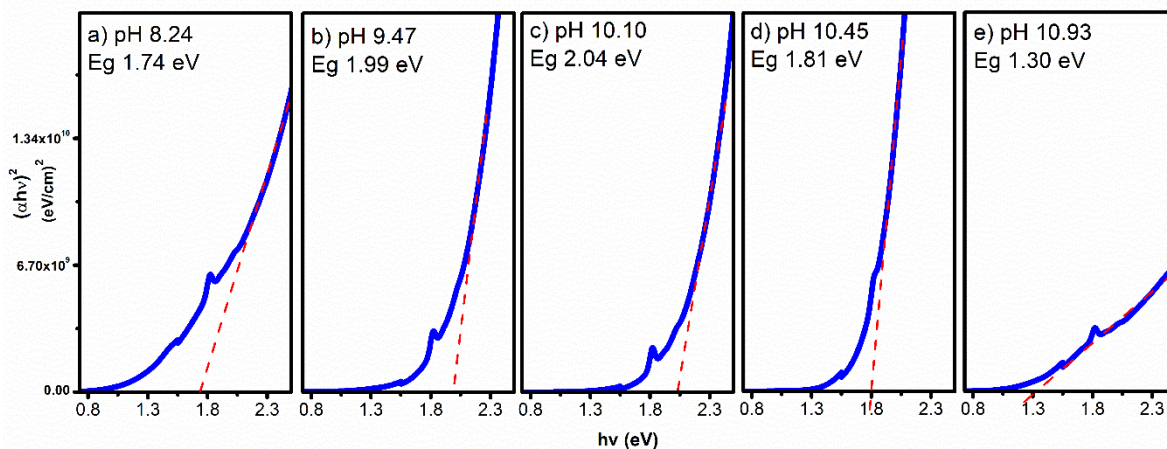


Figura 4.14. Gráfica de $(\alpha hv)^2$ versus energía de las películas de SnS/acetato a diferentes valores de pH.

Debido a que se están presentando resultados para comparar las propiedades ópticas de SnS sobre dos tipos de sustrato, acetato e ITO/PET se muestran los resultados de transmitancia de SnS/ITO/PET a diferentes valores de pH. En la Figura 4.15 se observa que el porcentaje de transmitancia disminuye desde alrededor de 90 % hasta alrededor de 50 % para la película de SnS/ITO/PET obtenida a un pH de 8.39 (a) y pH de 11.08 (e). Las muestras corresponden a películas obtenidas con diferentes valores de pH (a) 8.39, (b) 9.47, (c) 10.09, (d) 10.50 y (e) 10.08, la mayor parte de las muestras presentan un borde de decaimiento entre 700 y 800 nm, esto concuerda con lo reportado por otros autores [2], [8], [73], mientras que, la película crecida a pH de 8.39 muestra un borde de decaimiento próximo a 400 nm.

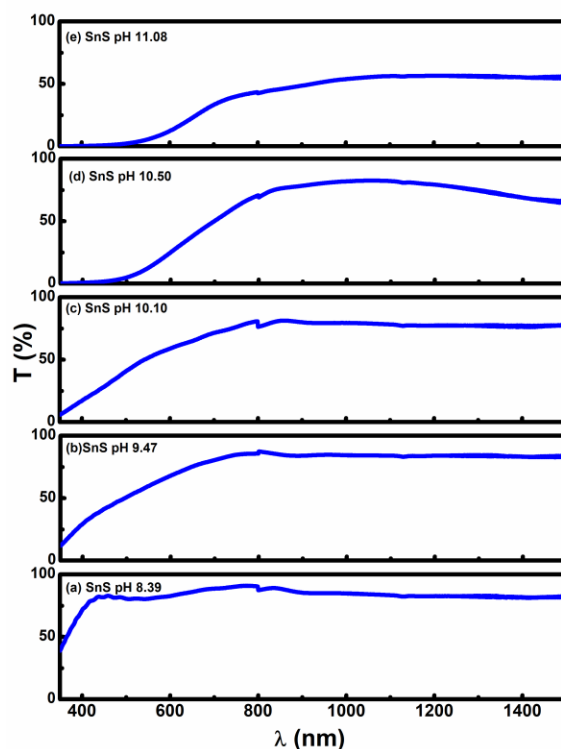


Figura 4.15. Espectros de transmitancia en películas de SnS/ITO/PET a diferentes valores de pH (a) 8.39, (b) 9.47, (c) 10.09, (d) 10.50 y (e) 11.08.

Como en el caso de las películas de SnS sobre acetato, también se calculará el coeficiente de absorción para las películas de SnS/ITO/PET. En la Figura 4.16 se muestra el coeficiente

de absorción para las muestras a diferentes valores de pH, el coeficiente de absorción se encuentra por arriba de 10^4 cm^{-1} para este caso se tienen películas con estructura cúbica como se mostró en los resultados de XRD.

