



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Síntesis y caracterización de compuestos ternarios del sistema
Cu-Sn-S con propiedades fotoactivas por el método de baño
químico.**

tesis presentada como requisito para obtener el título de:
Licenciatura en Química

Presenta:

Humberto Flores Méndez

Director de tesis:

Dr. Enrique Quiroga González

BUAP

Septiembre del 2015



Índice

Capítulo 1	Introducción	5
1.1	Antecedentes.	6
1.2	Problemática.....	8
1.3	Objetivo general del proyecto.....	8
1.3.1	Objetivos específicos del proyecto.	8
1.4	Hipótesis.....	8
Capítulo 2	Marco teórico	9
2.1	Descripción de la técnica de depósito por baño químico.	10
2.2	Compuestos del sistema Cu-Sn-S (CTS).....	13
2.2.1	Síntesis de CTS.....	15
Capítulo 3	Detalles experimentales	18
3.1	Instrumental utilizado en la caracterización.	20
3.2	Pruebas de solubilidad de los precursores de los compuestos del sistema CTS.....	22
3.3	Síntesis del compuesto Cu_2SnS_3	28
3.3.3	Metodología de síntesis III.	28
3.4	Variaciones a los procesos de síntesis del Cu_2SnS_3	30
3.4.1	Cantidades usadas en los cambios realizados a la metodología de síntesis III.....	30
3.4.2	Variación de parámetros de la metodología de síntesis III.....	33
3.5	Recalculo de cantidades a usar en la metodología de síntesis III.	33
3.5.1	Variación de parámetros de la metodología de síntesis III usando los nuevos cálculos.	35
Capítulo 4	Resultados y discusión	36
4.3.0	Resultados de la metodología III.....	37
4.3.1	Análisis por Microscopia Diferencial de Barrido (SEM).....	38
4.3.2	Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FT-IR.....	40
4.3.3	Análisis elemental utilizando Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).	41
4.5	Variaciones a la metodología de síntesis III.....	45
4.5.1	Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3	46
4.5.2	Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3	46
4.5.3	Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.	50
4.5.4	Caracterización por espectroscopia Raman.....	53
4.5.5	Análisis elemental utilizando Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).	56
4.6	Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3	58
4.6.1	Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3	59

4.6.2 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.	61
4.6.3 Caracterización por espectroscopia Raman.....	63
4.6.4 Análisis elemental utilizando Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).65	
4.7 Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3	66
4.7.1 Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3	67
4.7.2 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.....	72
4.7.3 Caracterización por espectroscopia Raman.....	77
4.8 Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3	82
4.8.1 Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3	84
4.8.2 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.	90
4.8.3 Caracterización por espectroscopia Raman.....	92
4.8.3 Análisis elemental utilizando Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).95	
4.9 Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3	98
4.9.1 Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3	99
4.9.2 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.	102
4.9.3 Caracterización por espectroscopia Raman.....	104
4.9.4 Análisis elemental utilizando Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).	106
4.9.5 Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3 (muestra después de limpiar con HCl).....	108
4.9.6 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis de la muestra Si/S después de limpiar con HCl.	110
4.9.7 Caracterización por espectroscopia Raman.....	111
4.9.8 Análisis elemental utilizando Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).	112
4.9.9 Caracterizaciones por Difracción de Rayos X (DRX).	115
4.12 Determinación de los espesores de las películas generadas.	116
5 Conclusiones.	119
Referencias.	120
Abreviaciones.	124
Glosario	125
Anexo I Metodología de síntesis I	126
3.3.1 Metodología I.	127
4.1 Resultados de la metodología I.	127
4.1.1 Caracterización por espectroscopia Uv/Vis (Determinación de la banda prohibida del material).	129
4.1.2 Análisis por Espectroscopia Raman.	132

