Benemérita
Universidad Autónoma de Puebla

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

“Obtención de películas delgadas de SnS mediante la técnica de depósito por baño químico y estudio de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas”

Tesis presentada para obtener el título de:

Licenciatura en Ingeniería en Materiales

Presenta

FERNANDO JAHEL CHIMAL MORENO

Directora de Tesis.

Dra. Mou Pal

Co-Directora:

Dra. Ana Lilia González Ronquillo

Agosto 2018

BUAP

Oficio No. FIQ/AC/718/2017
Asunto: Registro de Tema de Tesis

C. FERNANDO JAHEL CHIMAL MORENO
PASANTE DE LA LICENCIATURA
EN INGENIERÍA EN MATERIALES
P R E S E N T E:

Por medio del presente me permito informarle, de la aprobación del Registro de Tema de Tesis de la Licenciatura en Ingeniería en Materiales cuyo título es el siguiente:

"Obtención de películas delgadas de SnS mediante la técnica de depósito por baño químico y estudio de sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas"

Con el siguiente contenido:

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1	**ANTECEDENTES**
CAPÍTULO 2	**METODOLOGÍA**
CAPÍTULO 3	**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

CONCLUSIONES
BIBLIOGRAFÍA

Directora de Tesis: Dra. Mou Pal
Co-Director: Dra. Ana Lilia González Ronquillo

Lo cual me permito comunicarle para su conocimiento y fines consiguientes aclarando que la vigencia de este tema será **ÚNICAMENTE POR UN AÑO.**

A T E N T A M E N T E
"Pensar Bien, Para Vivir Mejor"
H. Puebla de Z., 25 de Agosto de 2017

M.I.C. MA. GPE. TITA VÁZQUEZ E. DE LOS MONTEROS
SECRETARIA ACADÉMICA

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA · FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA · SECRETARÍA ACADÉMICA · 1578

C.c.p. Directora de Tesis: Dra. Mou Pal
C.c.p. Co-Directora: Dra. Ana Lilia González Ronquillo

80 AÑOS DE UNIVERSIDAD

Facultad de Ingeniería Química
Av. San Claudio s/N, Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, Puebla, Pue. C.P. 72570
01 (222) 229 55 00
Ext. 7250 y 7251

Dedicatoria

A mi abuelita Amparo quien con su infinito amor me inspiró a ser perseverante y apasionado, dándome la fuerza para afrontar la vida con optimismo.

Agradecimientos

Agradezco a mi familia por estar a mi lado en cada etapa de la vida brindándome todo su apoyo y guía, en especial a mi madre María del Carmen, por su cariño inconmensurable y sabios consejos; a mi padre German, por todas sus enseñanzas, sus reglas y libertades que me han forjado como la persona que soy en la actualidad; y a mis hermanas Karla y Jessica por escucharme y cuidar de mi cuando más lo necesitaba.

De manera especial agradezco a mis asesoras las Dras. Mou y Ana Lilia quienes con su experiencia, conocimiento y paciencia consiguieron dirigirme para alcanzar mis metas. A la Dra. María Elena y al Dr. Alejandro les agradezco por todas sus críticas y observaciones pues me han hecho crecer profesionalmente. Asimismo, se agradece a la VIEP-BUAP por el apoyo otorgado a través de los proyectos PAM-EXC16-I, GORA-EXC17-G y 100504244-VIEP2018. De igual modo se agradece al proyecto INFR-2011-1-163153 que permitió la realización de las mediciones de EDS.

Por ultimo pero no menos importante agradezco a Doris, quien me brindó su apoyo incondicional en cada momento; a mis compañeros de laboratorio, por alentarme a seguir adelante; y todas esas personas que directa o indirectamente hicieron que esto fuera posible.

Índice General

Introducción 1

Objetivos 3

General 3

Particulares 3

Hipótesis 3

Capítulo 1
Fundamentos

1.1. Materiales Semiconductores 4

1.1.1. Semiconductores intrínsecos 5

1.1.2. Semiconductores extrínsecos 6

1.1.3. Sulfuro de estaño (II) (SnS) 6

1.2. Materiales en forma de películas delgadas 8

1.2.1. Proceso de formación de películas delgadas 8

1.2.2. Técnicas de crecimiento de películas delgadas 10

1.2.2.1. Depósito por baño químico 12

1.3. Determinación de las propiedades de películas delgadas 13

1.3.1. Técnicas para determinar propiedades estructurales 14

1.3.2. Resistividad eléctrica 17

1.3.3. Respuesta óptica 18

Capítulo 2
Metodología para el depósito y caracterización de películas delgadas de SnS

2.1. Crecimiento de películas delgadas 24

2.1.1. Limpieza de sustratos 24
2.1.2. Depósito de películas delgadas de SnS 25
2.1.3. Mecanismo de reacción 28
2.1.4. Tratamiento post-depósito 29
2.2. Caracterización de las películas delgadas 30
2.2.1. Propiedades estructurales 30
2.2.2. Propiedades eléctricas 31
2.2.3. Propiedades ópticas 32

Capítulo 3
Resultados y discusión

3.1. Variación de agente acomplejante 36
3.2. Variación de la temperatura 38
3.3. Propiedades estructurales de la película delgada de SnS D4 – 24 h 43
3.3.1. Difracción de rayos X ..... **¡Error! Marcador no definido.**
3.3.2. Espectroscopia Raman ..... **¡Error! Marcador no definido.**
3.3.3. Microscopia electrónica de barrido 46
3.4. Propiedades eléctricas 48
3.4.1. Fotorrespuesta 48
3.5. Propiedades ópticas 50
3.5.1. Espectroscopia de absorción en la región ultravioleta-visible e infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR) 50
3.5.2. Modelado con DDSCAT 54
Conclusiones 60
Referencias 62

Índice de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1	Diagrama de estados electrónicos de un semiconductor.	5
Figura 1.2	Estructura del SnS fase ortorrómbica.	7
Figura 1.3	Procesos de formación de películas delgadas	10
Figura 1.4	Técnicas de depósito de películas delgadas.	11
Figura 1.5	Diagrama que ejemplifica la ley de Bragg.	15
Figura 1.6	Espectro Raman que muestra la banda de Rayleigh a 0 cm^{-1} en el centro, a la derecha la banda Raman-Stokes, y a la izquierda la banda Raman Anti-Stokes.	16
Figura 1.7	Esquema de una película delgada con un par de contactos para realizar mediciones de resistividad eléctrica.	18
Figura 1.8	Esquema representativo de los fenómenos ópticos de la luz al interactuar con la materia.	19
Figura 1.9	Diagrama representativo de la ley de Beer. En la figura se observa la interacción de un haz incidente I_0 con un medio de espesor h.	20

Capítulo 2

Figura 2.1	Diagrama del montaje experimental utilizado para el depósito por baño químico.	25
Figura 2.2	Horno tubular utilizado para tratamientos post-depósito.	29
Figura 2.3	Contactos de plata sobre película de SnS	31
Figura 2.4	Comparación entre cálculos utilizando la subrutina RCTG_PBC (a) y LYRSLB_PBC (b).	34
Figura 2.5	Esquema de la construcción de una película delgada a partir de la geometría LYRSLB_PBC.	35

Capítulo 3

Figura 3.1	Análisis de homogeneidad para las serie B, C, y D, depositadas a 70°C por 1 h.	37
Figura 3.2	Fotografías tomadas de las películas delgadas crecidas siguiendo las formulaciones de la serie C (a) y serie D (b).	37
Figura 3.3	Espesores de las serie D1, D2, D3 y D4, obtenidos por perfilometría.	38
Figura 3.4	Fotografías tomadas de las películas delgadas crecidas siguiendo las formulaciones de la serie D1 después de 1 hora de depósito (a) y 2 horas de depósito (b).	39
Figura 3.5	Fotografías tomadas de las películas delgadas crecidas siguiendo las formulaciones de la serie D2 después de 6 horas de depósito a 50°C (a) y 8 horas de depósito (b).	40
Figura 3.6	Fotografías tomadas de las películas delgadas crecidas a 35°C siguiendo las formulaciones de la serie D3 después de 8 horas de depósito (a) y 30 horas de depósito (b).	40
Figura 3.7	Fotografías tomadas de las películas delgadas crecidas siguiendo las formulaciones de la serie D4 después de 24 horas de depósito (a) y 30 horas de depósito (b).	41
Figura 3.8	Micrografías de las películas con la mejor relación espesor/homogeneidad con amplificación de 50 X.	42
Figura 3.9	Patrón de difracción de película delgada de la serie D4 con 24 h de depósito.	44
Figura 3.10	Espectro Raman de película delgada de la serie D4 con 24 h de depósito. En la esquina superior derecha se muestra la deconvolución de las bandas en el rango de 130 a 250 cm^{-1}.	45

Figura 3.11	Imágenes SEM de la película delgada D4 - 24 h de depósito con amplificaciones de (a) 25,000 X y (b) 100,000 X.	47
Figura 3.12	Histograma de distribución de tamaño de las partículas esféricas observadas en la micrografía SEM con 100,000X (figura 3b).	48
Figura 3.13	Espectro de emisión de rayos X de la película D4 – 24 h.	49
Figura 3.14	Curva de fotorrespuesta de la película D4 – 24 h.	49
Figura 3.15	Espectros de transmitancia y reflectancia de la película D4 – 24 h.	51
Figura 3.16	Coeficiente de absorción calculado para la película D4 – 24h.	52
Figura 3.17	Índice de refracción y coeficiente de extinción de la película delgada.	53
Figura 3.18	Grafico $(\boldsymbol{\alpha} h\nu)^{\mathbf{2}}$ contra $h\nu$ para determinar la energía de brecha prohibida.	54
Figura 3.19	Prueba de convergencia modificando el espaciamiento entre dipolos desde 10 hasta 40 nm.	55
Figura 3.20	Comparación de los espectros de transmitancia y reflectancia modelados por DDSCAT (curvas verdes) y experimentales (curvas negras). Las curvas en color gris punteadas señalan el ajuste de las envolventes y la curva roja corresponde con el promedio geométrico de éstas.	57
Figura 3.21	Comparación de los espectros de transmitancia modelados por DDSCAT a diferentes espesores (660 nm, 760 nm y 860 nm) y el espectro experimental.	58

Introducción

Gran parte del desarrollo en áreas como computación, comunicaciones y almacenamiento de energía se debe en gran medida a la aplicación de materiales semiconductores en un sinfín de dispositivos en nuestra vida cotidiana, desde teléfonos inteligentes y baterías hasta el cableado de fibra óptica que permite la comunicación a través de grandes distancias y en tiempo real. Por otra parte, la miniaturización de tales dispositivos, requiere de semiconductores con cualidades excepcionales en un espacio reducido, esto ha conducido hacia el desarrollo de semiconductores en forma de película delgada. Por tal motivo, se busca la obtención de películas delgadas, de bajo costo y con escalabilidad a nivel industrial.

Las películas delgadas de sulfuro de estaño (II) (SnS) han llamado la atención debido a que sus propiedades las convierten en candidatas para diversas aplicaciones en sistemas fotovoltáicos, lubricantes de estado sólido, detectores en la región del infrarrojo cercano, baterías de ion litio y sensores. Al mismo tiempo, su naturaleza no tóxica, bajo costo y abundancia de sus constituyentes lo posicionan como potencial reemplazo de semiconductores como CdTe, y Cu $(In,Ga)(S,Se)_2$.

En el presente trabajo se obtuvieron películas delgadas de SnS por el método de depósito por baño químico (CBD) y se estudiaron sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. El crecimiento de películas delgadas se realizó variando la cantidad de agente acomplejante, la temperatura del baño y el tiempo de depósito, lo anterior con la finalidad de establecer la relación entre las variables antes mencionadas y las propiedades como adhesión, homogeneidad, compactibilidad y espesor.

De todas las muestras sintetizadas, los resultados de perfilometría e inspección visual mostraron que la película crecida a 22°C y 24 h de depósito presenta la mejor adherencia, compactibilidad y espesor. Posteriormente, se tomó dicha película y se caracterizó mediante espectroscopia Raman y difracción de rayos X para

determinar la estructura cristalina y las impurezas presentes. Por otro lado, se utilizó microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X para determinar la morfología superficial y realizar un análisis de composición atómica, respectivamente. A partir de las medidas de fotorrespuesta se calculó la resistividad tanto en oscuro como bajo iluminación. En cuanto a las propiedades ópticas se refiere, mediante espectroscopia en la región UV-Vis-NIR se obtuvieron los espectros de transmitancia y reflectancia. Además, a partir de los espectros antes mencionados se calcularon el coeficiente de absorción, energía de brecha prohibida y las componentes del índice de refracción complejo n y k. Por último, a partir de los valores del índice de refracción y el espesor, se modeló la respuesta óptica de la película delgada de SnS utilizando el código DDSCAT y se compararon los datos calculados con los resultados experimentales.

En resumen, la aportación de este trabajo radica en la obtención de películas delgadas de SnS utilizando una técnica que no requiere de equipo sofisticado, en un medio libre de ácidos y con un tratamiento térmico suave (100°C), asimismo, el uso del código DDSCAT permitió comparar las propiedades ópticas experimentales con un modelo teórico elemental; estableciendo una metodología simple que se puede extrapolar a sistemas más complejos.

Objetivos

General

- Obtener películas delgadas de SnS mediante la técnica de depósito por baño químico y estudiar sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

Particulares

- Depositar películas delgadas de SnS sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de depósito por baño químico.
- Modificar las condiciones de depósito, tales como cantidad de agente acomplejante variando desde 0 hasta 8 ml de trietanolamina, temperatura del baño en un rango de 70°C a temperatura ambiente y tiempo de depósito de 1 a 24h para obtener películas con diferentes espesores.
- Caracterizar las películas delgadas de SnS obtenidas estudiando sus propiedades estructurales y morfológicas, empleando espectroscopia Raman, difracción de rayos X, perfilometría y microscopia electrónica de barrido; ópticas, mediante espectroscopia de transmitancia y reflectancia; y eléctricas a través de mediciones de fotorrespuesta.
- Determinar el efecto de espesor sobre el índice de refracción y propiedades ópticas de las películas.

Hipótesis

El cambio en los parámetros de síntesis tales como temperatura, tiempo de depósito y cantidad de agente acomplejante determinan la adhesión, homogeneidad, compactibilidad y espesor de las películas delgadas de SnS, que modificarán la cristalinidad, índice de refracción, resistividad y energía de brecha prohibida.

Capítulo 1

Fundamentos

El desarrollo de muchas de las tecnologías que hacen nuestra existencia más cómoda está íntimamente relacionado con la capacidad de modificar y adaptar los materiales a nuestro alcance. Como resultado, el progreso de una sociedad suele estar estrechamente ligado a la capacidad que tienen sus miembros de producir y manipular materiales para satisfacer sus necesidades [1]. De manera que, el conocimiento sobre los materiales y como adecuarlos a nuestras necesidades han propiciado el surgimiento de la ciencia e ingeniería de los materiales.

1.1. Materiales Semiconductores

Los semiconductores representan una vasta familia de materiales cuyas aplicaciones han permitido el desarrollo en campos como computación, opto-electrónica, dispositivos de almacenamiento de información, comunicaciones [2], entre otros.

Un semiconductor es un material con un comportamiento eléctrico intermedio entre los conductores y los aislantes, dependiendo de diversos factores como radiación electromagnética incidente, temperatura o presión [2,3]. La conductividad de los materiales semiconductores se encuentra en el rango de $10^{-8} < \sigma < 10^{4}$ $(\Omega\text{-cm})^{-1}$ [1]; ésta puede ser mejorada mediante la adición controlada de impurezas o dopantes, los cuales incrementan la cantidad de huecos/electrones en sus respectivas bandas, teniendo como resultado un cambio en la conductividad. Dicho lo anterior, se clasifica a los semiconductores de acuerdo a su naturaleza química como intrínsecos y extrínsecos.

Para entender el comportamiento de un material semiconductor se hace uso de la teoría de bandas de los sólidos. Dicha teoría, considera la formación de bandas formadas por niveles energéticos continuos como resultado del traslape de los

orbitales atómicos de un sólido. De manera que, el parámetro que determina la mayoría de las propiedades (electrónicas, optoelectrónicas, etc.) en semiconductores es la diferencia energética entre el último nivel de energía ocupado (banda de valencia) y el primer nivel de energía sin ocupar (banda de conducción), a este valor se le conoce como energía de brecha prohibida (E_g) [1,4].

Por lo tanto, haciendo uso de este término se clasifica a un material como semiconductor cuando su energía de brecha prohibida se encuentra en un intervalo de 0.4 - 3.8 eV [3]. En la figura 1.1 Se muestra un diagrama de la estructura electrónica de un semiconductor.

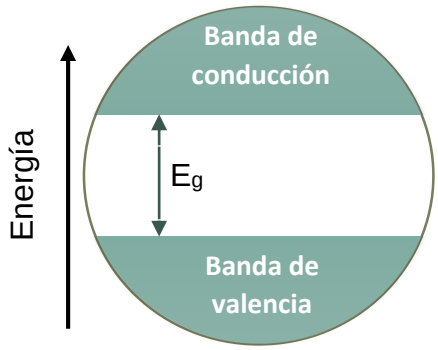

Figura 1.1 Diagrama de estados electrónicos de un semiconductor.

Asimismo, el proceso de absorción de energía en un semiconductor para que ocurra una transición entre la banda de valencia y la banda de conducción depende de su estructura de bandas. Cuando la energía mínima de excitación de un electrón entre la banda de valencia y la banda de conducción no involucra un cambio en el momentum, se dice que se trata de un semiconductor de transición directa. Sin embargo, si la transición electrónica entre las bandas de valencia y conducción implica un cambio en el momentum se trata de una transición indirecta, en la que se requiere de la asistencia de un fonón [4].

1.1.1. Semiconductores intrínsecos

Un semiconductor intrínseco es aquel cuyo comportamiento eléctrico está basado únicamente en la estructura inherente del material puro, en donde la concentración de electrones y huecos es la misma. En esta clase de semiconductores, la densidad

de portadores de carga está fuertemente ligada con la temperatura así como con el valor de la energía de brecha prohibida [1].

1.1.2. Semiconductores extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos son materiales que han sido dopados, mediante la incorporación de impurezas de manera controlada con el fin de modificar sus propiedades eléctricas, las cuales aún en bajas concentraciones inducen un exceso de electrones o huecos. Este tipo de semiconductores es utilizado preferentemente sobre los semiconductores intrínsecos puesto que sus propiedades son más estables a los cambios de temperatura y pueden regularse usando la adición de impurezas, proceso conocido como dopado [1,3]. La forma en que las impurezas modifican la disponibilidad o concentración de los portadores de carga los clasifican como semiconductores tipo n y semiconductores tipo p.

Cuando se añade una especie atómica como dopante con un número de electrones de valencia mayor al del material matriz, se habla de un semiconductor tipo n (negativo), en el que predominan los electrones como portadores de carga, una consecuencia de los electrones de valencia “extra” añadidos a la red cristalina [3,4].

Contrario a los semiconductores tipo n, cuando la especie atómica dopante posee un número menor de electrones de valencia con respecto al de la matriz, se dice que es un semiconductor tipo p (positivo), en este tipo de semiconductores, el déficit electrónico en la banda de valencia propicia que los portadores de carga principales sean los huecos, actuando como aceptores de electrones [3].

1.1.3. Sulfuro de estaño (II) (SnS)

En las últimas décadas el sulfuro de estaño (II) (SnS) ha llamado la atención en el campo de la ciencia y tecnología de semiconductores debido a que sus propiedades lo convierten en candidato para diversas aplicaciones como sistemas fotovoltaicos, lubricantes de estado sólido, detectores en la región del infrarrojo cercano, baterías de ion litio y sensores [5]. Por otra parte el SnS es un material ampliamente

estudiado debido a su naturaleza no tóxica, bajo costo y abundancia de sus constituyentes [6,7].