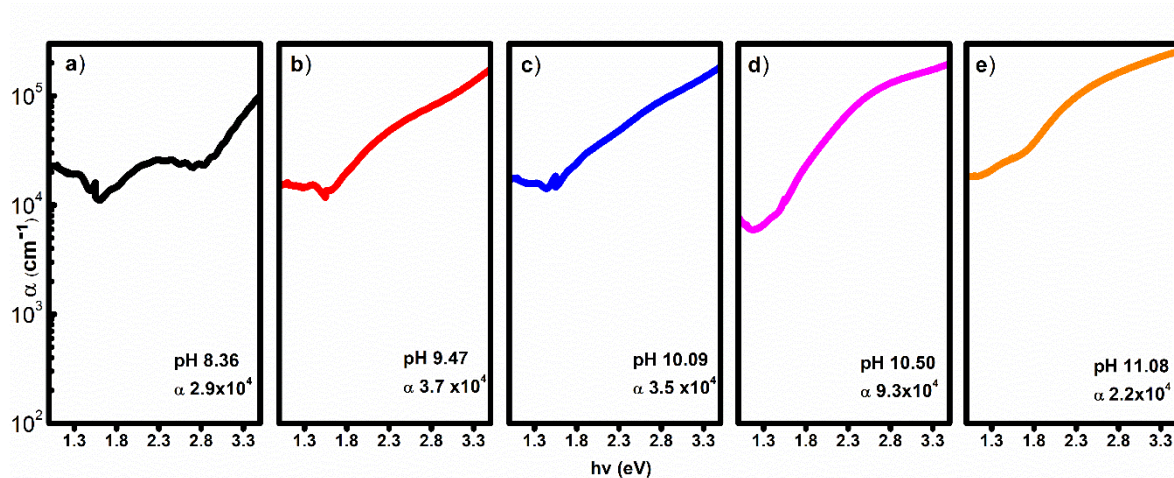


Figura 4.16. Coeficiente de absorción para películas de SnS/ITO/PET a diferentes valores de pH con estructura cúbica.

En la Figura 4.17 se muestran las curvas de la raíz cuadrada del coeficiente de absorción por energía versus energía para determinar el ancho de la banda prohibida. En este caso, a diferencia de lo que ocurre con las muestras crecidas sobre acetato, se calcularon las brechas de energía prohibida con transiciones indirectas, ya que estos valores son cercanos a los reportados en la literatura y son consistentes con los de la estructura cúbica que se formó en dichas películas.

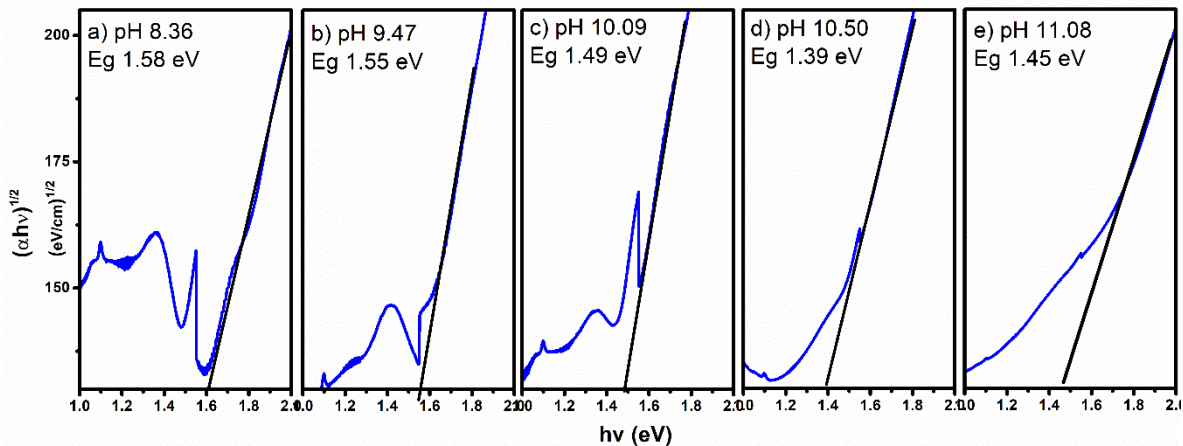


Figura 4.17. Brecha prohibida para películas de SnS/ITO/PET a diferentes valores de pH.

4.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y COMPOSICIONAL DE PELÍCULAS DE SnS

La morfología de las películas de SnS se ve modificada a diferentes valores de pH sobre sustratos de acetato y sobre sustratos de ITO/PET. En la Figura 4.18 se muestra la morfología de las películas depositadas sobre acetato a valores de pH de a) 8.24, b) 9.47, c) 10.10, d) 10.45 y e) 10.93, para la imagen en f) se muestra la comparación de la morfología correspondiente a la estructura cúbica y ortorrómbica. La morfología cambia de granos cuasi-esféricos (a) hasta hojuelas bien definidas (d), la morfología tipo hojuelas es característica del SnS pero al superar el valor de pH de 10.45, la morfología presenta una mezcla entre granos cuasi-esféricos y hojuelas (e), lo que indicaría que la morfología de hojuelas se transforma. Por último, se realiza una comparación (imagen f) de las películas a pH de 8.24 y 10.45 donde se observa el cambio en morfología, tamaño y homogeneidad. Aquí se puede observar que los granos de gran tamaño (alrededor de 500 nm) están formados por otros de menor tamaño (aproximadamente 50 nm).