4.1.3	Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FT-IR.	134
Anexo II	Metodología de síntesis II	136
3.3.2	Metodología de síntesis II.	137
4.2	Resultados de la metodología II.	137
4.2.1	Caracterización por espectroscopia Uv/Vis. (Determinación de la banda prohibida del material).	138
4.2.2	Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FT-IR.....	139
Anexo III	Metodología de síntesis IV	141
3.3.4	Metodología de síntesis IV.....	142
3.5.2	Cantidades usadas en las modificaciones a la metodología de síntesis IV.....	143
3.5.3	Variación de parámetros de la metodología de síntesis IV.	144
3.5.4	Variación de parámetros de la metodología de síntesis IV usando los nuevos cálculos.	144
3.5.5	Variación de parámetros de la metodología de síntesis IV con las cantidades recalculadas.	145
4.4	Resultados de la metodología de síntesis IV.	145
4.4.1	Caracterización por espectroscopia Uv/Vis. (Determinación de la banda prohibida del material).	147
4.4.3	Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FT-IR.....	149
4.10	Modificaciones a la metodología de síntesis IV.....	150
4.10.1	Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3	151
4.10.2	Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3	151
4.10.3	Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.	153
4.10.4	Caracterización por espectroscopia Raman.....	154
4.11	Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3	156
4.11.1	Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3	157
4.11.2	Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.	158

Capítulo 1

Introducción

1.1 Antecedentes.

El empleo de materiales fotoactivos se inicia en 1839, cuando el físico Alexandre Edmond Becquerel descubre el efecto fotovoltaico mientras estudiaba el efecto que causaba la luz en celdas electrolíticas. En este experimento observó que se podía producir una diferencia de potencial, cuando la luz incidía sobre un electrodo sólido inmerso en una solución electrolítica. Sin embargo, fue hasta 1883 cuando Charles Fritts logra construir la primera celda solar. Este dispositivo era un material de selenio semiconductor, el cual estaba recubierto con oro y tenía una eficiencia de aproximadamente 1%. Sin duda este trabajo logro marcar el inicio del desarrollo de diversos materiales con propiedades fotovoltaicas. Todos ellos con la misma finalidad, su empleo para generar corriente eléctrica principalmente¹.

En la actualidad existen diversos tipos de materiales con infinidad de aplicaciones (conductores, aislantes y semiconductores, por mencionar algunos), sin embargo en los últimos años se ha hecho énfasis en el desarrollo de semiconductores a base de materiales más económicos y menos contaminantes que los que existen actualmente. Desde el año 2000 a la fecha, cierto grupo de materiales semiconductores han sido estudiados con gran interés, entre éstos se encuentran los siguientes:

- Compuestos ternarios del sistema Cu-Zn-S;
- Capas delgadas de Cu-In-S, Cu-Sn-S;
- Diversos materiales compuestos por ZnO, GeS₂, CdS, HgO y HgS entre los más comunes.

Incluso también se mezclan entre sí para mejorar la eficiencia en las aplicaciones, las cuales no sólo son fotovoltaicas, sino también fotocatalíticas¹⁻⁴.

Durante la última década, se ha estado desarrollando nuevos tipos de materiales para celdas solares, entre las que encontramos, por ejemplo, a las celdas de CIS² (diselenuro de cobre-indio CuInSe₂) y CdTe (teluro de cadmio). El problema de estas celdas es que resultan muy difíciles de elaborar y son fabricadas con elementos sumamente costosos como lo es el indio, selenio y telurio.

Una alternativa a las celdas basadas en selenuros son las celdas compuestas de sulfuros, como las de $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$, pero el contenido de indio aún las hace caras. Recientemente los compuestos ternarios del sistema Cu-Sn-S (CTS) han llamado la atención de los investigadores, debido a que poseen propiedades interesantes para ser usados como capas activas en celdas solares, ya que pueden emplearse con aplicaciones optoelectricas e incluso para mejorar la eficiencia de algunos dispositivos láser (como sensores). Algunas de las propiedades que presentan este tipo de compuestos es un bajo valor de la banda prohibida del material (entre 1.1 eV y 2.2 eV^{2-5, 8-9}). Recordemos que este valor es de importancia, ya que en física del estado sólido, la banda prohibida de un material semiconductor es definida como una brecha energética que los electrones tienen que vencer para pasar de la banda de valencia hacia la banda de conducción, por lo que, entre más pequeño sea el valor más fácilmente accederemos a esta banda.