El SnS es un calcogenuro binario perteneciente a la familia IV-VI y puede ser encontrado en 3 estructuras cristalinas diferentes: ortorrómbica, tipo zinc blenda y tipo NaCl, sin embargo, a temperatura y presión estándar el SnS usualmente se encuentra como estructura ortorrómbica con parámetros de red a=3.98 Å, b=4.32 Å y c=11.2 Å. Dicha estructura es de tipo laminar con enlazamiento de tipo van der Waals entre capas, lo que le confiere una superficie químicamente inerte sin la presencia de enlaces libres (figura 1.2) [5,8].

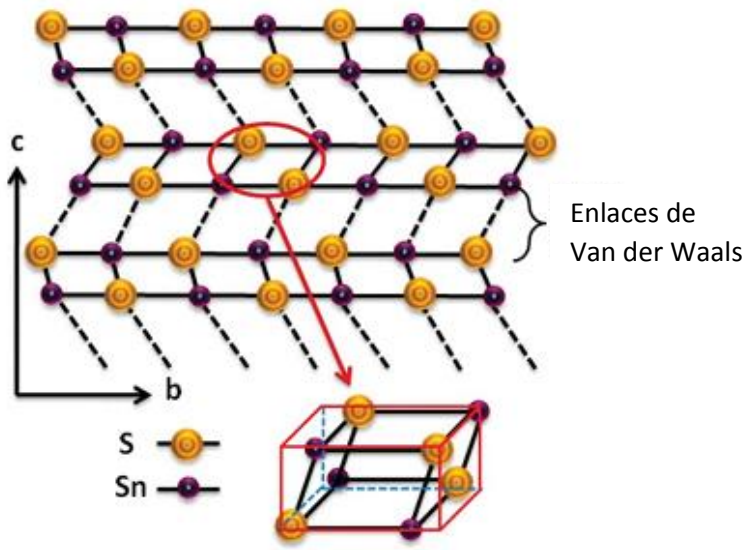

Figura 1.2 Estructura del SnS fase ortorrómbica [5]

Entre las propiedades del SnS destaca su energía de brecha prohibida dual (directa e indirecta) que dependiendo de la síntesis utilizada y la estequiometria varía de 1.3-1.9 eV para transición directa y de 1.0-1.75 eV para transición indirecta [6,7,9]. En cuanto a las propiedades eléctricas se refiere, es un semiconductor de tipo p con una concentración de portadores (huecos) de entre 10^{14}-10^{17} cm^{-3} y una resistividad de 10^{2}-10^{3} Ω-cm [10,11]. No obstante, las propiedades ópticas y eléctricas del SnS pueden ser modificadas mediante la impurificación con Ag, Sb, Cl y N [12,13]. Asimismo, se sabe que dependiendo de la estequiometria del SnS, este puede cambiar su tipo de conducción de tipo p a tipo n [5].

1.2. Materiales en forma de películas delgadas

El creciente desarrollo en dispositivos de estado sólido, computadoras, microelectrónica y sistemas de almacenamiento de energía se debe en gran medida a la disminución de costos y perfeccionamiento en los diferentes procesos de depósito de semiconductores en forma de películas delgadas, todo ello como consecuencia de la necesidad de productos y dispositivos con cada vez más funciones que requieren de materiales con propiedades inusuales que generalmente no pueden ser encontradas en materiales en bulto [14–16].

Una película delgada es un material creado “ab initio” a partir de los procesos de nucleación y crecimiento de átomos, iones o especies moleculares sobre un sustrato, cuyos espesores pueden abarcar desde unos pocos nanómetros hasta unas cuantas micras [17,18].

De manera general, el objetivo de los materiales en forma de película delgada es la modificación de las propiedades superficiales de un material, ya sea encaminado a optimizar alguna de las propiedades del sustrato o proveerlo de propiedades nuevas, así como para la generación de un dispositivo complejo con propiedades fisicoquímicas especificas guardando poca o nula relación con las propiedades del sustrato, considerándolo únicamente como un soporte físico [19].

Asimismo, para que una película delgada tenga un buen desempeño se requieren características bien definidas, siendo la composición química, estructura cristalina y espesor determinantes en las propiedades resultantes como naturaleza eléctrica, propiedades ópticas, comportamiento químico, entre otros [14,19]. De modo que, la tecnología de películas delgadas tiene el potencial de modular diversas propiedades, lo que contribuye al desarrollo de nuevos productos y minimiza el desperdicio de materia prima en comparación con los métodos de manufactura convencionales [14].

1.2.1. Proceso de formación de películas delgadas

Como se mencionó anteriormente, para que una película delgada se forme, se requiere de las etapas de nucleación y crecimiento. Sin embargo, tales etapas involucran procesos de adsorción, difusión, enlazamiento químico, entre otros.

Como primera etapa en la formación de una película delgada, el proceso de nucleación consiste en el movimiento de átomos o moléculas hacia el sustrato, ocasionando una perdida en la energía cinética de estos, siendo adsorbidos por la superficie del sustrato. Asimismo, las especies adsorbidas presentan un movimiento ocasionado por diferentes factores como las energías de activación de adsorción/desorción, la morfología y naturaleza química del sustrato, la temperatura del sustrato, entre otros. No obstante, conforme aumenta la cantidad de especies adsorbidas, se presenta la formación de conglomerados como resultado de un proceso de colisión aleatoria. Los conglomerados, al presentar un mayor número de enlaces entre las especies adsorbidas, son más estables superando la energía superficial disruptiva formando un núcleo estable y químicamente absorbido [15].

En cuanto a la etapa de crecimiento se refiere, generalmente se aceptan 3 modelos posibles que son el modelo de islas o Volmer-Weber, el de película o Franck-van der Merwe y el de Stranski-Krastanov [17].

En el modelo de Volmer-Weber (figura 1.3 a), se genera una nucleación de pequeños conglomerados en la superficie del sustrato que crecerán en forma de islas para formar posteriormente una fase condensada. Este modelo se presenta cuando la atracción entre los átomos o moléculas es mayor entre ellas que hacia el sustrato. Este comportamiento lo exhiben principalmente los sistemas metal-aislante.

Por otro lado, el modelo Franck-van der Merwe (figura 1.3 b) presenta las características opuestas al modelo de islas, pues requiere de una mayor atracción de los átomos o moléculas hacia el sustrato que entre ellas, caracterizándose por generar un condensado de monocapa en la superficie del sustrato que se cubrirá con una segunda capa con menor atracción, tendiendo hacia el material en bulto.

Esta vía de crecimiento se ha observado en sistemas metal-metal y semiconductor-semiconductor.

Por último, el modelo de Stranski-Krastanov (figura 1.3 c) surge del caso intermedio entre el modelo de islas y de película. Este comienza con la formación de una monocapa o pocas capas cuyo crecimiento eventualmente se ve desfavorable dando paso a la formación de islas en la cima de la monocapa.

(a)Volmer-Weber (b)Frank-van der Merwe (c)Stranski-Krastanov

Figura 1.3. Procesos de formación de películas delgadas

1.2.2. Técnicas de crecimiento de películas delgadas

Pese a que los procesos de nucleación y crecimiento explican la formación de una película delgada, el cómo ocurren estos procesos da lugar a una gran variedad de técnicas de crecimiento. Una clasificación sencilla de dichas técnicas se presenta en la figura 1.4, agrupándolas en 2 grandes categorías: técnicas físicas y técnicas químicas.

De modo que, aunque cada técnica posea parámetros de proceso con diferentes rutas de nucleación y crecimiento, así como la versatilidad para obtener diversos materiales, las características deseadas en un material o dispositivo complejo elaborado a partir de películas delgadas son el factor decisivo en la selección de una tecnología de depósito sobre otra [15]. A continuación se detalla la técnica de depósito por baño químico, utilizada en este trabajo para fabricar películas delgadas de SnS. Esta técnica resulta de gran interés debido a la capacidad de producir recubrimientos a temperaturas menores a 100°C, recubrir superficies grandes independientemente de la geometría y morfología de los sustratos y sin la necesidad de equipo sofisticado, con el potencial de aplicarse a gran escala requiriendo únicamente de la solución precursora adecuada, y un método de sujeción de sustratos [20,21].

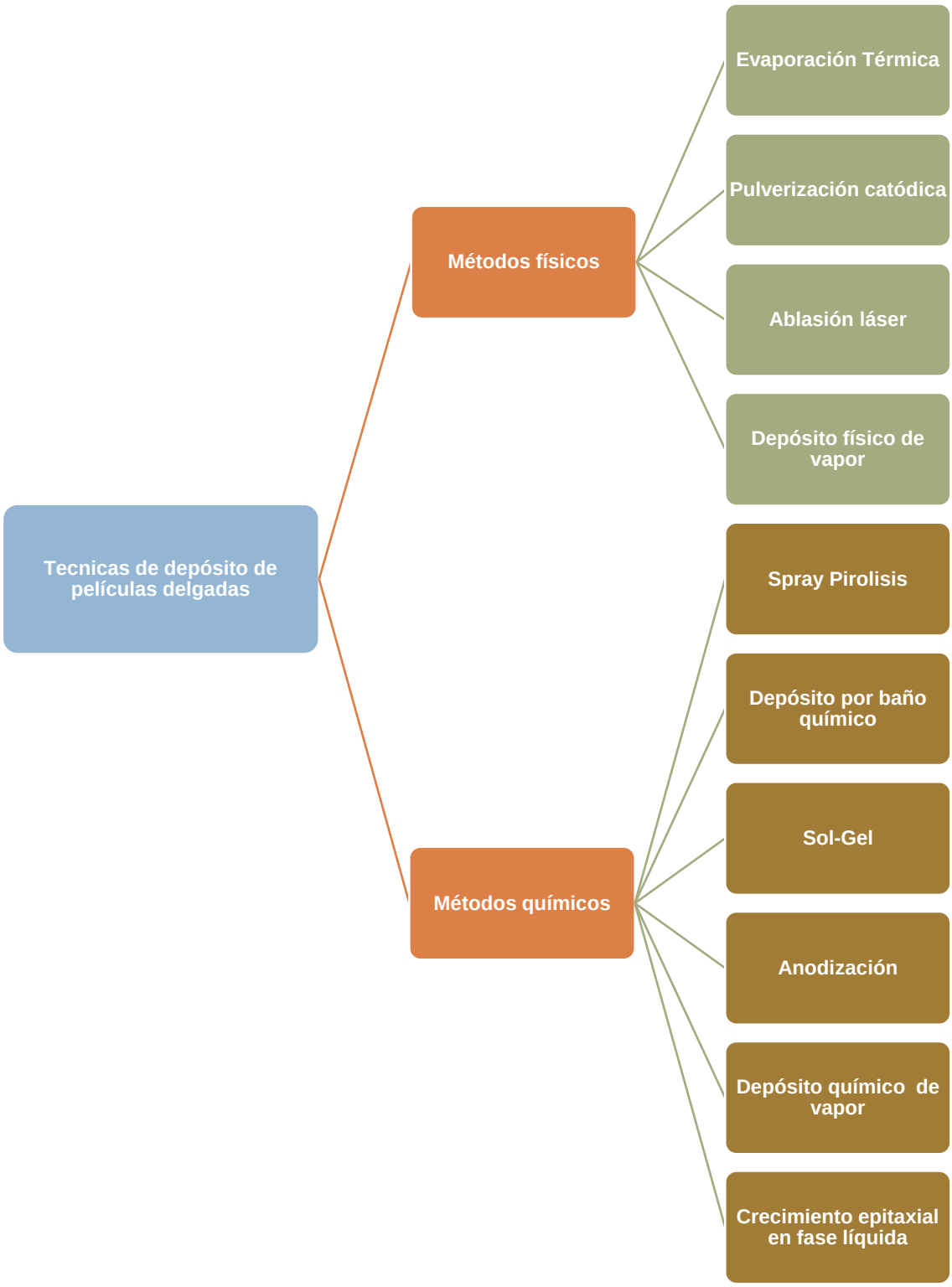

Figura 1.4. Técnicas de depósito de películas delgadas.

1.2.2.1. Depósito por baño químico

Se le conoce como depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés) a la variedad de técnicas que producen compuestos sólidos inorgánicos mediante la inmersión de sustratos en una solución precursora (usualmente acuosa) compuesta de iones metálicos y una fuente de iones hidróxido, sulfuro o selenuro [20,22]. En este proceso, el control de la temperatura, pH y concentración de la solución aseguran que las reacciones químicas sucedan lo suficientemente lentas induciendo la separación de una fase sólida formando una película sobre el sustrato [20,21].

En el proceso de depósito por baño químico existen 4 mecanismos principales para la formación de un compuesto, siendo los parámetros de depósito determinantes sobre el posible mecanismo o mecanismos involucrados en el depósito. Dichos mecanismos son el de ion por ion, aglomerado de hidróxido simple, descomposición de complejo ion por ion y descomposición de complejo aglomerado [23].

El mecanismo ion por ion es considerado el más simple y consiste en una secuencia de reacciones iónicas descritas a continuación:

$$M^{n+} + X^{m-} \rightarrow M_m X_n, \quad (X = S, Se, Te) \ldots (1)$$

La formación de la especie descrita en (1) está basada en el principio de equilibrio químico, de modo que si el producto iónico $[M^{n+}]$ $[X^{m-}]$ excede el producto de solubilidad K_{ps} de M_mX_n, entonces la especie M_mX_n puede formarse.

En la mayoría de los depósitos por esta técnica, usualmente se seleccionan condiciones de depósito para evitar la formación de hidróxidos metálicos. Sin embargo, el CBD se lleva a cabo con bastante frecuencia en condiciones donde se forma un hidróxido metálico. En el mecanismo de aglomeración de hidróxido simple, el hidróxido metálico se forma como coloide más que como un precipitado, que posteriormente reaccionará con la especie no metálica para formar el calcogenuro. Este mecanismo se ilustra en las reacciones (2) y (3).

$$M^{n+} + nOH^- \rightarrow M(OH)_n \ldots (2)$$

$$M(OH)_n + X^{m-} \rightarrow M_mX_n + nOH^- \ldots (3)$$

En el mecanismo de descomposición de complejo ion por ion, la complejación de los iones metálicos libres (M^{n+}) genera un ion complejo (4) que a continuación es hidrolizado rompiendo el enlace entre el carbono y azufre (C-S) y formando el calcogenuro (5). A continuación se muestra el ejemplo de la deposición de CdS utilizando tiourea ($(NH_2)_2CS$) como agente acomplejante y también como precursor de azufre, para ilustrar este mecanismo.

$$Cd^{2+} + (NH_2)_2CS \rightarrow [(NH_2)_2CS - Cd]^{2+} \ldots (4)$$

$$[(NH_2)_2CS - Cd]^{2+} + 2OH^- \rightarrow CdS + CN_2H_2 + H_2O \ldots (5)$$

Por último, el mecanismo de descomposición de complejo aglomerado está basado en la formación de una fase sólida en lugar de reaccionar directamente con un anión libre, formando un complejo intermediario con el reactivo que aporta el anión. Las reacciones (6) y (7) ilustran este mecanismo ejemplificando la deposición de CdS.

$$Cd(OH)_2 + (NH_2)_2CS \rightarrow Cd(OH)_2 \cdot SC(NH_2)_2 \ldots (6)$$

El $Cd(OH)_2$ es una molécula en la fase sólida de aglomerado. Este complejo posteriormente se descompondrá en CdS (7).

$$Cd(OH)_2 \cdot SC(NH_2)_2 \rightarrow CdS + CN_2H_2 + H_2O \ldots (7)$$

1.3. Determinación de las propiedades de películas delgadas

Las propiedades estructurales, composicionales, eléctricas, y ópticas de una película delgada dependen de sus características físicas como espesor, uniformidad y rugosidad superficial, las que a su vez dependen de las condiciones de depósito. Por tal motivo, se requiere de diversas técnicas de caracterización para conocer las propiedades de una película delgada y perfeccionarla para una aplicación específica [14].

- Inspección visual de las muestras

La inspección visual sigue siendo hoy en día uno de los medios para detectar defectos y determinar cualitativamente la calidad de las películas delgadas a una primera aproximación. Los parámetros significativos de este tipo de análisis son la textura, agrietamiento, porosidad y desconchamiento. Como parte de este trabajo se realizó una inspección visual de todas las muestras elaboradas, para hacer una pre-selección utilizando una macro-lupa y se compararon tomando en cuenta la homogeneidad, el agrietamiento y la porosidad de estas.

1.3.1. Técnicas para determinar propiedades estructurales

Las propiedades estructurales, composicionales y morfológicas, como estructura cristalina, rugosidad superficial y espesor tienen un mayor efecto en el desempeño particular de una película delgada.

- Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es ampliamente usada para estudiar la naturaleza cristalina de los materiales sin la necesidad de un monocristal de gran tamaño (~100μm) [14,24]. Se trata de una técnica no destructiva aplicable a muestras en forma de polvos o películas crecidas sobre un sustrato.

En la técnica de DRX, cuando un haz de rayos X impacta a un átomo, éste será débilmente dispersado en todas direcciones. Si dicho haz encuentra un arreglo periódico de átomos, las ondas serán dispersadas por cada átomo siendo reforzadas en ciertas direcciones y canceladas en otras. Geométricamente, un cristal puede describirse como una serie de familias de planos, por lo tanto, para que la dispersión de una familia de planos dada sea fuerte se requiere que los rayos X reflejados lleguen al detector en fase. Existe una relación entre la longitud de onda de los rayos X (λ), el espaciamiento interplanar (d) y el ángulo de incidencia θ. En

la figura 1.5 se observa un diagrama que relaciona los parámetros mencionados anteriormente.

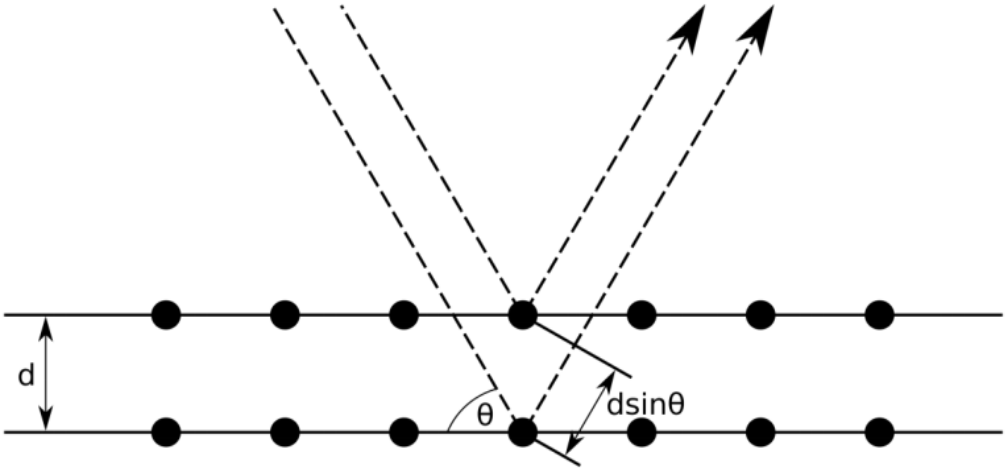

Figura 1.5 Diagrama que ejemplifica la ley de Bragg

A esta expresión se le conoce como ley de Bragg y se muestra en la ecuación (8) [24].

$$\lambda = 2d \sin\theta \ldots (8)$$

- Espectroscopia Raman

La técnica de espectroscopia Raman está basada en la dispersión inelástica de luz permitiendo determinar la estructura de líquidos y sólidos tanto amorfos como cristalinos. Asimismo, la espectroscopia Raman presenta ventajas como la capacidad de analizar pequeñas cantidades de material, así como muestras expuestas a alta temperatura, alta presión o embebidas en otras fases.