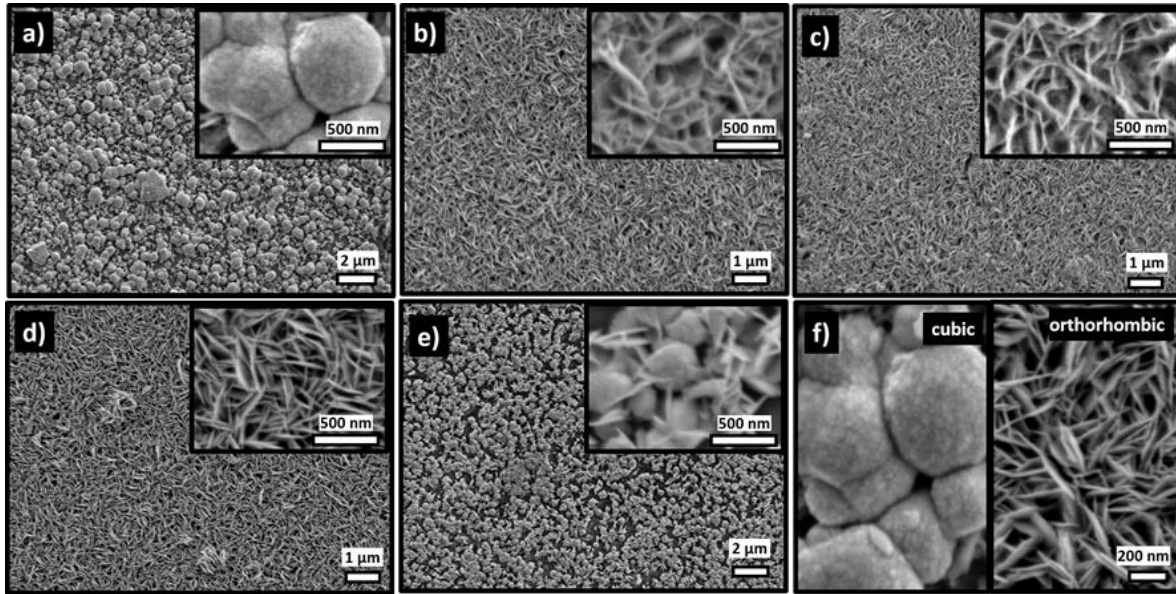


Figura 4.18. Imágenes de SEM de las muestras de SnS/acetato a diferentes valores de pH a) 8.24, b) 9.47, c) 10.10, d) 10.45, e) 10.93 y f) comparación morfológica para la estructura cúbica y ortorrómbica.

En la Figura 4.19, se presentan las imágenes realizadas por microscopía SEM de las muestras crecidas de SnS sobre substratos de ITO/PET conforme se varían los valores de pH se logra apreciar un cambio en la morfología. Como en el caso de las películas sobre acetato, se puede observar una morfología cuasi-esférica para valores de pH alrededor de 8.39 y al incrementarse el valor del pH se muestra la morfología tipo hojuelas característica del SnS. Además, por arriba del pH de 10.45 nuevamente la morfología regrese a los granos esféricos. Esto demuestra que el factor que determina la morfología será el valor del pH sin importar el substrato o la estructura cristalina. La diferencia en morfología para películas a pH de 8.39 y 10.50 se muestra en la imagen del inciso f).

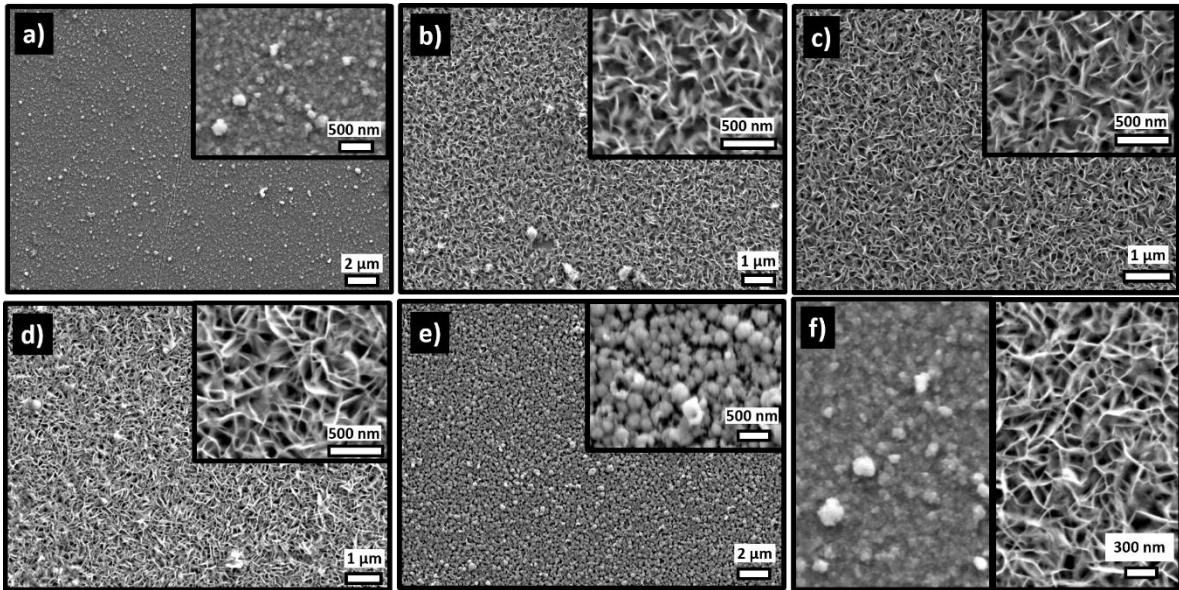
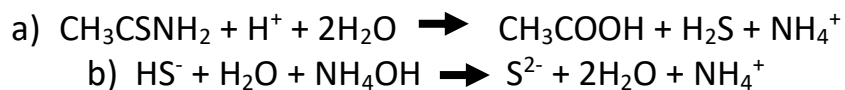


Figura 4.19. Imágenes de SEM de las muestras de SnS/ITO/PET a diferentes valores de pH a) 8.39, b) 9.47, c) 10.09, d) 10.50, e) 11.08 y f) comparación del cambio en la morfología pH bajo y alto.