De ahí que el valor de la banda prohibida del material (BandGap) nos indica cuánta energía se debe aportar al sistema (material) para inducir el efecto de conducción. Los compuestos ternarios (CTS), han demostrado ser muy eficientes en el proceso de generación de energía eléctrica en pruebas de laboratorio. La mayoría de los compuestos ternarios del sistema mencionado con anterioridad, poseen una conductividad tipo-P^{1-4, 8-13}. Éstos presentan grandes ventajas, no solo por el valor de la banda prohibida del material, sino por su resistencia y estabilidad aún en altas temperaturas. También son estables e inertes ante la presencia de diversos agentes químicos (derivados de hidrocarburos, agentes oxidantes etc.).

Para la síntesis de estos compuestos, los procesos existentes son complicados, abarcando técnicas como la de evaporación al vacío, rocío pirolítico, electrodeposición⁹⁻¹⁵, entre otras. Para abaratar los costos de celdas solares, es deseable el utilizar técnicas de fabricación sencillas, que representen un bajo costo en su fabricación. De esta forma a la sociedad mexicana se le facilitaría invertir en celdas solares. Es por ello que se necesita de metodologías que permitan obtener capas delgadas homogéneas y que no involucren un alto costo de producción. Un factor importante que hay que tomar en cuenta, es que no se debe de generar subproductos que sean nocivos con el ambiente. Esto último representa un gran reto a vencer en el desarrollo de metodologías, ya que la mayoría de los precursores usados son de gran toxicidad y difíciles de eliminar de soluciones acuosas.

1.2 Problemática.

La creciente demanda de recursos energéticos como el petróleo, ha causado el aumento del precio de la energía eléctrica, ya que un gran porcentaje de ésta se genera mediante quema de combustible. Por esta razón, algunos grupos de escasos recursos de la población carecen de servicios de energía eléctrica. El uso de fuentes renovables de energía, como lo son las celdas fotovoltaicas no mitigan este problema, ya que aún son muy caras para el común de la gente. Con base en lo anterior, es de gran importancia desarrollar celdas solares a un menor costo; esto sin mencionar que los métodos comunes de producción de energía eléctrica generan gran impacto ambiental, debido a el empleo de ácidos en los procesos de fabricación por lo que también es necesario idear metodologías de síntesis amigables con el entorno.

1.3 Objetivo general del proyecto.

- Establecer una metodología de síntesis para el compuesto Cu_2SnS_3 que sea amigable con el ambiente.

1.3.1 Objetivos específicos del proyecto.

- Utilizar como técnica de síntesis sencilla como el depósito por “baño químico” para generar películas delgadas del compuesto del sistema Cu-Sn-S
- Optimizar los tiempos de síntesis.
- Caracterizar el compuesto Cu_2SnS_3 por espectroscopia Uv-Vis, FTIR, Espectroscopia Raman, SEM y DRX .

1.4 Hipótesis.

Por el método de baño químico se obtendrá el compuesto ternario Cu_2SnS_3 . Esto evitará el proceso de sulfuración, común en otra clase de metodologías, además de que se reduce los costos de síntesis.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Descripción de la técnica de depósito por baño químico.

Los compuestos CTS pueden ser sintetizados por varios métodos. La Tabla 1.0 presenta algunos métodos de síntesis que pueden ser empleados, así como sus ventajas y desventajas de emplear dicho método. Como se observa en la mayoría de los métodos que son utilizados para la síntesis de este tipo de materiales presentan las desventajas de ser muy costosos o de no tener un claro control respecto a los espesores de las capas depositadas. El método de depósito de baño químico o CBD por sus siglas en inglés (Chemical Bath Deposition) es uno de los métodos más baratos para depositar películas delgadas y nanomateriales, ya que no requiere de un equipo caro y es una técnica escalable que se puede emplear para el procesamiento por lotes de gran área o depósito continuo.

Tabla 1.0 Metodologías de síntesis de los CTS.