En esta técnica, un haz de luz monocromático e intenso impacta en la muestra de manera que el campo eléctrico de la radiación incidente distorsiona la nube electrónica que conforma los enlaces químicos, almacenando energía. Conforme la radiación electromagnética atraviesa el material, la nube electrónica se relaja y se reemite la energía almacenada. La mayor parte de la energía es reemitida con la misma frecuencia que la luz incidente. A esta radiación se le conoce como dispersión Rayleigh y aparece como una línea muy intensa en un espectro de

dispersión (figura 1.6). Sin embargo, una pequeña porción de la energía es transferida a la muestra, lo que excita los modos vibracionales. La energía vibracional es restada del haz incidente de modo que aparecen bandas débiles en el espectro de dispersión a frecuencias menores que el haz incidente. Dicho proceso se conoce como dispersión de Stokes. Por otra parte, se le llama dispersión anti-Stokes al proceso en el que las vibraciones existentes debidas a procesos térmicos son aniquiladas y cuyas energías se acoplan a la energía del haz incidente, lo que produce bandas a frecuencias mayores a la del haz incidente [25].

Por consiguiente, para obtener información de la muestra, se analizan los niveles de energía vibracionales, propios de los átomos de enlace. Estos niveles tienen frecuencias de resonancia características en función de la masa de las moléculas y la fuerza de enlace, lo que permite diferenciar un material sobre otro.

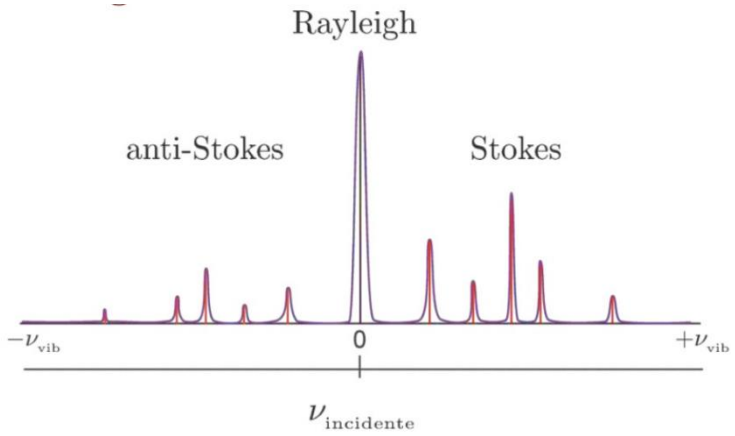

Figura 1.6 Espectro Raman que muestra la banda de Rayleigh a 0 cm^{-1} en el centro, a la derecha la banda Raman-Stokes, y a la izquierda la banda Raman Anti-Stokes.

- Microscopia electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización centrada en el análisis microestructural de los materiales. Esta técnica, proporciona información relacionada con la morfología, distribución de fases, orientación cristalina y localización de defectos.

En la microscopía electrónica de barrido, una fuente de electrones se enfoca sobre la muestra realizando un barrido sobre la superficie de esta. Conforme los

electrones penetran la superficie, ocurren una serie de interacciones que resultan en la emisión de electrones o fotones de la superficie [25]. Los electrones usados para la formación de imágenes en la microscopía electrónica de barrido son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los electrones secundarios, son aquellos debidos a la interacción inelástica y son influenciados más por sus propiedades superficiales que por el número atómico. Los electrones retrodispersados por su parte, son aquellos que tienen una interacción elástica con la muestra y una energía mayor a los electrones secundarios. Asimismo, cuanto mayor sea el número atómico del material, más probables es que se produzcan estas interacciones. Por lo tanto, la señal debida a los electrones retrodispersados, así como el brillo de la imagen están en función del número atómico (Z), lo que permite crear un contraste entre regiones con elementos diferentes [24,25].

- Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS por sus siglas en ingles), es una técnica que permite medir la intensidad de la emisión de rayos-X como función de la energía de los fotones de rayos-X [24]. Cuando un haz de electrones impacta con la muestra, expulsa un electrón de alguna de las capas internas del átomo, posteriormente, el hueco dejado es ocupado por alguno de los electrones de orbitales más externos. Este proceso, libera una cantidad de energía igual a la diferencia de potencial energético entre ambas capas. La energía liberada es única para cada transición atómica y es emitida como rayos-X. Por lo que, al recolectar los rayos X emitidos, es posible hacer un análisis de la composición atómica de la muestra.

1.3.2. Resistividad eléctrica

Una de las características eléctricas más importante de un material es la facilidad con la que transmite corriente eléctrica, que a su vez está íntimamente relacionada con la resistividad eléctrica. La ley de Ohm relaciona la intensidad de corriente (I) con el voltaje aplicado (V) y se presenta a continuación:

$$V = I\mathcal{R} \ldots (9)$$

Donde $\mathcal{R}$ es la resistencia que presenta el material al paso de corriente que está en función de la geometría del material y es usualmente independiente de la corriente. Por su parte, la resistividad eléctrica (ρ), es independiente de la geometría pero relacionada con R a través de la expresión [1]:

$$\rho = \frac{\mathcal{R}A}{x} \ldots (10)$$

Donde x (cm) es la distancia entre 2 puntos entre los cuales el voltaje es medido y A es el área de sección transversal. En particular, sustituyendo (9) en (10) para determinar la resistividad de una película delgada con espesor h y con una longitud de contactos b se utiliza la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{Vbh}{Ix} \ldots (11)$$

En la figura 1.7 se ilustra un arreglo para la medición de la resistividad eléctrica de una película delgada.

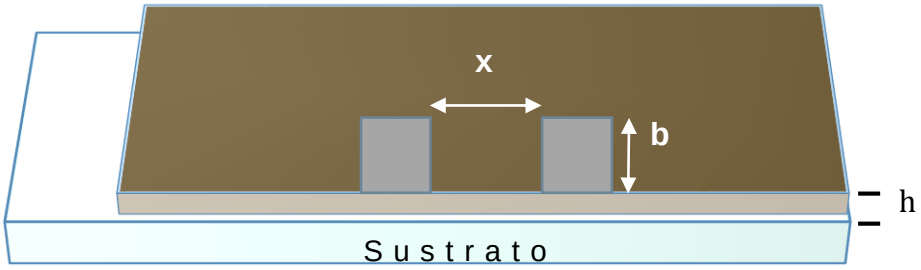

Figura 1.7 Esquema de una película delgada con un par de contactos para realizar mediciones de resistividad eléctrica.

1.3.3. Respuesta óptica

1.3.3.1. Reflectancia, Transmitancia, Absorbancia y constantes ópticas

El entendimiento de las propiedades ópticas de una película delgada es de suma importancia cuando se requiere seleccionar materiales aptos para diversas aplicaciones como celdas solares, fotocatálisis, pantallas de un sinfín de dispositivos, etc.

Por lo tanto, para cuantificar la interacción entre luz y material se hace uso de coeficientes ópticos. En la figura 1.8 se presenta un esquema simplificado de la interacción luz-material que permite una descripción más clara de conceptos como reflectancia, transmitancia, absorbancia, índice de refacción y coeficiente de absorción.

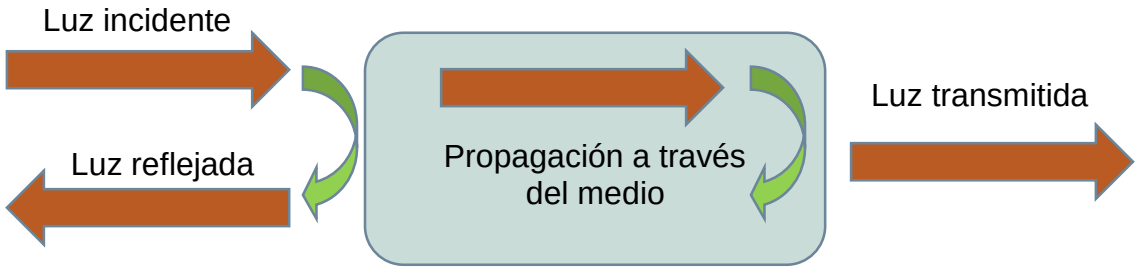

Figura 1.8. Esquema representativo de los fenómenos ópticos de la luz al interactuar con la materia.

Como se ilustra en la figura 1.8 cuando un haz de luz incide sobre un material, parte de la luz es reflejada por la superficie frontal de este, por lo que se conoce como coeficiente de reflexión o reflectancia (R) a la proporción entre la intensidad de luz reflejada (I_R) sobre la intensidad de luz incidente (I_0).

$$R = \frac{I_R}{I_0} \dots (12),$$

De la misma forma, la transmitancia se define como la proporción entre la intensidad de luz transmitida (I_T) sobre la intensidad de luz incidente (I_0):

$$T = \frac{I_T}{I_0} \dots (13),$$

Por otro lado, para describir la propagación de un haz de luz a través de un medio transparente se define el índice de refracción (n) como el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío (c) y la velocidad de la luz en un medio (v). Dicha relación se muestra en la ecuación (14).

$$n = \frac{c}{v} \dots (14),$$

Conforme la luz se propaga a través del material, se presenta el fenómeno de absorción. Durante este fenómeno, el haz de luz entra en resonancia con las frecuencias de transición de los átomos del medio. En este caso, el haz es atenuado conforme atraviesa el material. Para describir el proceso de absorción de luz se utiliza le ley de Beer.

- Ley de Beer

Cuando a un material absorbente (figura 1.9), se le hace incidir un haz de luz monocromático de intensidad I_0, parte de la intensidad del haz es atenuada a un valor I como resultado de la interacción con el material al atravesar un espesor h [26].

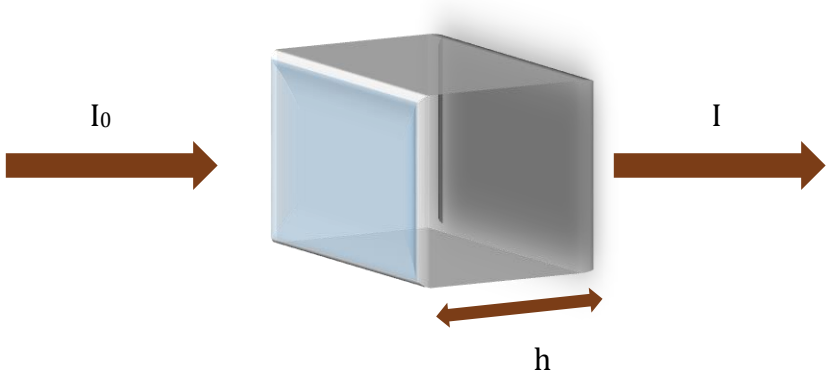

Figura 1.9. Diagrama representativo de la ley de Beer. En la figura se observa la interacción de un haz incidente I_0 con un medio de espesor h.

La ecuación (15) muestra la relación entre I, I_0 y h.

$$I = I_0 e^{-\alpha h} \ldots (15),$$

donde α es el coeficiente de absorción, que se relaciona con la energía absorbida por unidad de longitud.

A su vez, la absorción de un medio óptico puede cuantificarse en términos de la absorbancia, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$A = -log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \ldots (16).$$

De modo que, combinando la ecuación (15) y (16) se relacionan la absorbancia, el coeficiente de absorción y el espesor (ecuación 17).

$$A = \frac{\alpha h}{log_e(10)} = 0.434\alpha h \ldots (17),$$

No obstante, para describir de manera conjunta la absorción y refracción de un medio, se hace uso del índice de refracción complejo (ecuación 18).

$$\tilde{n} = n + ik \ldots (18),$$

donde la parte real n corresponde al índice de refracción definido en (14), mientras que la parte imaginaria k, también llamado coeficiente de extinción, está relacionada con el coeficiente de absorción como se muestra en la ecuación (19).

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \ldots (19).$$

Sin embargo, la medición directa del índice de refracción complejo no es simple, de modo que su relación con otros parámetros ópticos permite realizar una medición indirecta de este. En la ecuación (20) se establece la relación entre la reflectancia y las componentes real e imaginaria de $\tilde{n}$.

$$R = \left|\frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1}\right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \ldots (20),$$

De ahí que, reescribiendo la ecuación (20) para calcular n se obtiene:

$$n = \frac{1 + R + \sqrt{4R - k^2(R-1)^2}}{1 - R} \ldots (21),$$

- Espectroscopia de absorción en la región ultravioleta, visible e infrarrojo cercano

La técnica de espectroscopia de absorción en la región ultravioleta, visible e infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR), permite medir la atenuación de un haz de luz después de pasar a través de una muestra o después de reflejarse desde la superficie de esta. Asimismo, permite la exploración de las propiedades electrónicas

de los materiales utilizados en electrónica, láseres, fibras ópticas y conversión de energía solar [24].

Al incidir luz, de longitud de onda en el UV-Vis-NIR, sobre un material pueden ocurrir transiciones electrónicas que en particular, para los materiales semiconductores producen transiciones de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. Por consiguiente, es posible relacionar los procesos de absorción y transmisión de luz en un material con espesor determinado con la energía de brecha prohibida (E_g) [27]. El método de Tauc determina la energía de brecha prohibida de acuerdo con:

$$\alpha hv = K(hv - E_g)^m \ldots (22),$$

siendo α el coeficiente de absorción calculado a partir de la absorbancia, K es una constante, hv es la energía del fotón y m indica el tipo de transición (m = 1/2, 2 para transición directa y transición indirecta, respectivamente).

1.3.3.2. Aproximación de dipolo discreto para calcular R, T y A

La Reflectancia y Transmitancia del sistema formado por una película delgada de grosor definido y depositada sobre un sustrato se puede estimar también usando soluciones analíticas o modelos teóricos. En el presente trabajo nos hemos apoyado de la aproximación de dipolo discreto (DDA por sus siglas en inglés) para calcularlas. DDA es un modelo físico propuesto para calcular la dispersión y absorción de radiación electromagnética por objetos con geometría arbitraria. DDA se ha empleado en el estudio de sistemas periódicos en 2 dimensiones, por ello, hemos explorado esta herramienta para estudiar películas delgadas y calcular su R, T y A.

DDA parte de la aproximación de un objeto o partícula en un arreglo de puntos polarizables (dipolos) localizados en una red periódica, con la única limitante de usar una separación entre dipolos d pequeña en comparación con el tamaño de la partícula y la longitud de onda λ aplicada [28,29]. En la red periódica de dipolos

estos se localizan en las posiciones $\vec{r_i}$, con i= 1, 2,..., N. Posteriormente, se asigna a cada dipolo un momento dipolar dado por (23):

$$\vec{p}_i = \overleftrightarrow{\alpha_i} \cdot \vec{E}_{i,loc}, \ldots (23)$$

donde $\overleftrightarrow{\alpha_i}$ es la polarizabilidad en la posición $\vec{r_i}$ y $\vec{E}_{i,loc}$ es el campo eléctrico total actuando sobre el i-ésimo dipolo. Una vez establecidos $\vec{r_i}$ y $\overleftrightarrow{\alpha_i}$, es posible calcular la absorción, dispersión, transmitancia, reflectancia y por ende la absorbancia a través de la relación A+T+R=1.

El campo local debido a un arreglo de dipolos bajo un campo electromagnético aplicado está dado por (26):

$$\vec{E}_{i,loc} = \vec{E}_{i,app} + \vec{E}_{i,ind}, \ldots (24)$$

Donde $\vec{E}_{i,app}$ es el campo aplicado y $\vec{E}_{i,ind}$ es el campo inducido actuando en la i-ésima posición debido a la radiación de los otros N-1 dipolos que representan el objeto. Una descripción más completa del modelo se encuentra en [30,31].

Capítulo 2

Metodología para el depósito y caracterización de películas delgadas de SnS

2.1. Crecimiento de películas delgadas

En el presente trabajo se depositaron películas delgadas de SnS utilizando trietanolamina (TEA) como agente acomplejante e hidróxido de amonio como medio regulador de pH, por la técnica de depósito por baño químico. Este proceso se realizó en 3 etapas, que son limpieza de sustratos, depósito de películas delgadas de SnS y tratamientos post-depósito.

2.1.1. Limpieza de sustratos

El primer paso de la parte experimental comenzó con la limpieza del sustrato, cuyo papel resulta de suma importancia, puesto que las propiedades superficiales del sustrato pueden influenciar las características de las películas delgadas debido a contaminación superficial, efectos de nucleación, movilidad superficial, reacciones químicas superficiales, efectos catalíticos o de inhibición en el crecimiento de la película, entre otros [15].

Los sustratos utilizados fueron vidrio de boro silicato con dimensiones de 25 x 75 x 1 mm. El procedimiento de limpieza se describe a continuación:

i. Lavado con detergente alconox.

ii. Enjuague con agua desionizada.

iii. Inmersión en solución crómica por 24h.

iv. Baño ultrasónico por 10 minutos en agua desionizada.

iv. Baño ultrasónico por 10 minutos en acetona.

v. Baño ultrasónico por 10 minutos en etanol.

vi. Secado

2.1.2. Depósito de películas delgadas de SnS

El depósito de películas delgadas de SnS se llevó a cabo mediante la técnica de depósito por baño químico. Este proceso se realizó en un vaso de precipitados de 150 mL utilizando un baño de aceite. El diagrama utilizado se muestra en la figura 2.1.

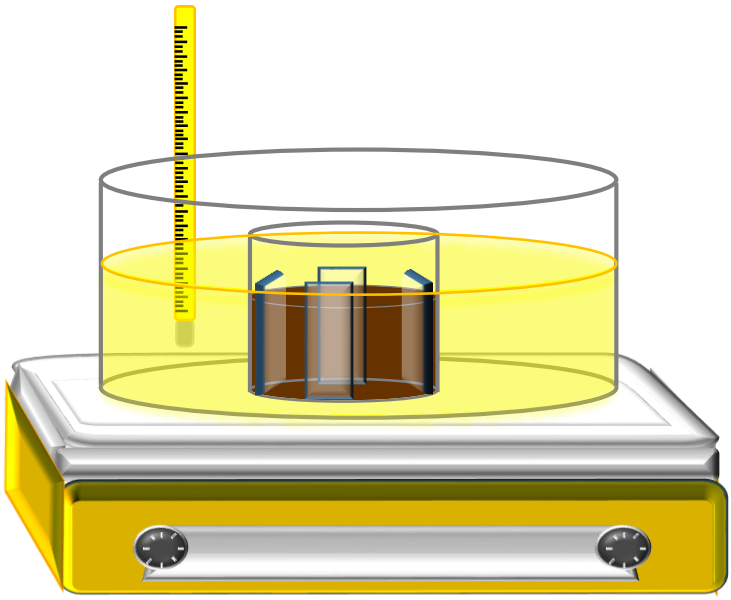

Figura 2.1. Diagrama del montaje experimental utilizado para el depósito por baño químico.