La variación del pH también influye en la composición de las películas de SnS para los dos tipos de sustrato, esto se debe a que el hidróxido de amonio que se utiliza para ajustar el pH controla la cantidad de iones de azufre que reaccionan con los iones de estaño. Esto puede observarse a partir de las ecuaciones para la reacción de hidrólisis de la tioacetamida (TAA), donde como último paso en la síntesis se agrega la misma junto al hidróxido de amonio como sigue:



A partir de la reacción b) donde se agrega el hidróxido de amonio, se incrementa la concentración de iones aminos disminuyendo la concentración de sulfuro de hidrógeno

dando lugar a la liberación de iones de azufre. Por lo tanto, a mayor concentración de hidróxido de amonio se generarán mayor cantidad de iones libre de azufre.

Utilizando la técnica de energía dispersiva de rayos X se obtuvieron los porcentajes atómicos de estaño y azufre para las películas de SnS/Acetato a diferentes valores de pH como se muestra en la Tabla 4.1. Con el incremento del valor del pH desde 8.24 hasta 10.93, el porcentaje atómico de azufre se incrementa de 13.56 hasta 54.38 respectivamente, de tal forma que para un pH de 10.45 se logra obtener SnS muy cercano a la estequiometría.

TABLA 4.1. Porcentaje atómico de estaño y azufre para diferentes valores de pH para películas de SnS/Acetato

RESULTADOS DE EDS			
MUESTRA SnS	S % ATÓMICO	Sn % ATÓMICO	RAZÓN % Sn/S
8.24	13.56	86.44	6.37
9.47	40.72	59.28	1.46
10.10	42.07	57.93	1.38
10.45	47.52	52.48	1.10
10.93	54.38	45.62	0.84

La variación del porcentaje atómico de azufre para las películas de SnS/ITO/PET presenta un comportamiento similar al de las muestras de SnS/Acetato en el sentido de que al incrementar el valor del pH también se incrementa el porcentaje atómico de azufre. En la Tabla 4.2 se pueden apreciar los valores de los porcentajes atómicos de azufre y estaño de las muestras de SnS sobre substratos de ITO/PET donde los valores de pH que dan valores cercanos a la estequiometría son pH de 10.5 y 11.08.

TABLA 4.2. Porcentaje atómico de estaño y azufre para diferentes valores de pH para películas de SnS/ITO/PET

RESULTADOS DE EDS			
MUESTRA	S %	Sn %	RAZÓN % Sn/S
SnS	ATÓMICO	ATÓMICO	
8.36	21.26	78.74	3.70
9.47	39.97	60.03	1.50
10.09	43.32	56.68	1.31
10.5	48.10	51.90	1.08
11.08	49.14	50.86	1.04

CONCLUSIONES

Las conclusiones a las que se llegaron después de haber realizado el depósito de películas de SnS sobre dos tipos de sustrato flexibles, Acetato e ITO/PET se describen a continuación.

- ✓ Los resultados de las caracterizaciones ópticas, XRD, Raman y EDS mostraron la presencia del SnS en todos los sustratos (ACETAO e ITO/PET). Por lo tanto, se logró el depósito de SnS sobre los sustratos plásticos flexibles
- ✓ En XRD se observó un cambio estructural en el material depositado en acetato, conforme se cambió el pH, ya que se observaron estructuras cúbicas (a pH de 8.24), amorfas (a pH de 9.47 y 10.10) y ortorrómbicas (a pH de 10.45 y 10.93), esto debido al cambio en el mecanismo de nucleación y crecimiento del material. De acuerdo a las reacciones propuestas se considera que existe un cambio de mecanismo de nucleación, pasando de mecanismo de ion por ion a uno de formación de hidróxidos
- ✓ Se observó un del cambio en la razón atómica Sn/S, que se atribuye al cambio en la concentración de grupos OH⁻ en la película depositada en acetato, desde 6.37 para la muestra crecida a pH 8.24 a 0.84 para la muestra crecida a un valor de pH de 10.93, siendo el mejor valor 1.10 para la película crecida a un valor de pH de 10.45. Por otro lado, en las películas depositadas sobre sustratos de ITO/PET, la razón Sn/S pasa de 3.70, para la muestra crecida a un valor de pH de 8.36, a 1.04 para la muestra crecida a un valor de pH de 1.04 siendo este último el mejor valor.
- ✓ Se considera que el sustrato influye fuertemente para la formación de la estructura cúbica. Esto, debido a que el ITO del sustrato interacciona fuertemente con los iones libres de azufre, generando centros de nucleación asociados a este. Para el caso del sustrato de acetato, la interacción se da por fuerzas de Van der Waals, mientras que para el caso del sustrato de ITO/PET se considera que existe quimisorción, así como enlaces entre el azufre de la solución con el ITO del sustrato forzando a seguir una estructura única.
- ✓ Las curvas de transmitancia mostradas para las películas de SnS sobre sustratos de acetato muestran variaciones en intensidad que van de acuerdo al espesor para cada una de ellas, aumentando conforme disminuye el espesor de las películas. Por otro lado, para las películas de SnS depositadas sobre sustratos de ITO/PET

muestran una disminución de intensidad que va de acuerdo con el incremento del espesor de las muestras. Las películas consideradas amorfas en la serie depositada sobre sustrato de acetato (crecidas a un valor de pH de 9.47 y 10.10), muestran una forma similar a la obtenida a un pH de 10.45 (ortorrómbica), esto sucede debido a que, aunque no muestra difracción en rayos x, pueden contener material cristalizado en diferentes direcciones que impiden que se cumpla la ley de Bragg.