Método de síntesis	Ventajas	Desventajas
Pirólisis	* Tiempos de síntesis muy cortos. * No requiere temperaturas de trabajo elevadas.	<ul style="list-style-type: none"> • El equipo es caro. • Los precursores suelen oxidarse. • Desprende gases tóxicos. • No se regula fácilmente el espesor de las capas depositadas.
Deposito por ionización (Sputterdeposition)	* Se obtienen depósitos en capas delgadas	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere un gasto de energía excesivo • El espesor de los depósitos no se regula fácilmente • El proceso es caro ya que requiere usar un gas de arrastre.

Electrodeposición	<ul style="list-style-type: none"> * Se obtienen capas homogéneas. * Las síntesis es rápida * Requiere usualmente soportes metálicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere tratamiento térmico elevado. • Se gasta mucha energía en el proceso • Se obtienen diversos subproductos.
Deposito por baño químico	<ul style="list-style-type: none"> * Síntesis de capas homogéneas. * Se puede regular el espesor de las películas depositadas. * Se puede modificar la composición de las películas generadas. * Condiciones de síntesis controlables. * Se puede hacer síntesis “verde”. 	<ul style="list-style-type: none"> • El tiempo que se requiere para realizar la síntesis de las capas es largo (45 min en promedio).

La principal ventaja de CBD es que requiere sólo recipientes con soluciones que contengan los precursores del material deseado y un dispositivo de montaje de sustrato. El único inconveniente de este método es el desperdicio de la solución después de cada depósito. Entre las diversas técnicas de depósito, el método de depósito por baño químico produce películas estables, adherentes, uniforme y dura con buena reproducibilidad mediante un proceso relativamente simple. El método de depósito de baño químico es uno de los métodos adecuados para la preparación de películas delgadas de alta eficiencia de una manera sencilla. De manera general el método CBD implica dos pasos, primero un proceso de nucleación y después el crecimiento de partículas hasta formar una película de determinado espesor.

Este método se basa en la formación de una fase sólida a partir de una solución. Cabe mencionar que los precursores del material ha sintetizar pueden encontrarse disueltos en una solución o encontrarse disueltos por separado, lo anterior se define con

base en las propiedades fisicoquímicas de cada reactivo. En el procedimiento de depósito de baño químico, el sustrato se sumerge en una solución acuosa que contiene el o los precursores. En caso de que sean varias soluciones, se diseña una secuencia a seguir para la generación de películas con cada componente y al final se dará tratamiento térmico al sustrato sobre el cual se realizó el depósito. Para la síntesis de compuestos CTS, se necesita implementar el método de baño químico usando soluciones que contienen los precursores por separado.

El conjunto de todas estas etapas determinan el modo de crecimiento y finalmente la morfología y las propiedades fisicoquímicas de la capa depositada. Sin embargo, la cantidad de precipitado en la solución es inevitable ya que el sólido formado no crece como un patrón homogéneo, lo que hace difícil controlar el proceso de crecimiento para obtener películas de buena calidad⁸⁻¹². Si se controla la velocidad de las reacciones, la concentración de los precursores, la temperatura y el pH del baño se evitarían la producción de agregados o partículas coloidales en la solución a través de la liberación lenta de uno de los iones precursores hacia el sustrato. Aunque el método de depósito por baño químico es útil para formar películas delgadas de los compuestos CTS, es necesario modificarlo para evitar la formación de partículas coloidales en el seno de las soluciones y con esto disminuir el desperdicio de las soluciones que son utilizadas. Lo descrito anteriormente puede visualizarse en la Fig. 1 en donde se muestra un esquema de esta técnica.