Como se muestra en la figura 2.1 se colocaron 4 sustratos de vidrio, previamente lavados (ver sección 2.1.1), de manera vertical durante cada depósito. Los componentes y la preparación de la solución precursora se presentan a continuación.

i. En un vaso de precipitados se preparó una solución de $SnCl_2$ pesando 0.95 g de $SnCl_2$ y disolviéndolos en 7.5 mL de acetona.
ii. Una vez disuelto el $SnCl_2$ se añadió trietanolamina (TEA) en diferentes concentraciones (ver Tabla 2.2), manteniendo agitación constante durante 15 min.
iii. En otro vaso se preparó una solución de tioacetamida (TA), se añadieron 0.319 g de TA en 8 mL de agua desionizada.

iv. Una vez disuelta la TA se mezclaron las soluciones del paso ii y iii y se adicionaron 5.14 mL de NH_4OH.

v. Se completó un volumen de 100 ml agregando agua desionizada.

vi. Inmediatamente después de añadir todos los componentes, se colocaron de manera vertical los sustratos de vidrio previamente lavados en la solución y la reacción se llevó a cabo a determinadas temperaturas usando un baño de aceite.

vii. Se mantuvieron los sustratos en el baño por diferentes tiempos de depósito (ver tabla 2.3).

viii. Una vez terminado el tiempo de depósito los sustratos fueron retirados y enjuagados con agua desionizada y secados con aire.

ix. Se removió la capa orientada hacia el centro del baño con una solución 1% de HCl.

- Reactivos utilizados

Todos los reactivos utilizados en este trabajo fueron de grado analítico y sus características se indican en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Reactivos utilizados en el depósito de películas delgadas de SnS.

Reactivo	Marca	Pureza	CAS
Dicloruro de estaño anhidro $SnCl_2$	Sigma-Aldrich	98%	7772-99-8
Acetona CH_3COCH_3	J.T. Baker	≥99.5%	67-64-1
Trietanolamina $(C_2H_2OH)_3N$	J.T. Baker	≥99%	102-71-6
Tioacetamida CH_3CSNH_2	Sigma-Aldrich	98%	62-55-5
Hidróxido de Amonio NH_4OH	J.T. Baker	28-30%	1336-21-6

- Variación de la cantidad de agente acomplejante

Como primer acercamiento al depósito de películas homogéneas y con buena adherencia se prepararon muestras variando la cantidad de agente acomplejante utilizando 0 (serie A), 4 (serie B), 5.5 (serie C) y 8 ml (serie D) de TEA. Las diferentes formulaciones preparadas se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 2.2. Formulaciones utilizadas para depósito de películas de SnS variando la cantidad de agente acomplejante.

Reactivo	Concentración	Serie A	Serie B	Serie C	Serie D
$SnCl_2$	0.65M *	7.5 ml	7.5 ml	7.5 ml	7.5 ml
Trietanolamina	99.88%	0 ml	4 ml	5.5 ml	8 ml
Tioacetamida	0.52M	8 ml	8 ml	8 ml	8 ml
NH_4OH	28-30%	5.14 ml	5.14 ml	5.14 ml	5.14 ml
Agua	Desionizada	c.b.p.** 100 ml	c.b.p.** 100 ml	c.b.p.** 100 ml	c.b.p.** 100 ml

***Se utilizó acetona como disolvente para el $SnCl_2$.**
****c.b.p: cuanto baste para.**

En todas las series la temperatura del baño se mantuvo a 70°C, el tiempo de depósito fue de 1 h y los reactivos se añadieron en orden consecutivo. Para seleccionar la mejor serie se identificó la serie o series que proporcionen películas con espesor entre 500 nm – 1 micra, además, se hizo una inspección visual para complementar los resultados. No obstante, como se discute en el capítulo 3, únicamente la serie D cumplió con los parámetros definidos para una película con buena homogeneidad, adherencia y compactibilidad.

- Variación de la Temperatura y tiempo de depósito

Una vez identificada la cantidad de agente acomplejante que da como resultado películas homogéneas (serie D con 8 ml de TEA), se tomó dicha formulación y se depositaron películas a 70 (serie D1), 50 (serie D2), 35 (serie D3) y 22°C (serie D4).

En la tabla 2.3 se muestra un resumen de los depósitos realizados a diferentes temperaturas y tiempos.

Tabla 2.3. Tiempos de depósito a diferentes temperaturas del baño.

Serie	Tiempo de depósito (horas)
D1 (70°C)	1 2
D2 (50°C)	4 6 8
D3 (35°C)	8 24 30
D4 (22°C)	12 24 30

Una vez realizados los depósitos a las diferentes temperaturas y tiempos de depósito, se aplicó el mismo criterio para seleccionar la película de mejor calidad en cuanto a uniformidad, compactibilidad y buena adherencia.

2.1.3. Reacciones para la formación de SnS

El proceso de crecimiento de SnS mediante depósito por baño químico está determinado por las reacciones de complejación de los iones Sn^{2+} e hidrólisis de la TA. Dichas reacciones se especifican a continuación.

En la reacción (1) se presenta la reacción general de complejación del Sn^{2+} [32], cuyo papel en la formación de la película delgada radica en la liberación controlada de la especie Sn^{2+}, lo que a su vez le permite al Sn^{2+} mantenerse estable en un medio acuoso.

$$SnCl_2 + TEA \leftrightarrows [Sn(TEA)]^{+2} + 2Cl^- \dots (1)$$

Por otra parte, para controlar la formación del ion S^{2-}, la hidrólisis de TA es de gran utilidad dada la formación de especies intermedias, lo que disminuye la velocidad de formación del S^{-2}. Este proceso se muestra en las ecuaciones (2), (3) y (4) [33].

$$CH_3CSNH_2 + H^+ + H_2O \leftrightarrows CH_3COOH + H_2S + NH_4^+ \ldots (2)$$

$$H_2S + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + HS^- \ldots (3)$$

$$HS^- + H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + S^{-2} \ldots (4)$$

Puesto que el proceso de depósito está basado en la liberación controlada de Sn^{2+} y S^{-2}, la reacción global de formación del SnS está dada por:

$$Sn^{+2} + S^{-2} \rightarrow SnS \ldots (5).$$

2.1.4. Tratamiento post-depósito

Una vez concluida la etapa de depósito, las películas delgadas fueron sometidas a un tratamiento térmico, en un horno tubular de la marca MTI modelo OTF 1200x (figura 2.2) bajo atmosfera controlada. En primer lugar, se efectuó un purgado en vacío y posteriormente, un tratamiento térmico a 100°C por 1h bajo el flujo de nitrógeno a presión atmosférica. Dicho procedimiento se aplicó a todas las muestras y se detalla a continuación.

Figura 2.2. Horno tubular utilizado para tratamientos post-depósito.

- Purgado en vacío

Una vez introducida la película en el horno tubular, éste se selló por ambos extremos y utilizando una bomba de vacío se evacuó el aire presente en el tubo

hasta alcanzar una presión de ~$8x10^{-2}$ torr. Luego, por uno de los extremos del horno, se introdujo un flujo de nitrógeno hasta alcanzar una presión de ~$1x10^{3}$ torr, posteriormente, se detuvo la alimentación de nitrógeno y a continuación, se evacuó de nuevo la cámara. Este proceso se repitió 3 veces para retirar el aire dentro del horno evitando una posible oxidación de las películas de SnS.

- Tratamiento térmico

Al finalizar el purgado en vacío se alimentó el horno por uno de los extremos con nitrógeno hasta alcanzar una presión cercana a la atmosférica y se llevó a cabo un tratamiento térmico a 100°C por 1 hora con la finalidad de mejorar la cristalinidad de las películas y mejorar la adhesión de éstas.

2.2. Caracterización de las películas delgadas

Las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de la película delgada seleccionada con mejor homogeneidad (película D4 – 24 h) se estudiaron utilizando diferentes técnicas y/o métodos.

2.2.1. Propiedades estructurales

Se caracterizó la estructura cristalina de la película delgada de SnS utilizando difracción de rayos-X y espectroscopia Raman.

- Difracción de rayos-X

La identificación de la fase presente en la película delgada se realizó utilizando la técnica de difracción de rayos-X en un difractómetro Rigaku D/MAX-2000. La medición se realizó en un intervalo de 20 a 70° y utilizando una radiación monocromática de Cu(K_α) (λ = 1.5405Å) en modalidad de haz rasante de 0.5°.

- Espectroscopia Raman

La técnica de espectroscopia Raman se utilizó para evidenciar con mayor precisión la identificación de la estructura cristalina de la película delgada y para identificar impurezas presentes. Dichas mediciones se realizaron en un espectrómetro micro

Raman Horiba Jobin Yvon HR800 equipado con un microscopio óptico Olympus BX41 en el que se empleó un láser He-Ne (632.8 nm), una lente objetiva de 100X y filtros ópticos de densidad neutra para evitar cualquier cambio estructural del material provocado por el láser. El tiempo de integración utilizado fue de 5 s y de 10 acumulaciones.

A su vez, el espesor de la película, así como la morfología, se determinaron utilizando perfilometría y microscopia electrónica de barrido, respectivamente.

- Perfilometría

La determinación del espesor se llevó a cabo en un perfilómetro marca Dektak 150, a lo largo de una longitud de 3 mm, utilizando una punta de 12.5 µm de diámetro y aplicando una fuerza de 3mg.

- Microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersa de rayos-X

El análisis de la morfología superficial de la película se realizó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM por sus siglas en inglés) modelo HITACHI S-5500, asimismo, el análisis composicional se llevó a cabo con un detector de energía dispersiva de rayos X acoplado con el FESEM.

2.2.2. Propiedades eléctricas

- Foto-respuesta

Las mediciones de las propiedades eléctricas se realizaron utilizando una fuente de voltaje programable Keithley 230 y un electrómetro Keithley modelo 619, aplicando

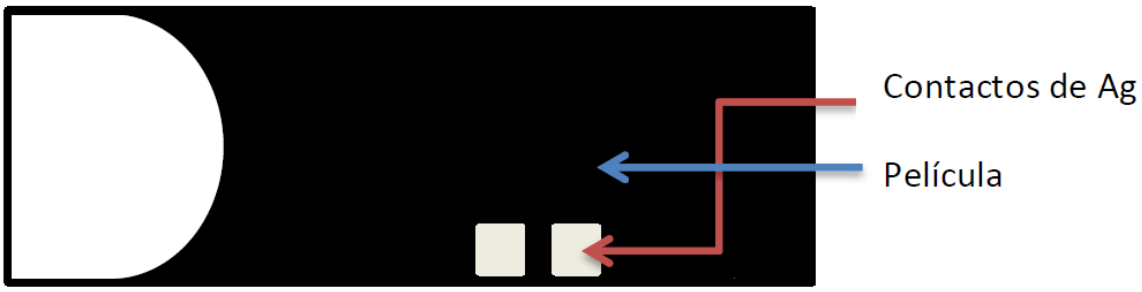

Figura 2.3 Contactos de plata sobre película de SnS

un voltaje constante de 10 V y pintando dos electrodos de plata sobre la película aproximadamente de 3mm de longitud y 5 mm de separación (figura 2.3).

2.2.3. Propiedades ópticas

- Espectroscopia de absorción en la región UV-Vis-NIR

Las propiedades ópticas de la película delgada obtenida con la mejor adherencia, compactibilidad y espesor (película D4 – 24 h), se estudiaron mediante la técnica de espectroscopia de absorción en la región UV-Vis-NIR (250 - 1250 nm) determinando los espectros de transmitancia y reflectancia especular de incidencia cercana a la normal ($\measuredangle$=20°) en un espectrofotómetro UV-VIS-NIR Cary 5000. A partir de ellos se calculó el coeficiente de absorción α, y las componentes real e imaginaria del índice de refracción complejo, n y k, de acuerdo con las ecuaciones (19) y (21) presentadas en la sección 1.3.3.1.

Posteriormente, utilizando el índice de refracción complejo, se modelaron las propiedades ópticas de la película D4 – 24 h utilizando el código DDSCAT como se detalla a continuación.

- Modelado de las películas de SnS utilizando DDSCAT

El modelado de la película delgada se realizó utilizando el código libre DDSCAT 7.3. El cálculo de la absorción y dispersión de ondas electromagnéticas utilizando la aproximación de dipolo discreto (DDA) es posible gracias al código DDSCAT, el cual ha sido ampliamente utilizado para estudiar sistemas formados por materiales dieléctricos y metálicos [30], partículas de polvo interestelar [34]; también se ha usado para estudiar sistemas biológicos como bacterias y compuestos de la sangre [35]. Asimismo, hace un par de años, B. T. Draine y P. Flatau realizaron mejoras al código DDSCAT, a fin de hacer posible el estudio de películas delgadas y sistemas periódicos bidimensionales de manera eficiente [28].

DDSCAT es un código escrito en lenguaje FORTRAN y de licencia libre, el cual se puede descargar de la página web:

https://www.astro.princeton.edu/~draine/DDSCAT.7.3.html
En la misma página se encuentra una amplia guía para el usuario.

En el caso del estudio de la reflectancia y transmitancia de películas delgadas, el código DDSCAT permite considerar diferentes ángulos de la luz incidente y diferentes longitudes de onda, además es posible considerar el medio en el que se encuentra la película, ya sea un gas o medio líquido que no sea absorbente.

Los cálculos fueron realizados en el servidor Txamula del Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas", el cual es un clúster de 28 procesadores Xeon (216 cores) y 800 GB en RAM distribuidos en 8 nodos.

Para modelar la película delgada se requiere definir una serie de parámetros iniciales. Dichos parámetros se introducen en un archivo de entrada especificando la geometría de la película, el índice de refracción del medio y de la película, la cantidad de dipolos a utilizar, la longitud de onda incidente, el radio efectivo, la orientación de la película y la polarización de la luz incidente. A continuación se detallan los parámetros utilizados en el presente trabajo.

Para asemejar las condiciones experimentales bajo las cuales se midieron R y T, en el código se consideró luz no polarizada, con incidencia normal a la superficie, índice de refracción del aire igual a 1 y en un rango de longitudes de onda de 250-1250 nm.

Asimismo, se emplearon los valores de n y k del índice de refracción de la película de SnS obtenidos a partir de espectroscopia de absorción en la región UV-Vis-NIR y utilizando las ecuaciones (19) y (21).

El código DDSCAT permite modelar la película de SnS mediante 2 subrutinas precargadas en el código, dichas subrutinas son RCTG_PBC y LYRSLBPBC. Para indagar sobre posibles diferencias entre ambas subrutinas, se realizó un cálculo de acuerdo con la metodología propuesta por Draine et. al quienes aplicaron el código DDSCAT para sistemas periódicos comparándolo con las soluciones exactas para una placa infinita de espesor finito, h, y un índice de refracción constante n = 1.5

[28]. En la figura 2.4 se muestra la comparación de los resultados obtenidos para ambas subrutinas.

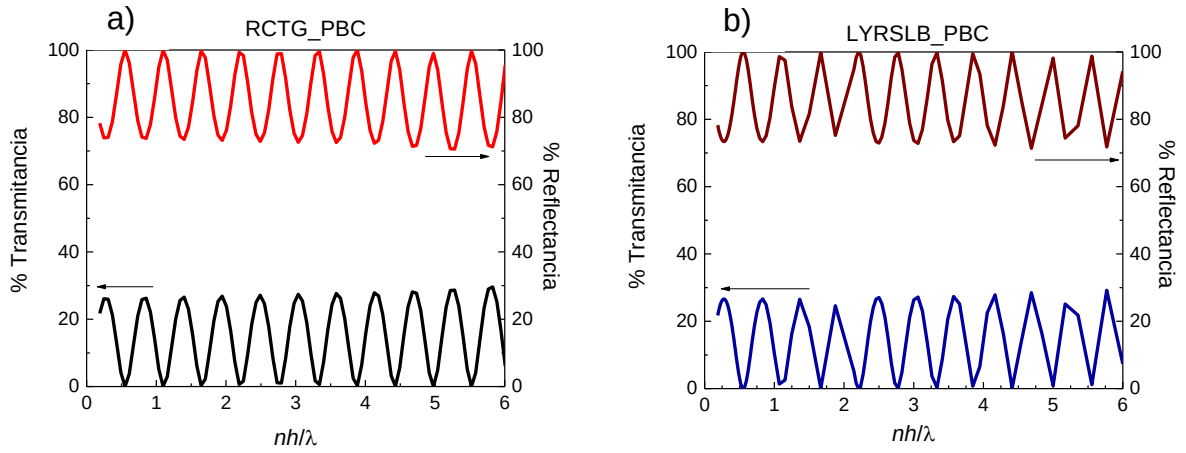

Figura 2.4 Comparación entre cálculos utilizando la subrutina RCTG_PBC (a) y LYRSLB_PBC (b).

La figura 2.4a corresponde con los resultados obtenidos al aplicar la subrutina RCTG_PBC que de acuerdo con Draine et. al tienen un ajuste cercano a la solución exacta [28]. Por otro lado, en la figura 2.4b se muestran los resultados provenientes del cálculo realizado con la subrutina LYRSLB_PBC. Se observa que con ambas subrutinas se obtienen los mismos resultados lo que nos indica que ambas son adecuadas para realizar el modelado de la película delgada. No obstante, para seleccionar entre las 2, se consideró el alcance que tiene cada una, de modo que, en el presente trabajo se utilizó la subrutina LYRSLB_PBC puesto que ésta permite extender el modelado de materiales hacia sistemas multicapas más complejos de hasta 4 componentes distintos.

La subrutina LYRSLB_PBC es una geometría tipo bloque en capas, extendido en las direcciones “y” y “z” utilizando condiciones de frontera periódicas. En la figura 2.5 se ilustra dicha geometría, que considera una celda unitaria con dimensiones L_x, L_y y L_z compuesta de N dipolos con espaciamiento d.

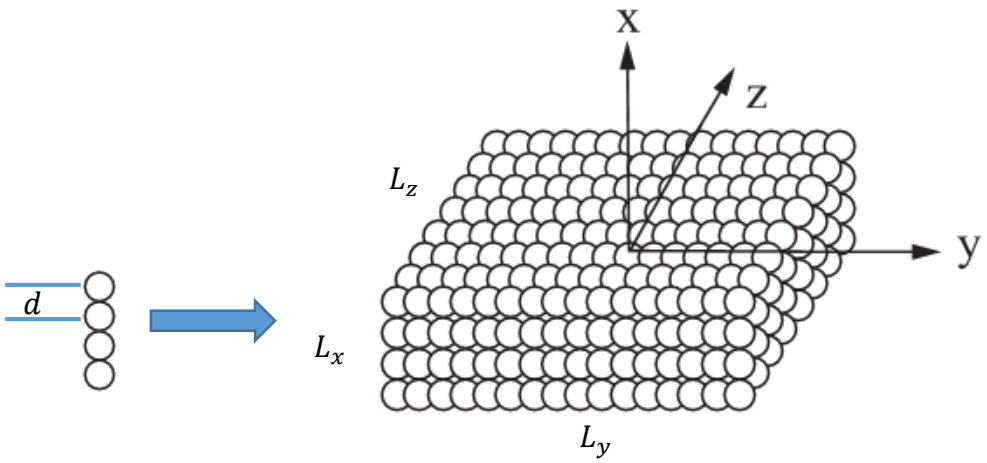

Figura 2.5. Esquema de la construcción de una película delgada a partir de la geometría LYRSLB_PBC.

En la ecuación (25) se muestra la relación entre los valores mencionados:

$$N = \frac{L_x}{d} \ldots (25).$$

Además, L_x, L_y y L_z cumplen:

$$a_{eff} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} N^{1/3} d = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \left(L_x L_y L_z\right)^{1/3} \ldots (26)$$

$$L_y = L_z = d \ldots (27),$$

donde a_{eff} es el radio efectivo que corresponde al radio equivalente de una esfera con igual volumen.