- ✓ Las caracterizaciones mediante SEM muestran, así mismo, una evolución morfológica influenciada por el cambio en el valor de pH. Las morfologías mostradas para las películas de SnS depositadas sobre sustratos de acetato a un valor de pH de 8.24 muestran una forma granular mientras que para las muestras depositadas a un valor de pH de 10.45 muestran una forma tipo hojuela.

- ✓ Las muestras de mayor calidad estructural, óptica y razón atómica fue la crecida sobre acetato a 70 °C, con 2 hrs de tiempo de crecimiento y pH de 10.45, mientras que las crecidas en SnS/ITO/PET es la de 35 °C a 8 horas y pH de 10.50.

- ✓ Las variaciones de pH en el presente estudio inducen cambios estructurales, morfológicos y ópticos, corroborados por las caracterizaciones de XRD, espectroscopía Raman, espectroscopía UV-Vis-Nir, SEM y EDS. El cambio en el pH produce un cambio en el producto de solubilidad, así como en los mecanismos de depósito, incrementando la disponibilidad de iones libres de azufre y la formación de complejos TEA-estaño o la formación de hidróxidos de estaño que modifican tanto la estequiometría como la morfología de las películas, lo cual es corroborado por SEM y EDS.

- ✓ El sustrato influye en la cristalización de las películas, cúbica y ortorrómbica para las películas obtenidas sobre acetato, así como cúbicas solamente, para las películas depositadas sobre ITO/PET. Esto, posiblemente a la quimisorción de los centros de nucleación, debido a la naturaleza del sustrato, así como su interacción fisicoquímica con el sustrato, formando interacciones de Van der Waals con el sustrato de acetato o enlaces entre el azufre e ITO del PET.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. E. Banai, M. W. Horn, and J. R. S. Brownson, "A review of tin (II) monosulfide and its potential as a photovoltaic absorber," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 150, pp. 112–129, 2016.
- [2] L. Anderson, F. Di Girolamo, M. Barra, A. Cassinese, and M. V. Jacob, "Optical properties of thermally evaporated SnS thin films," *Phys. Procedia*, vol. 14, pp. 29–33, 2011.
- [3] N. Koteeswara Reddy, M. Devika, and E. S. R. Gopal, "Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 40, no. 6, pp. 359–398, 2015.
- [4] M. Devika, N. K. Reddy, M. Prashantha, K. Ramesh, S. V. Reddy, Y. B. Hahn, and K. R. Gunasekhar, "The physical properties of SnS films grown on lattice-matched and amorphous substrates," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 207, no. 8, pp. 1864–1869, 2010.
- [5] V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R. E. Brandt, J. R. Poindexter, Y. S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H. H. Park, R. G. Gordon, and T. Buonassisi, "3.88% Efficient Tin Sulfide Solar Cells Using Congruent Thermal Evaporation," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 44, pp. 7488–7492, 2014.
- [6] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, and S. Das, "Fabrication of vacuum-evaporated SnS/CdS heterojunction for PV applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 92, no. 9, pp. 1099–1104, 2008.
- [7] M. I. Mendivil Palma, G. G. Guillen, S. Shaji, B. Krishnan, and D. Avellaneda Avellaneda, "Tin sulfide nanoparticles by pulsed laser ablation in liquid," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 7, pp. 6859–6871, 2016.
- [8] T. S. Reddy and M. C. S. Kumar, "Co-evaporated SnS thin films for visible light photodetector applications," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 98, pp. 95680–95692, 2016.
- [9] J. B. Johnson, H. Jones, B. S. Latham, J. D. Parker, R. D. Engelken, and C. Barber, "Optimization of photoconductivity in vacuum-evaporated tin sulfide thin films," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 6, pp. 501–507, 1999.

- [10] S. Gedi, V. Reddy, M. Reddy, S. Alhammadi, and D. Moon, "Effect of Thioacetamide Concentration on the Preparation of Single-Phase SnS and SnS₂ Thin Films for Optoelectronic Applications," 2019.
- [11] M. Khadraoui, N. Benramdane, C. Mathieu, A. Bouzidi, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, and R. Desfeux, "Optical and electrical properties of SnS₂ thin films grown by spray pyrolysis," *Solid State Commun.*, vol. 150, no. 5–6, pp. 297–300, 2010.
- [12] Z. Jia, Q. Chen, J. Chen, T. Wang, Z. Li, and X. Dou, "The photovoltaic properties of novel narrow band gap Cu₂SnS₃ films prepared by a spray pyrolysis method," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 37, pp. 28885–28891, 2015.
- [13] J. Li, G. Chen, C. Xue, X. Jin, W. Liu, and C. Zhu, "Cu₂ZnSnS_{4-x}Se_x solar cells fabricated with precursor stacked layer ZnS/Cu/SnS by a CBD method," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 137, pp. 131–137, 2015.
- [14] I. Y. Ahmet, M. Guc, Y. Sánchez, M. Neuschitzer, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, and A. L. Johnson, "Evaluation of AA-CVD deposited phase pure polymorphs of SnS for thin films solar cells," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 26, pp. 14899–14909, 2019.
- [15] J. L. Johnson, K. Hartman, D. Recht, M. J. Aziz, M. A. Scarpulla, M. I. Bertoni, and T. Buonassisi, "SnS thin-films by RF sputtering at room temperature," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7421–7424, 2011.
- [16] T. H. Sajeesh, A. S. Cherian, C. S. Kartha, and K. P. Vijayakumar, "Engineering structural and opto-electronic properties of SnS films deposited using chemical spray pyrolysis technique by controlling pH of the precursor solution," *Energy Procedia*, vol. 15, no. 2011, pp. 325–332, 2012.
- [17] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, and S. Das, "Fabrication and optical properties of SnS thin films by SILAR method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 20, pp. 6436–6440, 2008.
- [18] B. G. Jeyaprakash, A. Amalarani, K. Kesavan, and S. Mohan, "Characterization of microwave assisted chemically deposited SnS thin films," *Chalcogenide Lett.*, vol. 6, no. 9, pp. 455–461, 2009.
- [19] M. M. Oropeza-Saucedo, R. Romano-Trujillo, E. Rosendo, N. R. Silva-González, A. Coyopol, J. M. Gracia-Jiménez, T. Díaz-Becerril, R. Galeazzi,