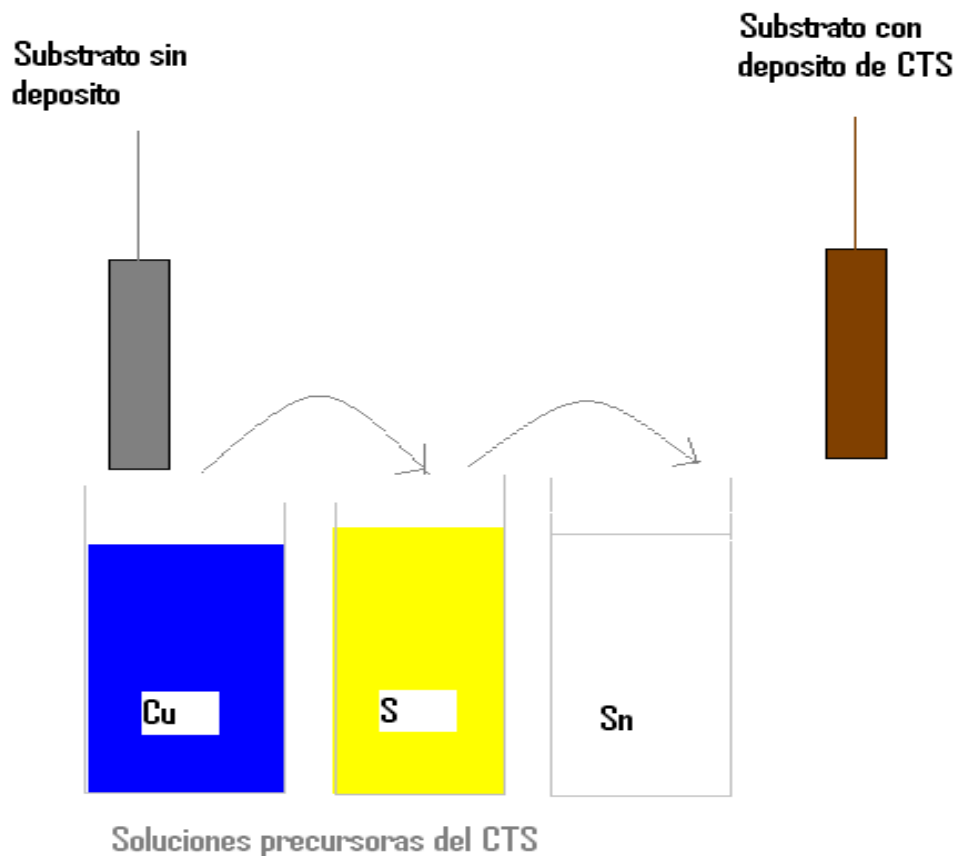


Fig. 1 Esquema del método de depósito por baño químico.

2.2 Compuestos del sistema Cu-Sn-S (CTS).

Los compuestos sintetizados a partir de precursores de cobre, estaño y azufre han sido estudiados a partir de 1989. Los compuestos ternarios presentan grandes ventajas, no solo por el valor de la banda prohibida del material, sino por su resistencia a estabilidad aún en altas temperaturas. También son estables e inertes ante la presencia de diversos agentes químicos (derivados de hidrocarburos, agentes oxidantes etc.) las ventajas y desventajas más importantes de estos semiconductores, son resumidas en la Tabla 2.0

Tabla 2.0 Ventajas y desventajas de los CTS⁸⁻¹².

Ventajas de los compuestos ternario a base de CTS	Desventajas de los compuestos ternarios a base de CTS
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Alta resistencia al calor ✓ Resistencia a diversos agentes químicos ✓ Bajo costo de producción ✓ Buenas propiedades optoelectricas 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Requieren temperaturas de tratamiento térmico altas. ✓ Aún están en proceso de estudio.

Los semiconductores elaborados a partir de cobre, estaño y azufre han contribuido enormemente al desarrollo de nuevos dispositivos en el campo de la ciencia e ingeniería en materiales. Sin embargo hoy en día todavía se encuentran en estudio algunas de sus propiedades con el fin de obtener el mayor beneficio de éstos. A continuación se presentan algunas aplicaciones que suelen darse a este tipo de materiales (ver Tabla 3.0).

Tabla 3.0 Aplicaciones de los materiales CTS.

Aplicaciones de los materiales CTS	
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Como capa activa en celdas solares ✓ En catálisis heterogénea (degradación de contaminantes) 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Elaboración de sensores

En la Fig. 2 se presenta un diagrama de fases en el cual se puede observar cómo se puede obtener cada compuesto al cambiar la relación entre los precursores del material.