Una vez definida la geometría utilizada para modelar la película delgada se realizaron pruebas de convergencia para establecer los valores requeridos que satisfacen las ecuaciones (25), (26) y (27) que requieren el menor tiempo de cómputo. Para ello se mantuvo constante el valor L_x (espesor de la película = 760 nm) y se modificó el espaciamiento entre dipolos desde 10 nm hasta 40 nm. Los resultados se muestran en el siguiente capítulo.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se da una discusión de los resultados obtenidos en la caracterización de las películas delgadas de SnS analizando sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

3.1. Variación de agente acomplejante

Como se mencionó anteriormente, las películas delgadas de la serie A, B, C, y D se depositaron a 70 °C durante 1 h modificando la cantidad de trietanolamina (0, 4, 5.5 y 8 mL respectivamente), ver tabla 2.2. Una vez depositadas todas las películas delgadas se realizaron mediciones de espesor utilizando perfilometría. El criterio para una primera selección de películas, fue seleccionar aquellas que presentaban un espesor entre 500 nm – 1 micra, asimismo, se hizo una inspección visual para complementar los resultados. En la figura 3.1 se muestran los resultados de la medición del espesor para las series B, C y D, en ella se comparan los espesores de las películas obtenidas variando la cantidad de trietanolamina desde 4 hasta 8 ml. La serie A (sin utilizar TEA) no se incluye en el grafico debido a que no hubo depósito alguno sobre el sustrato.

Los resultados presentados en la gráfica 3.1 muestran que la formulación de la serie B si bien tiene el mayor espesor promedio, también posee la mayor rugosidad, lo que sugiere una superficie irregular.

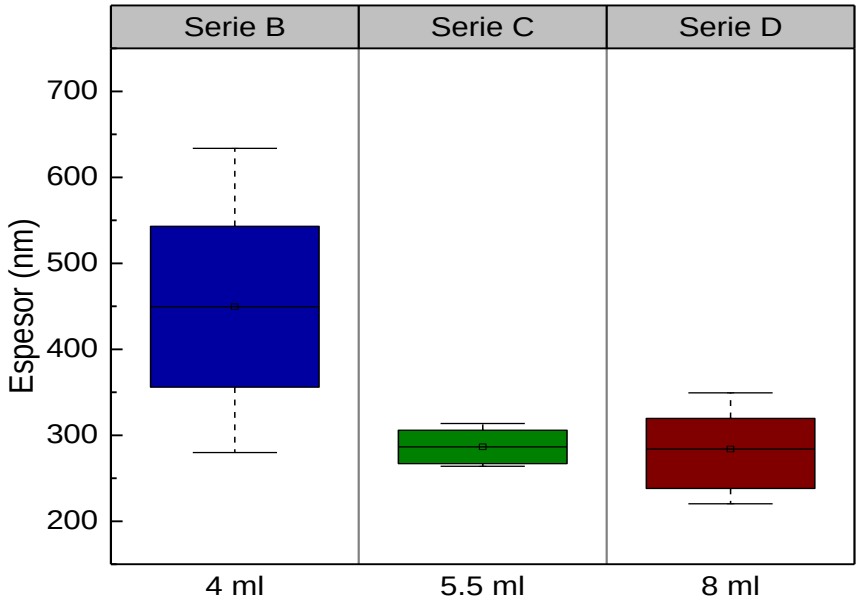

Figura 3.1. Análisis de homogeneidad para las serie B, C, y D, depositadas a 70°C por 1 h.

Para seleccionar la mejor película entre la serie C y D además del análisis de espesor, se tomó en consideración una inspección visual para identificar adherencia y compactibilidad. En la figura 3.2 se muestran las fotografías tomadas de las películas crecidas con las formulaciones de la serie C y D.

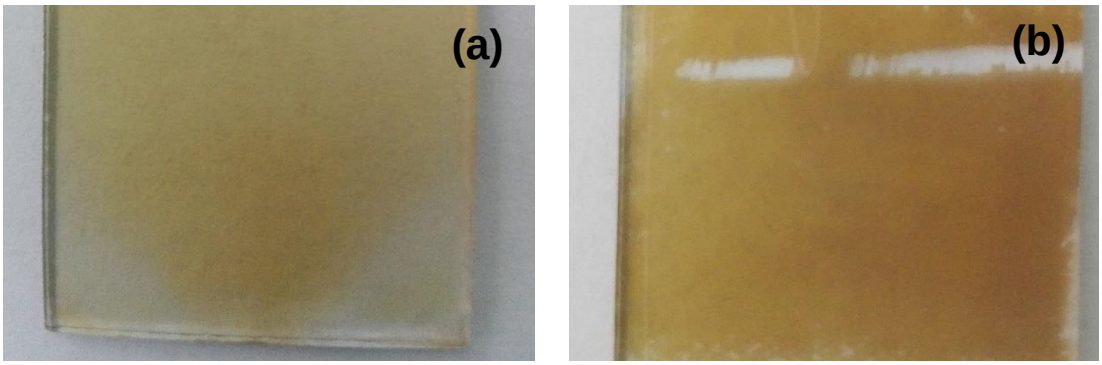

Figura 3.2 Fotografías tomadas de las películas delgadas crecidas siguiendo las formulaciones de la serie C (a) y serie D (b).

En la imagen 3.2a se observa la fotografía tomada de una película crecida utilizando la formulación de la serie C (5.5 mL de TEA), en dicha imagen se aprecia una película con áreas sin recubrir, así como una coloración irregular, lo que sugiere que la película no es uniforme en cuanto a espesor. Por otro lado, la figura 3.2b muestra la fotografía de la película crecida con la formulación de la serie D (8 mL de TEA),

en esta se distingue una película con un deposito homogéneo y totalmente recubierta. Tomando en consideración los criterios mencionados anteriormente se seleccionó la serie D como la mejor.

3.2. Variación de la temperatura

Una vez establecida la formulación con la cantidad de trietanolamina con la mejor adherencia, compactibilidad y espesor, se realizaron depósitos de películas delgadas modificando la temperatura del baño: serie D1, 70°C; serie D2, 50°C; serie D3, 35°C y serie D4, 22°C (T_{amb}), con la finalidad de encontrar las condiciones idóneas que proporcionen películas con buena adherencia, homogeneidad, menor agrietamiento y porosidad. La selección de las mejores películas se realizó siguiendo los mismos criterios que en la sección 3.1. En la figura 3.3 se muestran los espesores obtenidos para las series D1, D2, D3 y D4.

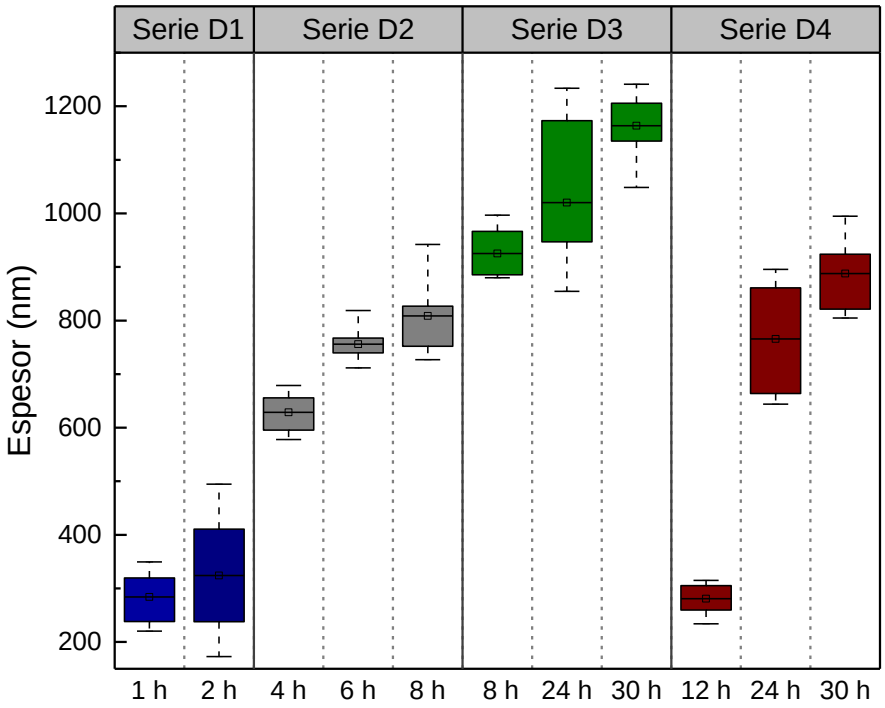

Figura 3.3. Espesores de las serie D1, D2, D3 y D4, obtenidos por perfilometría.

De la figura 3.3 se observan los diferentes espesores a diferentes temperaturas y tiempos de depósito indicados en la tabla 2.3. De los resultados obtenidos en la serie D1, la película depositada por 1 h muestra una superficie cubierta uniformemente además de tener buena homogeneidad y adherencia (figura 3.4a), sin embargo al incrementar el tiempo de depósito a 2 h la película no aumento significativamente su espesor, presentando además una pérdida de material que se atribuye a que el sistema alcanzó el equilibrio químico, en el que la velocidad de formación de la película se iguala a la velocidad de disolución de esta [26], disolviendo parte del material depositado sobre el sustrato y re-depositándose de manera aleatoria ya sea sobre el sustrato o sobre las paredes del recipiente resultando una superficie no recubierta por completo (figura 3.4b).

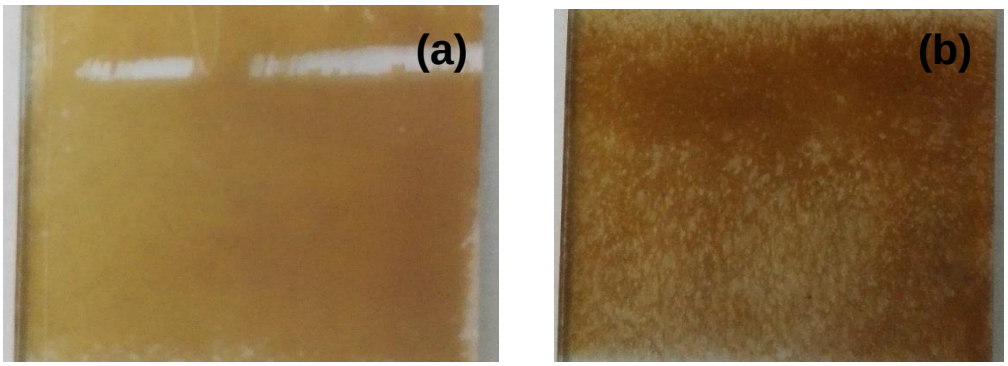

Figura 3.4 Fotografías tomadas de las películas delgadas crecidas siguiendo las formulaciones de la serie D1 después de 1 hora de depósito (a) y 2 horas de depósito (b).

De las películas depositadas por la serie D2, D3 y D4 se observa un incremento en el espesor al realizarse el depósito durante mayor tiempo con respecto a las películas de la serie D1, esto puede deberse en parte a que al disminuir la temperatura, aumenta la sedimentación, lo que incrementa la cantidad de material disponible para depositarse. Por otro lado de acuerdo con Jayasree et. al, una temperatura menor del baño disminuye la velocidad de deposición lo que puede influir en la homogeneidad y cristalinidad de las películas delgadas [7].

En particular para la serie D2 (50 °C), se observa un incremento gradual en el espesor, llegando a un máximo entre las 6 y 8 horas de depósito. Sin embargo, como se muestra en la figura 3.5, en este punto el material depositado en las películas delgadas comienza a disolverse generando zonas altamente rugosas y con pérdida de material en algunas partes de la superficie.

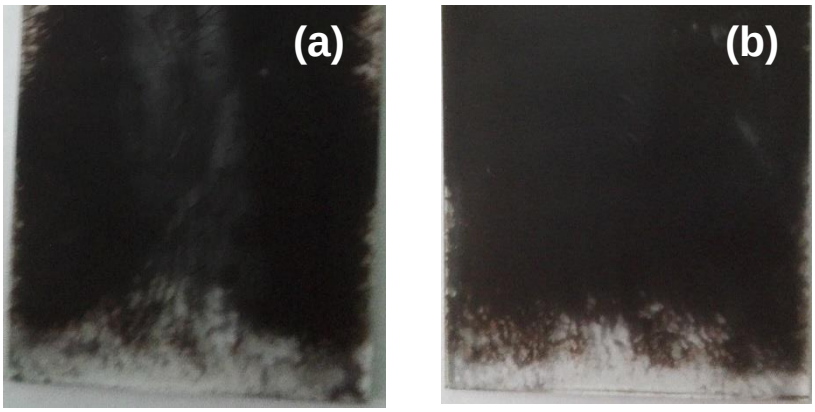

Figura 3.5 Fotografías tomadas de las películas delgadas crecidas siguiendo las formulaciones de la serie D2 después de 6 horas de depósito a 50°C (a) y 8 horas de depósito (b).

Con respecto a los resultados obtenidos de la serie D3 (35°C), es aún más notorio el incremento en el espesor de las películas delgadas, no obstante, pese a que en esta serie se consiguieron los mayores espesores promedio, las películas crecidas con esta formulación también presentaron la mayor rugosidad (ver Fig. 3.3), así, por ejemplo, el espesor de la película con 24 horas de depósito va de 854 nm a 1.23 µm.

Por otra parte, como se muestra en la figura 3.6a, la película con 8 h de depósito presentó una superficie homogénea y sin la presencia de áreas sin recubrir. Asimismo, la película con 30 h de depósito pese a tener el mayor espesor promedio de todas las series (1.16 µm), presentó áreas sin recubrir (señalado con flechas color blanco en la figura 3.6b) lo que se atribuye a procesos de disolución/depósito una vez alcanzado el equilibrio químico.

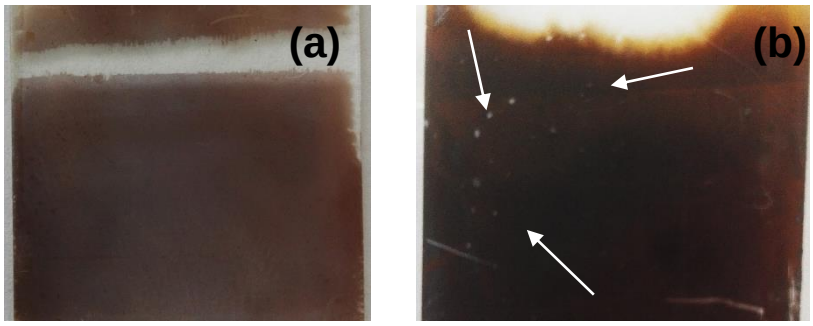

Figura 3.6 Fotografías tomadas de las películas delgadas crecidas a 35°C siguiendo las formulaciones de la serie D3 después de 8 horas de depósito (a) y 30 horas de depósito (b).

Por último, de la serie D4 (22°C) y de acuerdo al criterio establecido para seleccionar la o las mejores películas, destacan las películas delgadas con 24 y 30 h de depósito. En la figura 3.7 se muestran fotografías tomadas de las películas mencionadas anteriormente. En esta figura se muestra que la película con 24 h de depósito, con un espesor promedio de 765 nm, está completamente recubierta y con una coloración uniforme lo que sugiere un depósito homogéneo y ordenado atribuido a una velocidad de depósito lenta como consecuencia de la baja temperatura del baño. Por otra parte, aunque el espesor promedio de la película con 30 h de depósito es mayor (887 nm), presenta variaciones importantes en la tonalidad en diferentes áreas lo que sumado a la presencia de pequeños puntos sin material señalados con flechas blancas en los bordes de la película, sugiere una superficie irregular y rugosa como consecuencia de la disolución y re-deposición de la película delgada.

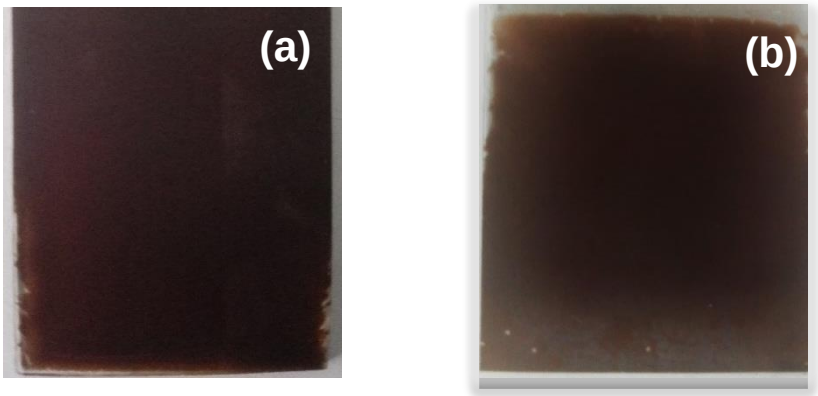

Figura 3.7 Fotografías tomadas de las películas delgadas crecidas siguiendo las formulaciones de la serie D4 después de 24 horas de depósito (a) y 30 horas de depósito (b).

De acuerdo con la figura 3.3 y en concordancia con los criterios mencionados anteriormente, se identificaron 3 películas potenciales con elevado espesor y superficie recubierta homogéneamente: serie D4 con 24 h de depósito, serie D3 con 8 h de depósito y serie D2 con 8 h de depósito. Para determinar la mejor película se compararon los espesores de dichas películas, además mediante microscopia óptica se complementaron los resultados. En la figura 3.8 se presentan las micrografías de las películas antes mencionadas así como sus espesores promedio correspondientes.

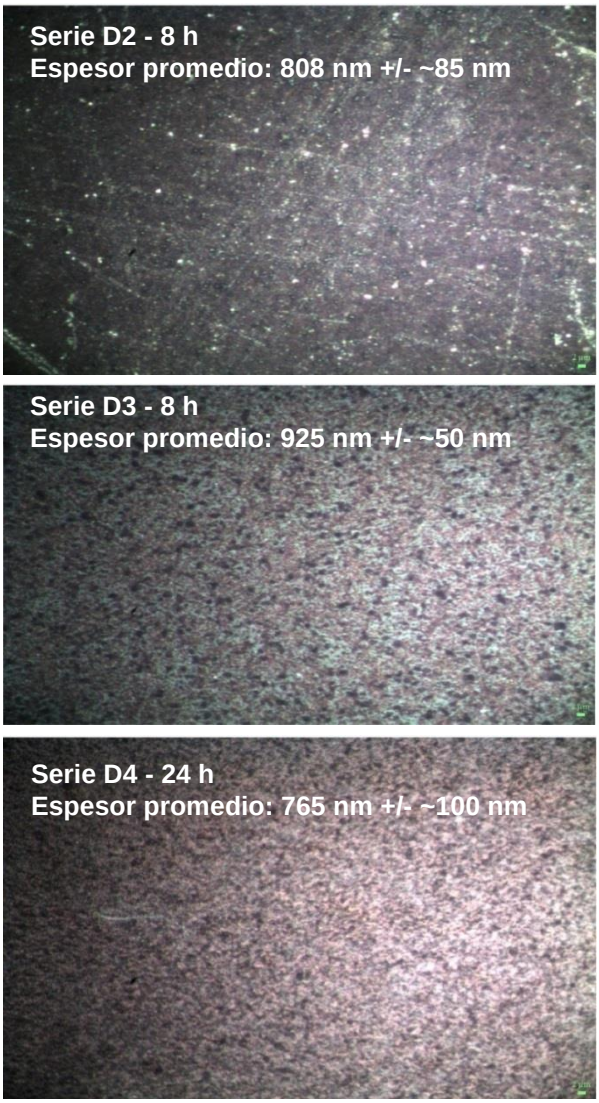

Figura 3.8. Micrografías de las películas con la mejor relación espesor/homogeneidad con amplificación de 50 X.

Como se muestra en la figura 3.8 la película con el mayor espesor es la de la serie D3 y 8 h de depósito (figura 3.8b), sin embargo al analizar las micrografías de las 3 películas, la película de la serie D4 con 24 h de depósito (figura 3.8c) es la que presenta la estructura más compacta y uniforme, lo que sugiere una cantidad de material distribuido homogéneamente a lo largo de toda la película. Con respecto a la película de la serie D2 con 8 h de depósito, aunque el espesor se encuentra entre los valores de las películas antes mencionadas, esta película presenta una gran cantidad de defectos causados por el desprendimiento de material, lo que la descarta de acuerdo con los criterios establecidos inicialmente. Dicho lo anterior, la película de la serie D4 con 24 h de depósito se seleccionó como aquella con la mejor adherencia, compactibilidad y espesor y en las siguientes secciones se mostrará el análisis de sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de acuerdo con la metodología indicada en el capítulo 2.