- F. G. Nieto-Caballero, G. García, and C. Morales, "Influence of pH values on tin sulfide films deposited on copper substrates by CBD," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 17, pp. 16439–16445, 2019.
- [20] C. Gao and H. Shen, "Influence of the deposition parameters on the properties of orthorhombic SnS films by chemical bath deposition," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 9, pp. 3523–3527, 2012.
- [21] A. R. Garcia-Angelmo, R. Romano-Trujillo, J. Campos-Álvarez, O. Gomez-Daza, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, "Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 212, no. 10, pp. 2332–2340, 2015.
- [22] E. Turan, M. Kul, A. S. Aybek, and M. Zor, "Structural and optical properties of SnS semiconductor films produced by chemical bath deposition," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 24, 2009.
- [23] M. S. Mahdi, K. Ibrahim, A. Hmood, N. M. Ahmed, S. A. Azzez, and F. I. Mustafa, "A highly sensitive flexible SnS thin film photodetector in the ultraviolet to near infrared prepared by chemical bath deposition," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 116, pp. 114980–114988, 2016.
- [24] B. Cao, W. Cai, Y. Li, F. Sun, and L. Zhang, "Ultraviolet-light-emitting ZnO nanosheets prepared by a chemical bath deposition method," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 9, pp. 1734–1738, 2005.
- [25] H. Khallaf, I. O. Oladeji, and L. Chow, "Optimization of chemical bath deposited CdS thin films using nitrilotriacetic acid as a complexing agent," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 18, pp. 5967–5973, 2008.
- [26] L. T. Yarce, E. R. Andres, R. R. Trujillo, C. M. Ruiz, T. D. Becerril, R. S. Gonzalez, R. G. Isasmendi, A. C. Solis, and G. G. Salgado, "The Morphological Changes of SnS Thin Films Deposited on Stainless-Steel Substrates at Low Temperatures," *Eur. J. Eng. Res. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–4, 2019.
- [27] C. Sammon, J. Yarwood, and N. Everall, "FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 67, no. 1, pp. 149–158, 2000.
- [28] G. J. Pratt and M. J. A. Smith, "Dielectric relaxation spectroscopy of poly(ethylene terephthalate)," *Polym. Int.*, vol. 51, no. 1, pp. 21–26,

2002.

- [29] Y. Liu, L. Li, N. Pan, Y. Wang, X. Ren, Z. Xie, G. Buschle-Diller, and T. S. Huang, "Antibacterial cellulose acetate films incorporated with N-halamine-modified nano-crystalline cellulose particles," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 28, no. 4, pp. 463–469, 2017.
- [30] J. Gutierrez, S. Carrasco-Hernandez, H. S. Barud, R. L. Oliveira, R. A. Carvalho, A. C. Amaral, and A. Tercjak, "Transparent nanostructured cellulose acetate films based on the self assembly of PEO-b-PPO-b-PEO block copolymer," *Carbohydr. Polym.*, vol. 165, pp. 437–443, 2017.
- [31] T. Jia-sun, O. Madden, M. Coughlin, A. Maiorana, J. Watson, N. C. Little, R. J. Speakman, J. Tsang, O. Madden, M. Coughlin, A. Maiorana, and J. Watson, "Degradation of 'Lumarith' Cellulose Acetate," vol. 54, no. 2, pp. 90–105, 2017.
- [32] S. L. Fávaro, A. F. Rubira, E. C. Muniz, and E. Radovanovic, "Surface modification of HDPE, PP, and PET films with KMnO₄/HCl solutions," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 92, no. 7, pp. 1219–1226, 2007.
- [33] B. Zhao, Z. He, X. Cheng, D. Qin, M. Yun, M. Wang, X. Huang, J. Wu, H. Wu, and Y. Cao, "Flexible polymer solar cells with power conversion efficiency of 8.7%," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 26, pp. 5077–5082, 2014.
- [34] S. K. Hau, H. L. Yip, N. S. Baek, J. Zou, K. O'Malley, and A. K. Y. Jen, "Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 25, pp. 2006–2009, 2008.
- [35] Z. Mutlu, W. Ryan J., D. Wickramaratne, S. Shahrezaei, C. Liu, S. Temiz, A. Patalano, M. Ozkan, R. K. Lake, K. A. Mkhoyan, and C. S. Ozkan, "Phase Engineering of 2D Tin Sulfides," *Small*, vol. 12, no. 22, pp. 2998–3004, 2016.
- [36] E. Guneri, F. Gode, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, and C. Gumus, "Properties of p-type sns thin films prepared by chemical bath deposition," *Chalcogenide Lett.*, vol. 7, no. 12, pp. 685–694, 2010.
- [37] L. A. Burton and A. Walsh, "Phase stability of the earth-abundant tin sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 45, pp.

24262–24267, 2012.

- [38] J. M. Skelton, L. A. Burton, A. J. Jackson, F. Oba, S. C. Parker, and A. Walsh, “Lattice dynamics of the tin sulphides SnS₂, SnS and Sn₂S₃: Vibrational spectra and thermal transport,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 19, pp. 12452–12465, 2017.
- [39] A. Burgos, F. Cataño, B. Marí, R. Schrebler, and H. Gómez, “Pulsed Electrodeposition of Tin Sulfide Thin Films from Dimethyl Sulfoxide Solutions,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 9, pp. D562–D567, 2016.
- [40] K. N. Chopra and A. K. Maini, “THIN FILMS AND THEIR APPLICATIONS IN MILITARY AND CIVIL SECTORS DRDO Monographs / Special Publications Series,” p. 107, 2010.
- [41] K. Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Edition*. 2002.
- [42] S. J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, vol. 53, no. 9. 2013.
- [43] V. Stevanović, K. Hartman, R. Jaramillo, S. Ramanathan, T. Buonassisi, and P. Graf, “Variations of ionization potential and electron affinity as a function of surface orientation: The case of orthorhombic SnS,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 21, 2014.
- [44] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography*, vol. 46, no. 1. 2016.
- [45] M. Fox, “Optical Properties of Solids - Mark Fox.pdf.” p. 317, 2001.
- [46] T. Owen, “Principles and Applications of Timing Spectroscopy,” *Hewlett-Packard*, p. 24, 1996.
- [47] D. K. Schroder, *SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION*. .
- [48] J. I. Pankove, “Optical Processes In Semiconductors.” .
- [49] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy*. 2019.
- [50] L. S. Price, I. P. Parkin, A. M. E. Hardy, R. J. H. Clark, T. G. Hibbert, and K. C. Molloy, “Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on Glass,” *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 7, pp. 1792–1799, 1999.

- [51] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2017.
- [52] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy*. 2018.
- [53] B. A. E. B. A. Ezekoye, P. O. O. P.O. Ofor, V. A. E. V. A. Ezekoye, and F. I. E. F. I. Ezema, "Chemical Bath Deposition Technique of Thin Films: A Review," *Int. J. Sci. Res.*, vol. 2, no. 8, pp. 452–456, 2012.
- [54] C. Gao, H. Shen, L. Sun, and Z. Shen, "Chemical bath deposition of SnS films with different crystal structures," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 9, pp. 1413–1415, 2011.
- [55] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. 2013.
- [56] N. A. Shah, Z. Rabeel, M. Abbas, and W. A. Syed, "Effects of CdCl₂ Treatment on Physical Properties of CdTe/CdS Thin Film Solar Cell," *Mod. Technol. Creat. Thin-film Syst. Coatings*, no. March, 2017.
- [57] M. Gmbh, "pH Theory Guide A Guide to pH Measurement Theory and Practice of pH Applications Industry Environment," p. 102, 2016.
- [58] M. S. Mahdi, A. Hmood, K. Ibrahim, N. M. Ahmed, and M. Bououdina, "Dependence of pH on phase stability, optical and photoelectrical properties of SnS thin films," *Superlattices Microstruct.*, vol. 128, no. January, pp. 170–176, 2019.
- [59] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*. 2002.
- [60] R. Chang and W. College, *Química*, vol. 120, no. 10. 2016.
- [61] S. Xu, K. Kan, Y. Yang, C. Jiang, J. Gao, L. Jing, P. Shen, L. Li, and K. Shi, "Enhanced NH₃ gas sensing performance based on electrospun alkaline-earth metals composited SnO₂ nanofibers," *J. Alloys Compd.*, vol. 618, pp. 240–247, 2015.
- [62] Z. Li, L. Peng, Y. Fang, Z. Chen, D. Pan, and M. Wu, "Synthesis of colloidal SnSe quantum dots by electron beam irradiation," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 12, pp. 1333–1336, 2011.
- [63] Z. L. Hadi, M. S. Essa, and B. T. Chiad, "Ternary Cu₂SnS₃ Thin Films Deposited by Fully Controlled System of Spray Pyrolysis," *J. Phys. Conf.*

Ser., vol. 1234, no. 1, pp. 0–8, 2019.