3.3. Propiedades estructurales de la película delgada de SnS D4 – 24 h

3.3.1. Difracción de rayos X

En la figura 3.9 se presenta el patrón de difracción de la película delgada crecida por la serie D4 (8 ml de TEA y 24 horas de depósito). En el difractograma se observan reflexiones bien definidas en las posiciones 2θ (°): 25.76, 26.66, 30.82, 31.02, 31.72, 39.08, 44.38 y 52.7, que corresponden con los planos cristalinos (120), (021), (101), (111), (040), (131), (141) y (122) respectivamente, de la fase ortorrómbica del SnS (Herzenbergita) de acuerdo con la ficha JCPDS #39-0354.

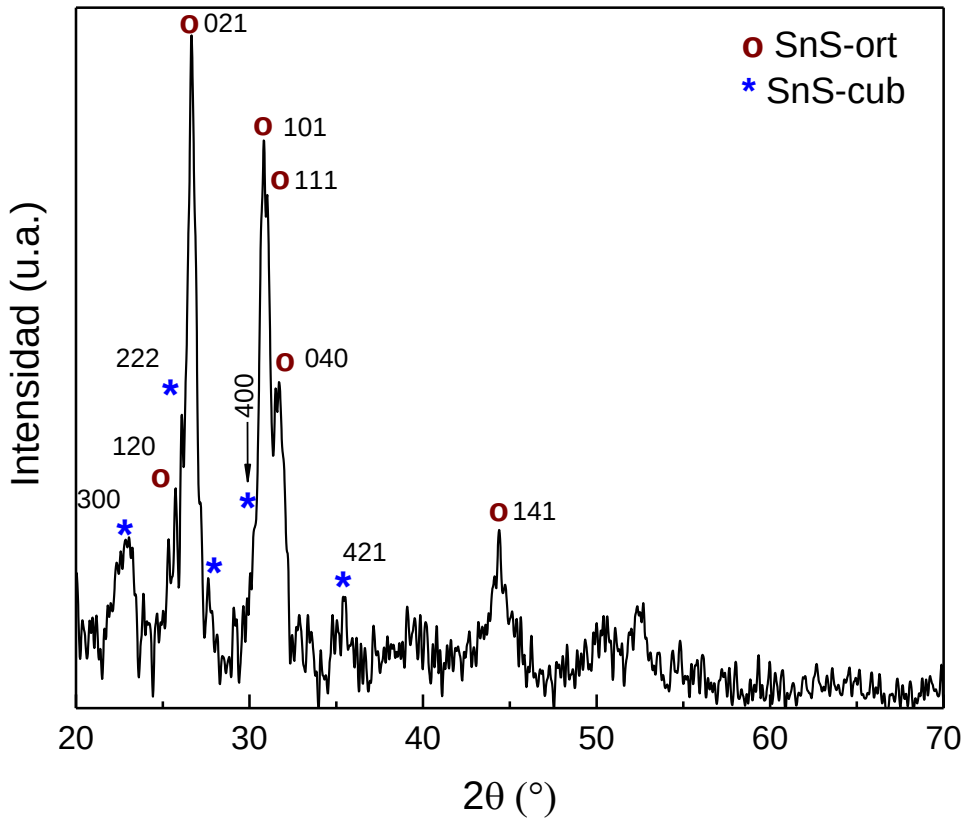

Figura 3.9. Patrón de difracción de película delgada de la serie D4 con 24 h de depósito.

No obstante, es visible la presencia de reflexiones con menor intensidad (marcadas en asterisco color azul), que no corresponden con el SnS ortorrómbico (SnS-ort). Estas reflexiones son atribuidas a la presencia del polimorfo del SnS con estructura cúbica (SnS-cub). De acuerdo con Nair et. al [36] y Abutbul et. al [37,38], quienes recientemente han estudiado la estructura cristalina del SnS-cub utilizando difracción de rayos X, el SnS-cub posee una estructura cúbica simple compuesta de 64 átomos por celda unitaria y con parámetro de red a=11.59 Å. De modo que, a partir del análisis presentado por Nair et. al [36] fue posible asignar las reflexiones en las posiciones 2θ (°): 23.02, 26.1, 30.26, 32.86, 35.52 y 50.6 a los planos cristalinos: (300), (222), (400), (411), (421) y (540) correspondiente a una fase de SnS-cúbica, recientemente descubierta. Además, de acuerdo con Nair et. al, la aparición de la fase cristalina de SnS cúbico utilizando CBD se ve favorecida a bajas temperaturas (~10-17°C), lo que sugiere que las condiciones establecidas para la

película D4 – h 24 h (22°C ± 2°C) pueden dar lugar a la formación de esta estructura cristalina.

3.3.2. Espectroscopia Raman

En la figura 3.10 se muestran los resultados de espectroscopia Raman. En la gráfica se observan bandas en las posiciones: 69 cm^{-1}, 88 cm^{-1}, 107 cm^{-1}, 171 cm^{-1} y 191 cm^{-1} que corresponden a SnS en fase ortorrómbica [37,39,40]. De acuerdo con Nikolic et. al, quienes obtuvieron monocristales de SnS, las bandas en las posiciones cercanas a 69 cm^{-1}, 107 cm^{-1} y 171 cm^{-1} corresponden con los modos normales de vibración B_{1g}, A_g y B_{2g} respectivamente [40]. Por otra parte, las bandas centradas en 85 y 192 cm^{-1} son atribuidos al modo de vibración B_{2g} y A_g de la fase ortorrómbica del SnS [39].

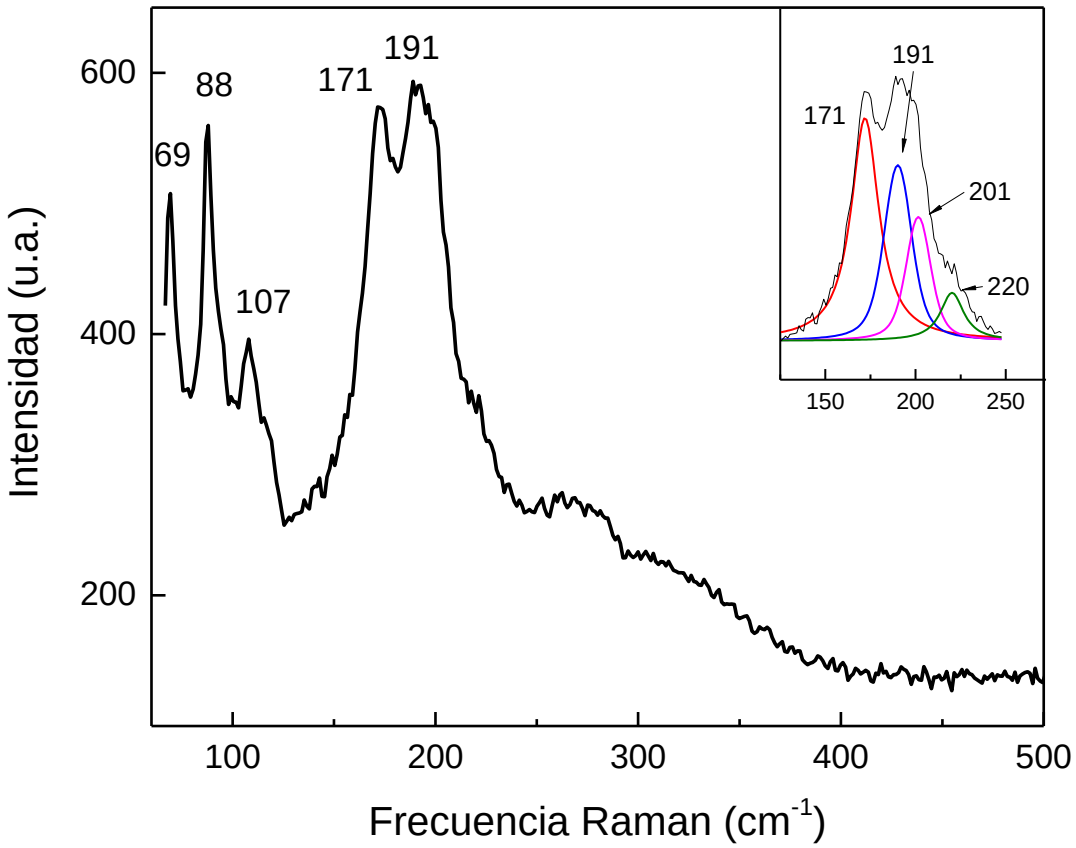

Figura 3.10. Espectro Raman de película delgada de la serie D4 con 24 h de depósito. En la esquina superior derecha se muestra la deconvolución de las bandas en el rango de 130 a 250 cm^{-1}.

Sin embargo, se observa que la banda centrada a 191 cm^{-1} no es simétrica y es notaria la presencia de otras bandas que se superponen entre sí. Por lo tanto, para resolver estas bandas, se realizó una deconvolución en la región comprendida entre 130 cm^{-1} y 250 cm^{-1}. La deconvolución de esta zona se muestra en la esquina superior derecha de la figura 3.10 y llevó a la identificación de 4 bandas a 171 cm^{-1}, 190 cm^{-1}, 201 cm^{-1} y 220 cm^{-1}. De estas, las bandas a 171 y 190 cm-1 ya fueron asignadas previamente y la banda ubicada a 220 cm^{-1} se atribuye al modo A_g de la fase ortorrómbica de SnS [37,39]. No obstante, la aparición de la banda a 201 cm^{-1} coincide con lo observado por Abutbul et. al [37] quienes sugieren que esta banda es característica del SnS con estructura cúbica. Dicho lo anterior y al no encontrarse otras fases en difracción de rayos X se concluye que la película delgada (D4 - 24 h) está constituida por SnS ortorrómbico como fase principal con SnS cúbico como fase secundaria.

3.3.3. Microscopia electrónica de barrido

En la figura 3.11 se presentan los resultados de microscopia electrónica de barrido (SEM) para la película D4 – 24 h, utilizando diferentes amplificaciones. La figura 3.11(a) corresponde a la micrografía tomada con una amplificación de 25,000X, en ella se muestra una visión general de la morfología superficial de la película, presentando una formación de hojuelas compactas e interconectadas con una distribución uniforme. Dicha morfología, corresponde a un crecimiento en forma de islas que posteriormente forman una fase compacta de acuerdo al modelo de crecimiento de Volmer-Weber La figura 3.11 (b) por su parte, ilustra la micrografía de la misma muestra pero con una amplificación de 100,000X, en dicha imagen se distinguen con mayor detalle la forma de las hojuelas y como estas a su vez presentan en su superficie granos irregulares.

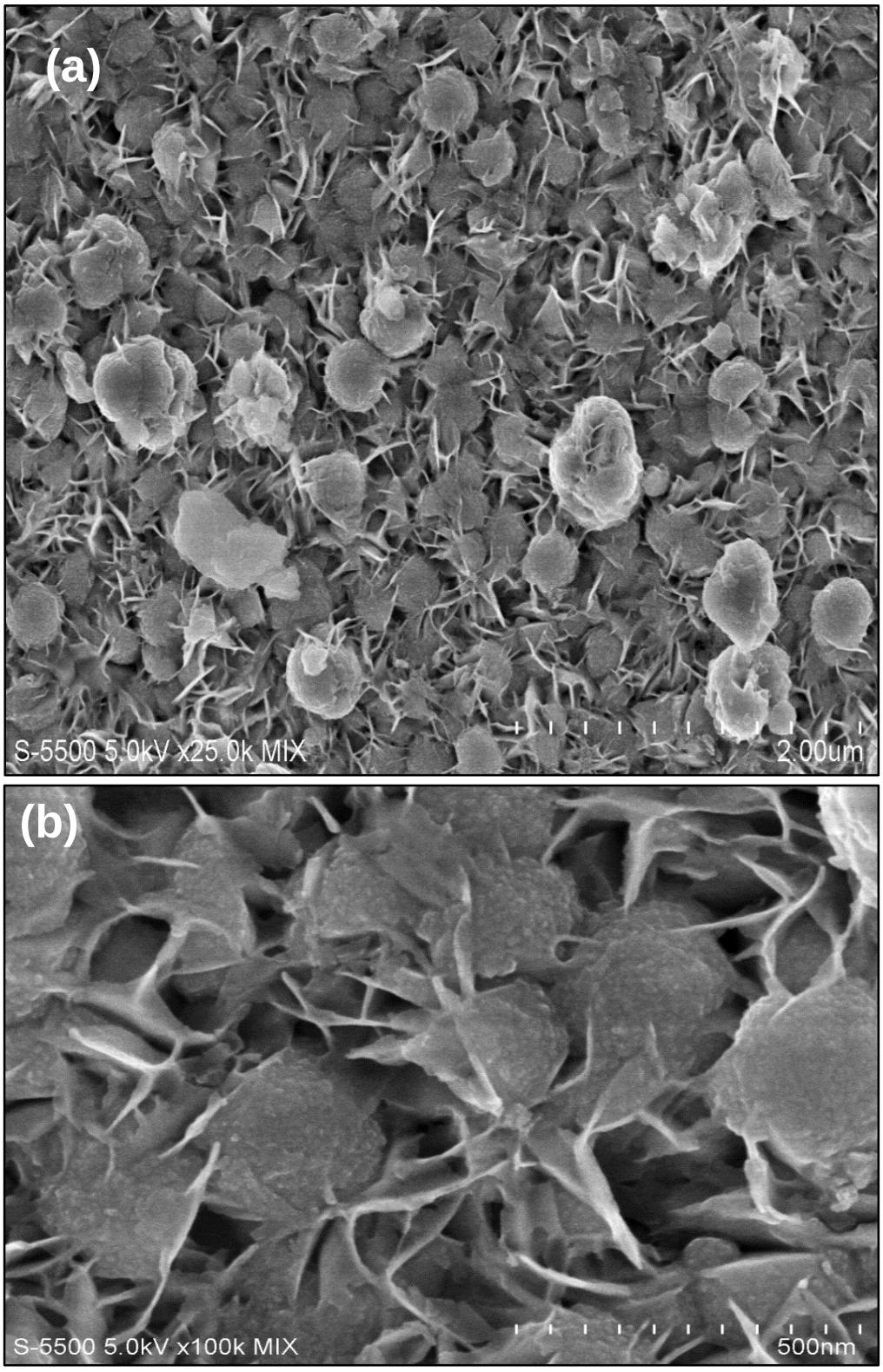

Figura 3.11 Imágenes SEM de la película de SnS obtenida a 22°C y 24 h de depósito con amplificaciones de (a) 25,000 X y (b) 100,000 X.

Por otro lado, el análisis elemental de la película se realizó utilizando espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, como se muestra en la figura 3.13. En el espectro se observan los picos característicos de emisión del Sn y S con una razón atómica Sn:S 1:0.85, lo que indica una composición muy cercana a la estequiometria ideal. Además, es notoria la presencia de Si, O, Na, Ca, Al y Mg, así como C y N. Dichos elementos provienen tanto del sustrato como de los precursores iniciales, respectivamente.

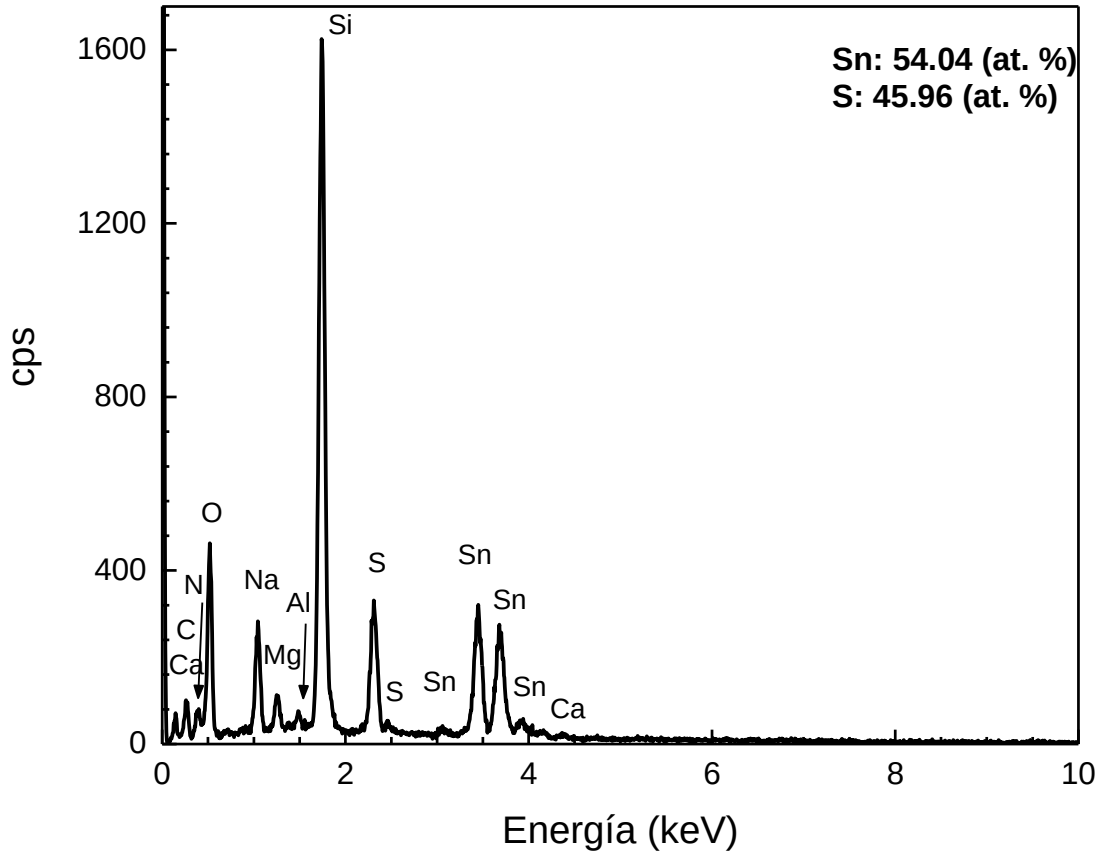

Figura 3.13. Espectro de emisión de rayos X de la película de SnS D4 – 24 h.

3.4. Propiedades eléctricas

3.4.1. Fotorrespuesta

Las mediciones de fotorrespuesta se muestran en la figura 3.14. Antes de aplicar el voltaje a la película delgada se dejó por 30 min en oscuro para evitar interferencias debidas a la interacción de la película con la luz ambiental.

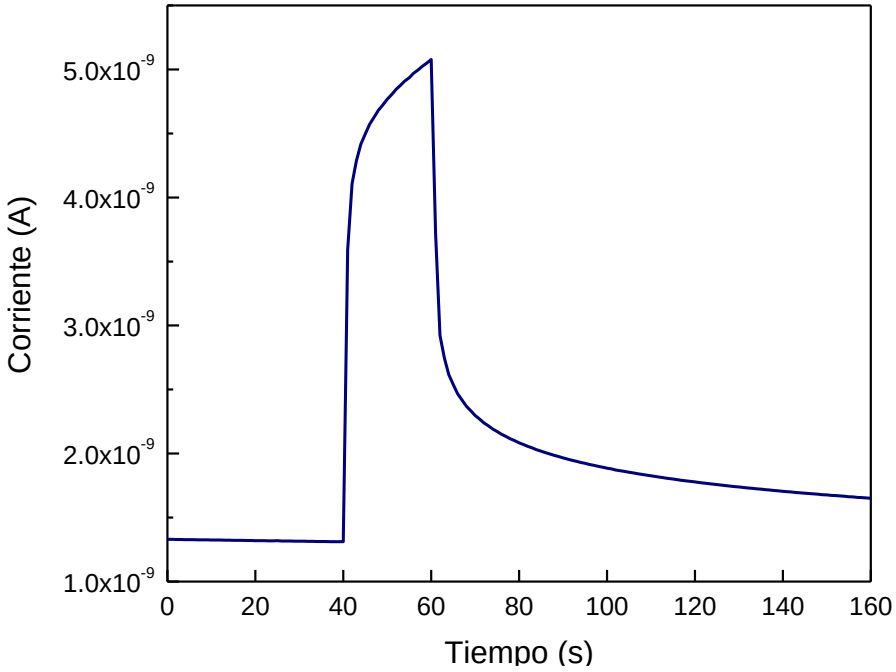

Figura 3.14. Curva de fotorrespuesta de la película de SnS D4 – 24 h.

En la figura se distinguen 3 diferentes etapas que corresponden a la corriente en oscuridad (primeros 40 s), fotocorriente (siguientes 20 s) y apagado de la lámpara. Tanto en la medición en oscuridad como fotocorriente, se calculó la resistividad utilizando la ecuación (13):

$$\rho = \frac{Vbh}{Ix} \ldots (13)$$

donde h es el espesor (con un valor de 765 nm = 0.0000765 cm), b es la longitud de los contactos (0.3 cm) y x es la separación entre contactos (0.5 cm).

En la primera etapa se aplicó una diferencia de potencial de 10 V y se midió la corriente I en obscuridad, en este lapso se observa una respuesta constante de la corriente en función del tiempo, obteniendo un valor de resistividad en oscuro ρ_{os} = 3.47 x 10^5 Ω-cm.

En la etapa de fotocorriente, se enciende una lámpara de tungsteno con una intensidad de 1000 W-m^{-2}. En esta etapa se observa un abrupto incremento en la corriente medida debido a la foto-generación de pares electrón-hueco, seguido de

un incremento gradual de la corriente hasta llegar al máximo valor medido. Este comportamiento puede entenderse si se considera que los huecos foto-generados, quedan atrapados debido a los defectos presentes en la película delgada, lo que captura más electrones [41]. La foto-resistividad en este período fue de 9.62 x 10^4 Ω-cm, dichos valores de resistividad están de acuerdo con lo reportado para este material [36]. Por último, al apagar la lámpara, se observa una disminución gradual de la corriente, lo que corresponde al fenómeno de fotocorriente persistente (PPC por sus siglas en inglés), en este proceso existe una recombinación entre electrones y huecos para restaurar el equilibrio, la disminución paulatina de la corriente, posterior a la iluminación, indica la posible presencia trampas que retienen a los portadores de carga retardando el proceso de recombinación [10,17].

3.5. Propiedades ópticas

3.5.1. Espectroscopia de absorción en la región ultravioleta-visible e infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR)

En la figura 3.15 se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia de la película D4 – 24 h en el rango de 250-1250 nm. En ambos espectros se observa el borde de absorción entre 600 y 1000 nm, lo que indica que la película delgada absorbe en la región visible y comienzos del infrarrojo cercano. A partir de las mediciones de reflectancia y transmitancia, se calcularon el coeficiente de absorción, el índice de refracción n y el coeficiente de extinción k. Por último, con ayuda del método de Tauc se determinó la energía de brecha prohibida así como el tipo de transición.

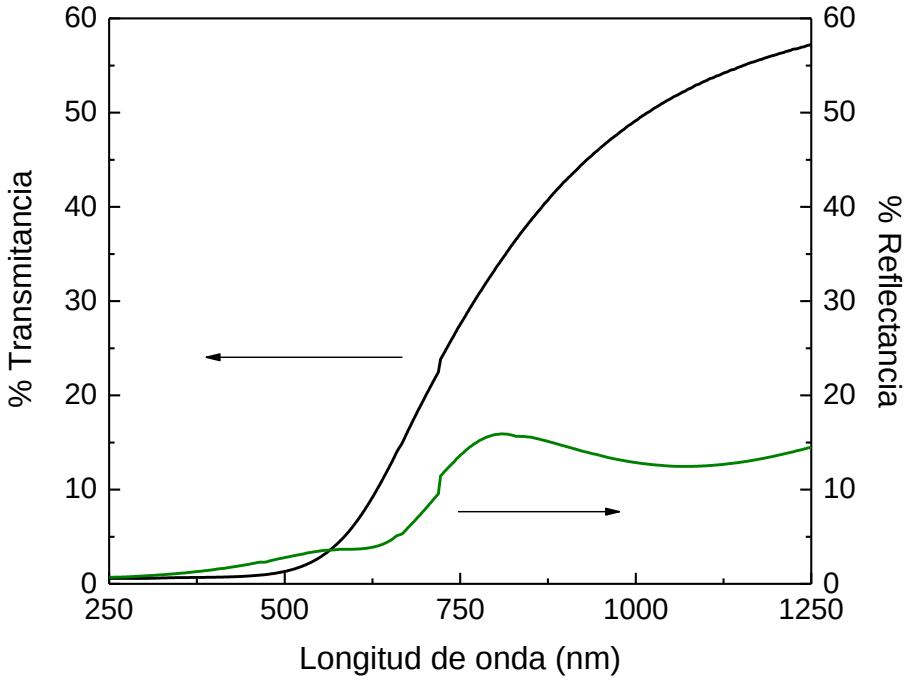

Figura 3.15. Espectros de transmitancia y reflectancia de la película de SnS D4 – 24 h.

Para determinar el coeficiente de absorción α de la película D4 – 24 h con espesor h, se utilizaron las ecuaciones (16) y (17) (sección 1.3.3.1):

$$A = -log_{10}(T) \ldots (16) \qquad A = \frac{\alpha h}{log_e(10)} \ldots (17)$$

donde A es la absorbancia, T es la transmitancia y h es el espesor. Utilizando la ecuación (16) se calculó la absorbancia A y posteriormente utilizando la ecuación (17) se determinó el coeficiente de absorción α. En la figura 3.16 se muestra la gráfica del coeficiente de absorción contra la longitud de onda de dicha película. Los resultados presentados en dicha grafica muestran que hay una caída suave en el valor de α, en el rango de 500 a 750 nm, indicando que la película absorbe en casi todo el rango visible con un coeficiente de absorción del orden de 10^4 cm $^{-1}$. Dichos valores son similares a los reportados por Gao et. al quienes depositaron películas delgadas de SnS utilizando la misma técnica [10].

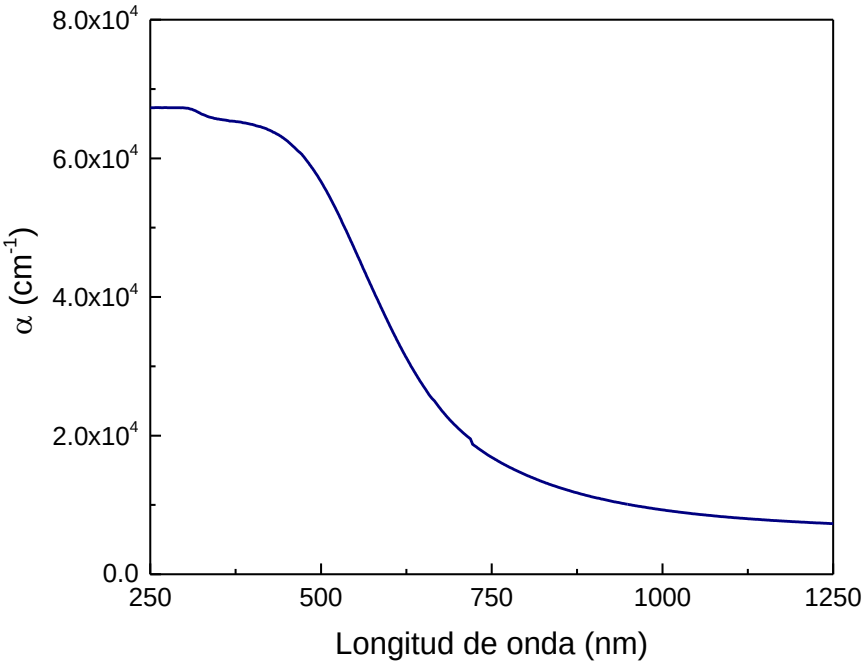

Figura 3.16 Coeficiente de absorción calculado para la película de SnS D4 – 24 h.

Posteriormente, una vez estimado el coeficiente de absorción α, se determinó el coeficiente de extinción k para cada longitud de onda λ, de acuerdo con la ecuación (19):

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \dots (19)$$

Asimismo con ayuda del coeficiente de extinción y la reflectancia R se calculó el índice de refracción n a partir de la ecuación (21):

$$n = \frac{1 + R + \sqrt{4R - k^2(R-1)^2}}{1 - R} \dots (21)$$

En la figura 3.17 se muestran los valores calculados de n y k para la película de SnS utilizando las ecuaciones antes mencionadas. En la curva correspondiente a la parte real n se observa la formación de un pico justo en el borde de absorción, en la región entre 600-1000 nm, que de acuerdo a la literatura corresponde con el comportamiento del índice de refracción real para películas de SnS [42]. Por otra parte, con respecto a k se distingue un ligero incremento a menores longitudes de

onda, seguido de una disminución gradual que tiende a valores de k cercanos a cero conforme la longitud de onda aumenta. Este comportamiento se debe a la relación entre k y la cantidad de luz absorbida, de modo que, justo después del borde de absorción el valor de k decrece debido a una disminución en la absorción de luz como se observa en la figura 3.16.

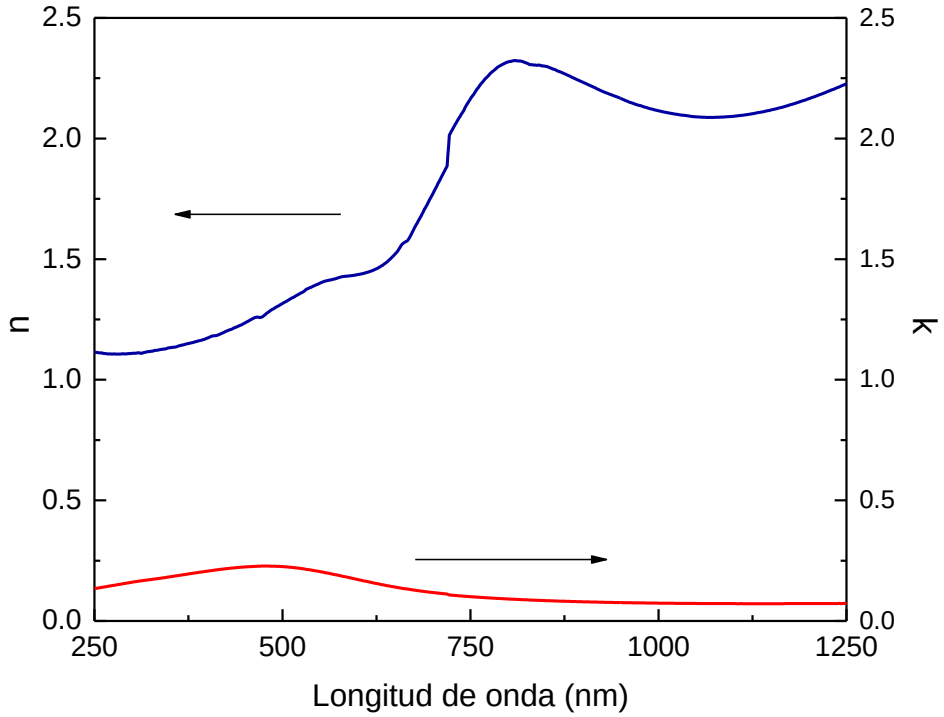

Figura 3.17. Índice de refracción y coeficiente de extinción de la película delgada de SnS.

Por otro lado, el cálculo de la energía de brecha prohibida E_g se realizó utilizando el método de Tauc de acuerdo con la ecuación (22):

$$\alpha h\nu = K(h\nu - E_g)^m \ldots (22),$$

donde K es una constante, $h\nu$ es la energía del fotón y m indica el tipo de transición (m = 1/2, 2 para transición directa y transición indirecta respectivamente). Con respecto a lo observado en este trabajo, el ajuste de los datos muestra que de la película de SnS se ajusta mejor a una transición directa (m = 1/2). En la figura 3.18 se presenta la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ donde la energía de brecha prohibida se

obtiene de la extrapolación de la zona lineal al atravesar el eje correspondiente a la energía del fotón.

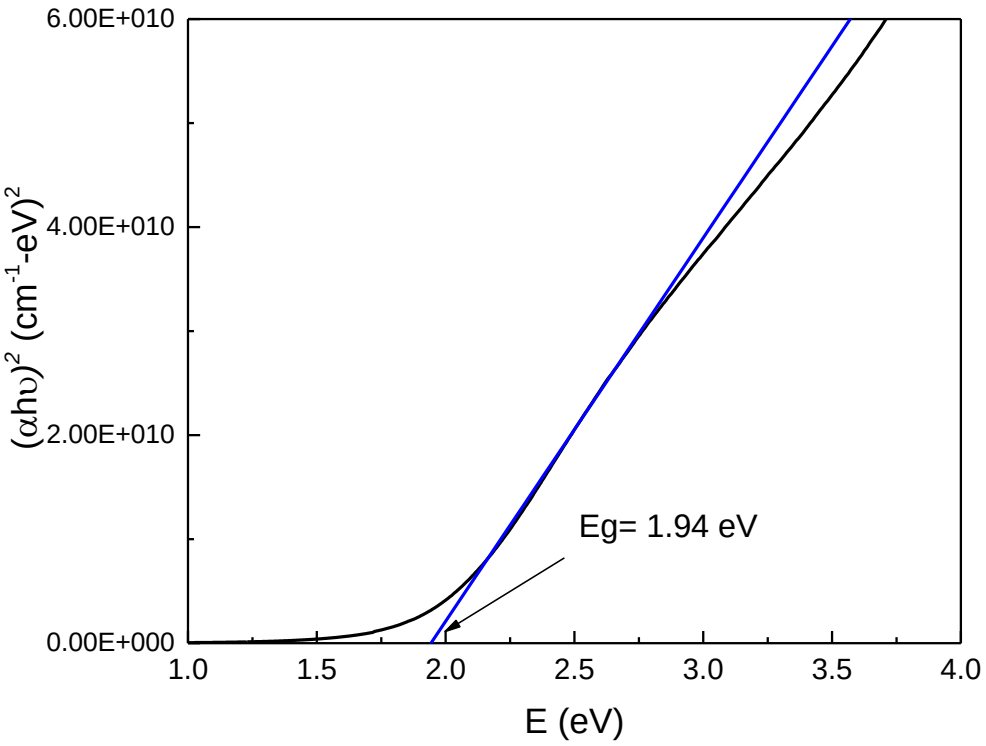

Figura 3.18. Grafico $(\boldsymbol{\alpha} hv)^2$ contra hv para determinar la energía de brecha prohibida.

En la gráfica se muestra un valor E_g de 1.94 eV, no obstante, en la literatura frecuentemente se reporta el valor de E_g entre 1.5-1.7 eV [7,11]. Dicho corrimiento en la energía de brecha prohibida puede atribuirse en parte a la presencia de la fase cubica del SnS que posee un valor de E_g más alto alrededor de 1.84 eV [43].

3.5.2. Modelado con DDSCAT

El modelado de la transmitancia y reflectancia de la película delgada de SnS se realizó utilizando los valores del índice de refracción complejo mostrados en la figura 3.17 y con incidencia normal a la superficie.

En la figura 3.19 se muestra la prueba de convergencia modificando el espaciamiento entre dipolos d desde 10 nm hasta 40 nm y con espesor constante (760 nm), con la finalidad de establecer los parámetros requeridos para un cálculo preciso y con el menor costo computacional.

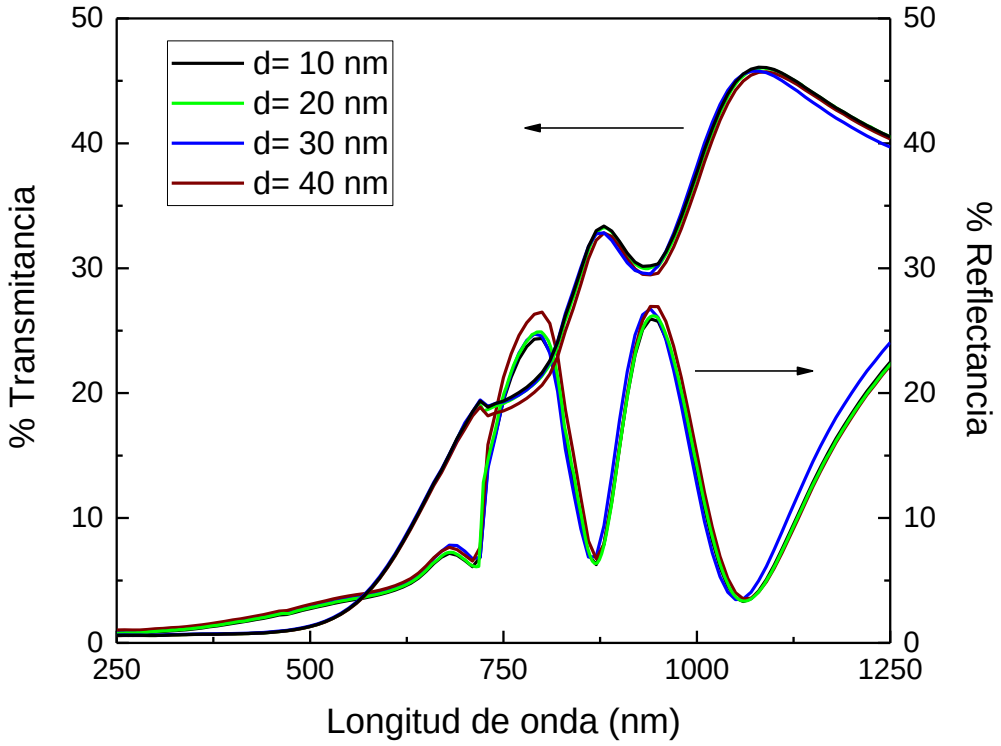

Figura 3.19. Prueba de convergencia modificando el espaciamiento entre dipolos desde 10 hasta 40 nm.

En la gráfica se observan los espectros de reflectancia y transmitancia para diferentes valores de d (10, 20, 30 y 40 nm), los cuales muestran una tendencia similar, sin embargo, conforme el espacio entre dipolos disminuye (aumento en la cantidad total de dipolos), se aprecia que los valores no muestran cambio significativo a partir de d= 20 nm, esto sugiere que a partir de este valor los resultados serán los mismos sin importar el incremento en la cantidad de dipolos para modelar la película delgada, razón por la cual se tomó d= 20 nm como el valor óptimo necesario para alcanzar la convergencia en los resultados. A su vez, en la gráfica se observa que a diferencia de los espectros de transmitancia y reflectancia experimentales, los resultados obtenidos por DDSCAT presentan una serie de

máximos y mínimos, debido a efectos de interferencia esto corresponde con el comportamiento esperado para una película delgada ideal, es decir, con espesor uniforme, sin rugosidad ni defectos [44]. Las variaciones encontradas entre la película modelada y la experimental radican en que al introducir los parámetros iniciales al código no se tomaron en cuenta las variaciones en el espesor ni la rugosidad que se observaron en perfilometría. Como consecuencia, DDSCAT modeló una película completamente homogénea de espesor uniforme y sin defectos.