- [64] A. Wangperawong, J. S. King, S. M. Herron, B. P. Tran, K. Pangan-Okimoto, and S. F. Bent, “Aqueous bath process for deposition of Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic absorbers,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 8, pp. 2488–2492, 2011.
- [65] A. Méndez-López, A. Morales-Acevedo, Y. de Jesús Acosta-Silva, H. Katagiri, Y. Matsumoto, O. Zelaya-Angel, and M. Ortega-López, “Study of the synthesis of self-assembled tin disulfide nanoparticles prepared by a low-cost process,” *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, vol. 12, no. 6, pp. 564–567, 2015.
- [66] M. Khadraoui, N. Benramdane, C. Mathieu, A. Bouzidi, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, and R. Desfeux, “Optical and electrical properties of Sn₂S₃ thin films grown by spray pyrolysis,” *Solid State Commun.*, vol. 150, no. 5–6, pp. 297–300, 2010.
- [67] A. Supee, Y. Tanaka, and M. Ichimura, “Effects of complexing Agents on three Steps pulse Electrodeposited SnS thin films,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 38, no. C, pp. 290–297, 2015.
- [68] K. Deepa, K. C. Preetha, K. V. Murali, A. C. Dhanya, A. J. Ragina, and T. L. Remadevi, “The effect of various complexing agents on the morphology and optoelectronic properties of chemically deposited ZnS Thin films: A comparative study,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 125, no. 19, pp. 5727–5732, 2014.
- [69] H. S. Min, “Role of Complexing Agent in Chemical Bath Deposition of Thin Films: A Review,” *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, no. June, pp. 625–629, 2015.
- [70] A. Kariper, E. Güneri, F. Göde, and C. Gümüş, “Effect of pH on the physical properties of CdS thin films deposited by CBD,” *Chalcogenide Lett.*, vol. 9, no. 1, pp. 27–40, 2012.
- [71] L. P. Ravaro and L. V. De Andrade Scalvi, “Influence of pH of colloidal suspension on the electrical conductivity of SnO₂ thin films deposited via sol-gel-dip-coating,” *Mater. Res.*, vol. 14, no. 1, pp. 113–117, 2011.
- [72] C. K. Kumar, N. T. Q. Hoa, S. G. Yoon, E. T. Klm, J. H. Lee, and G. H. Kim, “Highly photoconductive CdS thin films synthesized by using chemical

- bath deposition," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 55, no. 1, pp. 284–287, 2009.
- [73] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, and S. H. Park, "Growth and properties of cubic SnS films prepared by chemical bath deposition using EDTA as the complexing agent," *J. Alloys Compd.*, vol. 689, pp. 938–944, 2016.
- [74] E. C. Greyson, J. E. Barton, and T. W. Odom, "Tetrahedral zinc blende tin sulfide nano-and microcrystals," *Small*, vol. 2, no. 3, pp. 368–371, 2006.
- [75] O. V. Bilousov, Y. Ren, T. Törndahl, O. Donzel-Gargand, T. Ericson, C. Platzer-Björkman, M. Edoff, and C. Hägglund, "Atomic Layer Deposition of Cubic and Orthorhombic Phase Tin Monosulfide," *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 7, pp. 2969–2978, 2017.
- [76] R. E. Abutbul, A. R. Garcia-Angelmo, Z. Burshtein, M. T. S. Nair, P. K. Nair, and Y. Golan, "Crystal structure of a large cubic tin monosulfide polymorph: An unraveled puzzle," *CrystEngComm*, vol. 18, no. 27, pp. 5188–5194, 2016.
- [77] M. S. Mahdi, K. Ibrahim, N. M. Ahmed, A. Hmood, S. A. Azzez, F. I. Mustafa, and M. Bououdina, "Influence of pH value on structural, optical and photoresponse properties of SnS films grown via chemical bath deposition," *Mater. Lett.*, vol. 210, pp. 279–282, 2018.
- [78] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, D. Sreekantha Reddy, Q. Ahsanulhaq, K. Ramesh, E. S. R. Gopal, K. R. Gunasekhar, and Y. B. Hahn, "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline SnS Films Grown by Thermal Evaporation Technique," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 2, p. H130, 2008.
- [79] G. Ham, S. Shin, J. Park, H. Choi, J. Kim, Y. A. Lee, H. Seo, and H. Jeon, "Tuning the electronic structure of tin sulfides grown by atomic layer deposition," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 18, pp. 8889–8896, 2013.
- [80] J. Henry, K. Mohanraj, S. Kannan, S. Barathan, and G. Sivakumar, "Effect of selenium doping on structural and optical properties of SnS:Se thin films by electron beam evaporation method," *EPJ Appl. Phys.*, vol. 61, no. 1, pp. 10–13, 2013.
- [81] W. Guang-Pu, Z. Zhi-Lin, Z. Wei-Ming, G. Xiang-Hong, C. Wei-Qun, H.

- Tanamura, M. Yamaguchi, H. Noguchi, T. Nagatomo, and O. Omoto, "Investigation on SnS film by RF sputtering for photovoltaic application," *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, vol. 1, pp. 365–368, 1994.
- [82] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, H. R. Sumana, K. R. Gunasekhar, E. S. R. Gopal, and K. T. Ramakrishna Reddy, "The effect of substrate surface on the physical properties of SnS films," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 10, pp. 1495–1501, 2006.
- [83] B. H. Baby and D. Bharathi Mohan, "Phase optimization study of orthorhombic structured SnS nanorods from CTAB assisted polyol synthesis for higher efficiency thin film solar cells," *Sol. Energy*, vol. 174, no. June, pp. 373–385, 2018.
- [84] T. Sall, M. Mollar, and B. Marí, "Substrate influences on the properties of SnS thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique for photovoltaic applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 51, no. 16, pp. 7607–7613, 2016.
- [85] A. H. Sofi, M. A. Shah, and K. Asokan, "Structural, Optical and Electrical Properties of ITO Thin Films," *J. Electron. Mater.*, vol. 47, no. 2, pp. 1344–1352, 2018.
- [86] M. Ganchev, P. Vitanov, M. Sendova-Vassileva, G. Popkirov, and H. Dikov, "Properties of SnS thin films grown by physical vapour deposition," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 682, no. 1, 2016.
- [87] L. A. Burton, D. Colombara, R. D. Abellon, F. C. Grozema, L. M. Peter, T. J. Savenije, G. Dennler, and A. Walsh, "Synthesis, characterization, and electronic structure of single-crystal SnS, Sn₂S₃, and SnS₂," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 24, pp. 4908–4916, 2013.