Se sabe que la rugosidad de una película tiene como consecuencia una disminución en la intensidad de los mínimos y máximos de interferencia, para considerar la rugosidad en el modelo hemos calculado los espectros de transmitancia y reflectancia sin la influencia del efecto de interferencia de acuerdo con el método de las envolventes propuesto por Swanepoel [44]. Este método consiste en el ajuste de 2 curvas que conecten los máximos y los mínimos, posteriormente se establece la respuesta óptica media como el promedio geométrico de las curvas que pasen por los máximos y los mínimos.

Usando en todos los cálculos el espaciamiento óptimo entre dipolos (d= 20 nm), se realizaron, cálculos a diferentes espesores (660, 760 y 860 nm) de acuerdo con los resultados encontrados en perfilometría para la película delgada de SnS crecida a 22°C y 24 h de depósito (ver Figura 3.8), lo anterior se realizó con la finalidad de abarcar el intervalo de espesores medidos y observar la influencia del cambio en el espesor en la respuesta óptica. Asimismo, se realizó el ajuste de las envolventes para aproximar los resultados modelados a los experimentales.

En la figura 3.20 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia calculados a 660, 760 y 860 nm (curvas verdes), además, utilizando el método de la envolvente se realizó un ajuste que conecta los máximos y los mínimos (curvas grises), así como el promedio geométrico (curvas rojas), por último se incluyen los espectros experimentales para comparar los resultados (curvas negras).

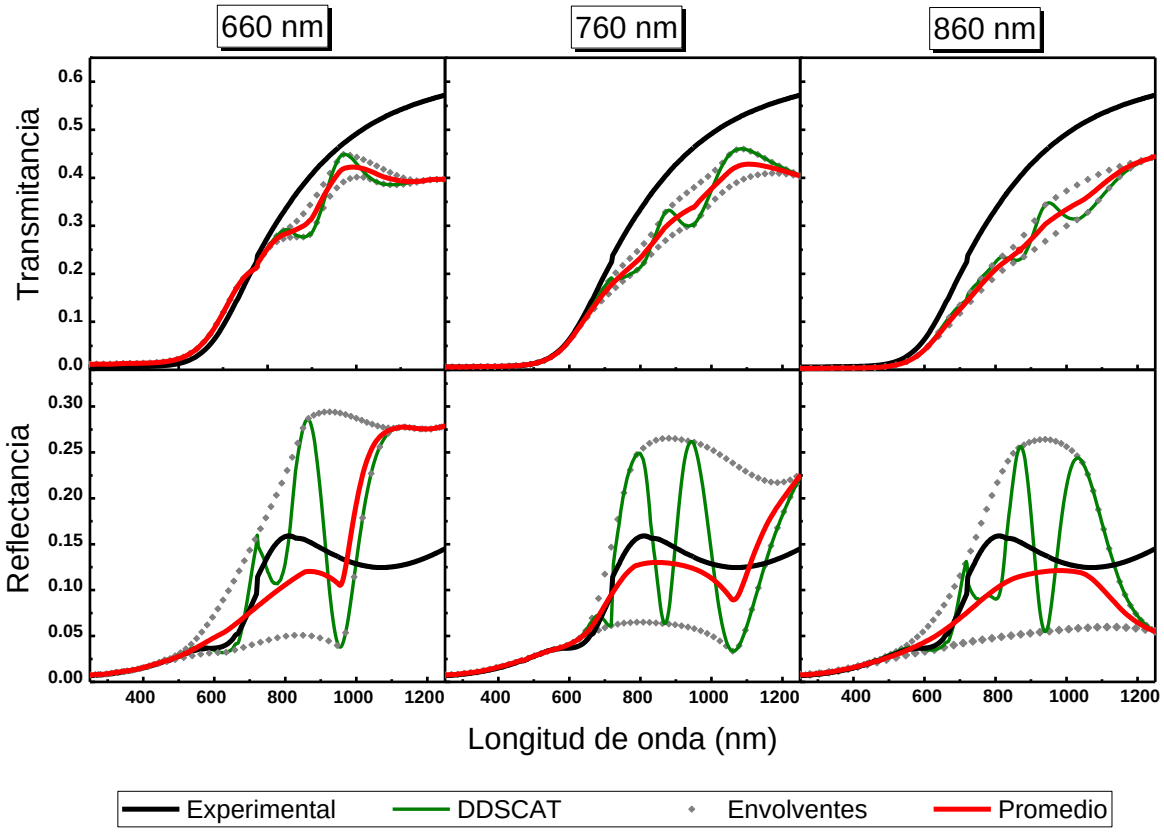

Figura 3.20. Comparación de los espectros de trasnmitancia y reflectancia modelados por DDSCAT (curvas verdes) y experimentales (curvas negras). Las curvas en color gris punteadas señalan el ajuste de las envolventes y la curva roja corresponde con el promedio geométrico de éstas.

En la Figura 3.20, los espectros de T experimentales y calculados (fila superior) para películas de grosor de 660, 760 y 860 nm muestran un comportamiento cualitativo similar en la región donde se encuentra el borde de absorción, en particular a longitudes de onda entre 250 y 750 nm. El cálculo de T con grosor de 760nm (grosor promedio estimado por perfilometría) reproduce bien la transmitancia experimental en esa región, con lo que se corrobora que el grosor promedio estimado por perfilometría es representativo de la película D4 – 24 h. Las diferencias entre la T medida experimentalmente (línea negra) y la calculada con DDSCAT para el grosor promedio (760 nm) pueden deberse principalmente a que el grosor no es el mismo a lo largo de toda la muestra.

Al comparar la T calculada para los distintos grosores (líneas verdes) se aprecia que conforme aumenta el grosor, la intensidad de los máximos y mínimos va disminuyendo, lo que genera que la curva asociada al valor promedio de las envolventes decaiga más rápido. Esta observación se aprecia mejor en la Figura 3.21. Este resultado sugiere que películas con distinto grosor pueden identificarse a través de la curvatura de su espectro de T, al menos para el intervalo de grosores estudiado.

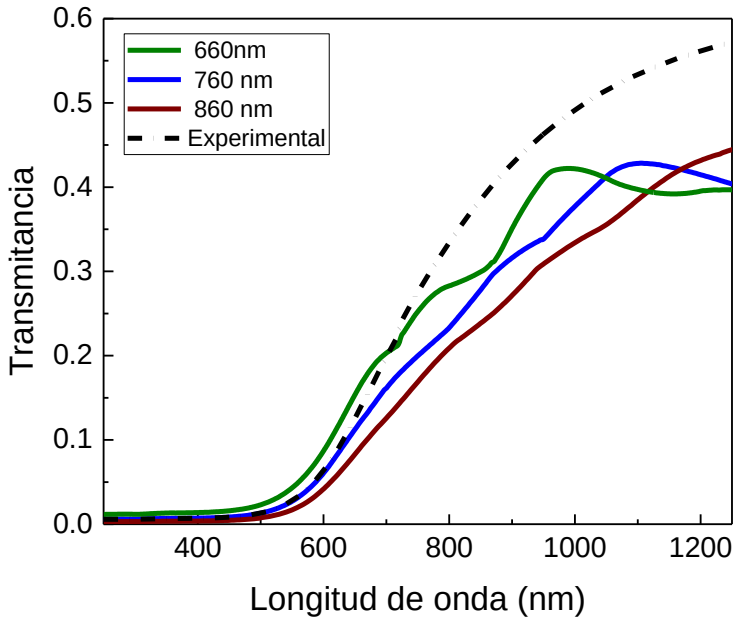

Figura 3.21. Comparación de los espectros de trasnmitancia modelados por DDSCAT a diferentes espesores (660 nm, 760 nm y 860 nm) y el espectro experimental.

En la fila inferior de la Figura 3.20 se muestran los espectros experimentales y calculados de R para los tres grosores de interés. Para longitudes de onda menores a 1,000 nm encontramos un comportamiento similar entre los espectros calculados y el experimental, sin embargo, para longitudes de onda mayores hay desviaciones importantes entre la R modelada y la experimental. Las diferencias entre ambos espectros pueden atribuirse a los valores de n empleados. Para los cálculos es esencial introducir valores de n y k representativos del material de la película, en ese sentido, los valores de n se obtuvieron a través de la medición de R, la cual se hizo empleando espectroscopia UV-Vis, sin embargo, dada la inhomogeneidad y

rugosidad de la película, es posible que valores más precisos de n puedan ser obtenidos con otras técnicas, por ejemplo, Reflectancia difusa.

Por lo anterior, un trabajo a futuro será el realizar mediciones de R por medio de Reflectancia difusa, además de incluir en el modelado teórico-numérico la rugosidad de la superficie y la no uniformidad del grosor de la película.

Conclusiones

- La variación de TEA, tiempo de depósito y temperatura del baño en la técnica de CBD permiten la obtención de películas delgadas de SnS con diferente grado de adherencia y espesores.
- De inspección visual y perfilometría se concluye que bajas temperaturas del baño favorecen el depósito homogéneo de las películas delgadas, siendo la película D4 – 24 h la que muestra mejor relación de adherencia y compactibilidad.
- El análisis de las propiedades estructurales de la película D4 – 24 h indica la presencia de 2 polimorfos del SnS: ortorrómbico y cúbico. Además, posee morfología de hojuelas compactas e interconectadas con una distribución uniforme.
- De los resultados obtenidos en fotorrespuesta, el valor de resistividad fue 3.37 x 10^5 Ω-cm en oscuro y de 9.62 x 10^4 Ω-cm bajo iluminación. Asimismo, se observa la presencia del fenómeno PPC, atribuido al crecimiento granular observado de las imágenes SEM.
- Los espectros Reflectancia y Transmitancia indican la presencia del borde de absorción entre los 600 y 1000 nm, $\propto \sim 10^4$ cm^{-1} y E_g de transición directa de 1.94 eV. Por otra parte, se calcularon los valores n y k de la película delgada de SnS utilizando una metodología sencilla y obteniendo resultados similares a los reportados en la literatura.
- De la concordancia entre los resultados obtenidos por DDSCAT y los experimentales en la región UV y cercana al borde de absorción, se concluye que DDSCAT modela la respuesta óptica de películas delgadas con gran precisión, incluso para películas con un alto grado de rugosidad.

- Por otra parte, diferencias entre el espectro experimental y los calculados con DDSCAT en la región de poca absorción, muestran la fuerte dependencia de la respuesta óptica con la rugosidad y heterogeneidad de la película delgada.

Como trabajo a futuro se plantea el considerar modelado de películas delgadas con diferente grado de rugosidad usando DDSCAT.

Referencias

[1] W. Callister, D. Rethwisch, Materials Science and Engineering. An Introduction, 8ª Edición, John Wiley & Sons, Ltd, 2010.

[2] S. Pizzini, Physical Chemistry of Semiconductor Materials and Processes, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2015. doi:10.1002/9781118514610.

[3] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, The Science and Engineering of Materials, 6ª Edición, Cengage Learning, Stamford, USA, 2010.

[4] A. Hernández-Ramírez, I. Medina-Ramírez, Photocatalytic Semiconductors, Springer, 2015. doi:10.1007/978-3-319-10999-2.

[5] N. Koteeswara Reddy, M. Devika, E.S.R. Gopal, Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 40 (2015) 359–398. doi:10.1080/10408436.2015.1053601.

[6] P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S.B. Kim, J. Heo, L. Sun, Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer, 053901 (2013) 1–5. doi:10.1063/1.4789855.

[7] Y. Jayasree, U. Chalapathi, P. Uday Bhaskar, V.S. Raja, Effect of precursor concentration and bath temperature on the growth of chemical bath deposited tin sulphide thin films, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 2732–2740. doi:10.1016/j.apsusc.2011.10.124.

[8] F.-Y. Ran, Z. Xiao, H. Hiramatsu, K. Ide, H. Hosono, T. Kamiya, SnS thin films prepared by H_2S-free process and its *p* -type thin film transistor, AIP Adv. 6 (2016) 015112. doi:10.1063/1.4940931.

[9] Y. Gupta, P. Arun, A.A. Naudi, M. V. Walz, E.A. Albanesi, Grain size and lattice parameter's influence on band gap of SnS thin nano-crystalline films, Thin Solid Films. 612 (2016) 310–316. doi:10.1016/j.tsf.2016.05.056.

[10] C. Gao, H. Shen, L. Sun, Preparation and properties of zinc blende and

orthorhombic SnS films by chemical bath deposition, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 6750–6755. doi:10.1016/j.apsusc.2011.02.116.

[11] P. Sinsermsuksakul, J. Heo, W. Noh, A.S. Hock, R.G. Gordon, Atomic layer deposition of tin monosulfide thin films, Adv. Energy Mater. 1 (2011) 1116–1125. doi:10.1002/aenm.201100330.

[12] S. Gedi, V.R. Minnam Reddy, T.R. Reddy Kotte, S.H. Kim, C.W. Jeon, Chemically synthesized Ag-doped SnS films for PV applications, Ceram. Int. 42 (2016) 19027–19035. doi:10.1016/j.ceramint.2016.09.059.

[13] S. Zhang, S. Cheng, Thermally evaporated SnS:Cu thin films for solar cells, Micro Nano Lett. 6 (2011) 559. doi:10.1049/mnl.2011.0121.

[14] S.B.K. Moorthy, Thin Film Structures in Energy Applications, Springer, 2015. doi:10.1007/978-3-319-14774-1.

[15] M. Henini, Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques, 2ª Edición, Noyes, Santa Clara, California, 2000. doi:10.1016/S0026-2692(99)00122-6.

[16] B. Danielzik, Thin Films on Glass, Springer, New York, 2003. doi:10.1007/978-3-662-03475-0.

[17] K.L. Chopra, S.R. Das, Thin Film Solar Cells, Springer, New York, 1983. doi:10.1007/978-1-4899-0418-8.

[18] K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta, Thin-film solar cells: an overview, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 12 (2004) 69–92. doi:10.1002/pip.541.

[19] J.M. Albella, Laminas delgadas y recubrimientos preparación, propiedades y aplicaciones, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2003. doi:10.1063/1.1361065.

[20] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne, Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films, Springer, Viena, 2013. doi:10.1007/978-3-211-

99311-8.

[21] A.C. Dhanya, K. Deepa, P.M. Geetanjali, M. Anupama, T.L. Remadevi, Effect of post deposition by UV irradiation on chemical bath deposited tin sulfide thin films, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 116 (2014) 1467–1472. doi:10.1007/s00339-014-8262-1.

[22] P.K. Nair, M.T.S. Nair, V.M. Garcı, O.L. Arenas, Y. Pen, J. Campos, H. Hu, R. Sua, M.E. Rinco, Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 52 (1998) 313–344. doi:10.1016/S0927-0248(97)00237-7.

[23] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O.S. Joo, C.D. Lokhande, Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films, Curr. Appl. Phys. 11 (2011) 117–161. doi:10.1016/j.cap.2010.07.007.

[24] E.N. Kaufmann, R. Abbaschian, P.A. Barnes, A.B. Bocarsly, C.-L. Chien, Characterization of Materials, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2003.

[25] C.R. Brundle, J. Charles A. Evans, W. Shaun, Encyclopedia of Materials Characterization, Butterworth Heinemann, Greenwich, 2013. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.

[26] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, Principios de anális instrumental, 5ª Edición, Mc Graw Hill, España, 2001. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.

[27] E. Veena, K. V. Bangera, G.K. Shivakumar, Effective role of thickness on structural, electrical and optical properties of lead sulphide thin films for photovoltaic applications, Mater. Sci. Eng. B. 223 (2017) 64–69. doi:10.1016/j.mseb.2017.06.003.

[28] B.T. Draine, P.J. Flatau, Discrete-dipole approximation for periodic targets: theory and tests, J. Opt. Soc. Am. A. 25 (2008) 2693. doi:10.1364/JOSAA.25.002693.

[29] B.T. Draine, P.J. Flatau, User Guide for the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT.6.0, 3 (2003). doi:10.1021/ed081p544A.

[30] A.L. Gonzalez, C. Noguez, G.P. Ortiz, G. Rodríguez-Gattorno, Optical absorbance of colloidal suspensions of silver polyhedral nanoparticles, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 17512–17517. doi:10.1021/jp0533832.

[31] A.L. Gonzalez, C. Noguez, Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles, J. Comput. Theor. Nanosci. 4 (2006) 231–238. http://arxiv.org/abs/physics/0609015.

[32] M. Pal, A. Martinez Ayala, N.R. Mathews, X. Mathew, Synthesis and Characterization of SnS Nanoparticles through a Non-Aqueous Chemical Route for Depositing Photovoltaic Absorber Layers, J. Nano Res. 28 (2014) 91–99. doi:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.28.91.

[33] K.P. Velarde, V.A. Condori, M.T. Cruz, E.R. Palenque, R. Balanza, R.M. Falk, Perspectives on the Development of Interesting Metal Sulphides in Semiconductors in Bolivia ‡, Boliv. J. Chem. 31 (2014) 86–102.

[34] B.T. Draine, The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains, Astrophys. J. 333 (1988) 848. doi:10.1086/166795.

[35] M. a Yurkin, K. a Semyanov, P. a Tarasov, A. V Chernyshev, A.G. Hoekstra, V.P. Maltsev, Experimental and theoretical study of light scattering by individual mature red blood cells by use of scanning flow cytometry and a discrete dipole approximation., Appl. Opt. 44 (2005) 5249–5256. doi:10.1364/AO.44.005249.

[36] P.K. Nair, A.R. Garcia-Angelmo, M.T.S. Nair, Cubic and orthorhombic SnS thin-film absorbers for tin sulfide solar cells, Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci. 213 (2016) 170–177. doi:10.1002/pssa.201532426.

[37] R.E. Abutbul, E. Segev, L. Zeiri, V. Ezersky, G. Makov, Y. Golan, Synthesis and properties of nanocrystalline π-SnS – a new cubic phase of tin sulphide,

RSC Adv. 6 (2016) 5848–5855. doi:10.1039/C5RA23092F.

[38] R.E. Abutbul, A.R. Garcia-Angelmo, Z. Burshtein, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Y. Golan, Crystal structure of a large cubic tin monosulfide polymorph: an unraveled puzzle, CrystEngComm. 18 (2016) 5188–5194. doi:10.1039/C6CE00647G.

[39] H.R. Chandrasekhar, R.G. Humphreys, U. Zwick, Cardona M., Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe, Phys. Rev. B. 15 (1977).

[40] P.M. Nikolic, L. Miljkovik, P. Mihaj, B. LavrenEicS, Splitting and coupling of lattice modes in the layer compound SnS Splitting and coupling of Iattice modes in the layer compound SnS, J. Phys. C Solid State Phys. J. Phys. 10 (1977). http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3719/10/11/003/pdf.

[41] A. Di Bartolomeo, L. Genovese, T. Foller, F. Giubileo, G. Luongo, L. Croin, S.-J. Liang, L.K. Ang, M. Schleberger, Electrical transport and persistent photoconductivity in monolayer MoS2 phototransistors, Nanotechnology. 28 (2017). doi:10.1088/1361-6528/aa6d98.

[42] S. Gedi, V.R. Minnam Reddy, C. Park, J. Chan-Wook, R.R. Ramakrishna, Comprehensive optical studies on SnS layers synthesized by chemical bath deposition, Opt. Mater. (Amst). 42 (2015) 468–475. doi:10.1016/j.optmat.2015.01.043.

[43] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, S.H. Park, Chemically deposited cubic SnS thin films for solar cell applications, Sol. Energy. 139 (2016) 238–248. doi:10.1016/j.solener.2016.09.046.

[44] R. Swanepoel, Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon, J. Phys. E Sci. Instrum. 16 (1983) 1214–1222. doi:10.1088/0022-3735/16/12/023.