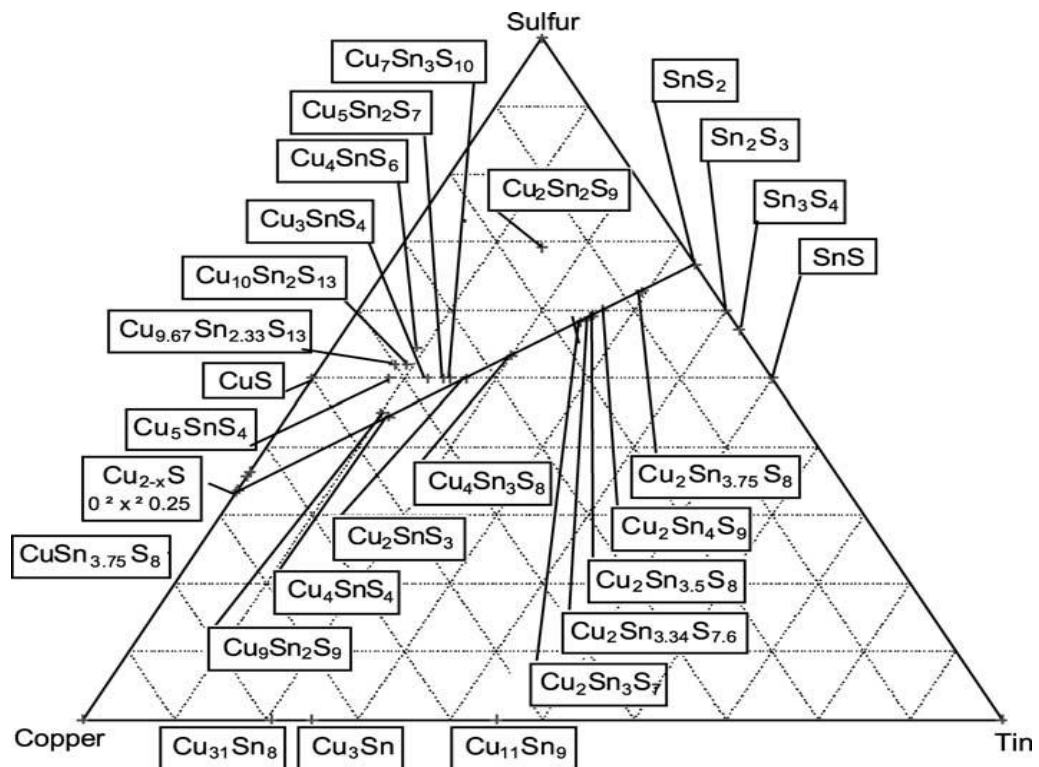


Fig. 2 Diagrama de fases del sistema Cu-Sn-S⁴.

2.2.1 Síntesis de CTS.

Durante todo este tiempo se han desarrollado varias metodologías de síntesis y también se han obtenido gran variedad de estos compuestos con propiedades similares. Como ya se mencionó anteriormente, entre los métodos más usados están:

a) Rocío pirolítico: Consiste en generar un spray con los precursores metálicos con el objetivo de depositarlo de manera homogénea sobre un sustrato (que puede ser vidrio o metal).

b) Depósito por ionización (Sputterdeposition): En ésta técnica se atomiza una solución que contiene los precursores del compuesto ternario, y usando un gas de arrastre los átomos son depositados en un sustrato.

c) Electrodeposición: El objetivo de ésta técnica es generar capas homogéneas del compuesto CTS mediante la aplicación de una corriente eléctrica o generando una diferencia de potencial sobre el electrodo de trabajo de una celda electroquímica².

d) Método de baño químico: en este método se sumerge un sustrato por un determinado tiempo en una solución que contiene los precursores del semiconductor a generar^{9, 15}.

En todos los casos mencionados se generan como subproductos compuestos binarios, pero la técnica de baño químico permite variar las condiciones de reacción con la intención de disminuir esta serie de impurezas. Debido a dichos inconvenientes, en el instituto de física de la BUAP (IFUAP), nos vimos en la necesidad de crear variantes del método de baño químico (CBD). En estas variantes se decidió realizar soluciones alcohólicas de los precursores, cambiar los tiempos de inmersión y naturaleza química de los sustratos. También se decidió variar las temperaturas de tratamiento térmico y los precursores de azufre. Por otro lado y como en cualquier síntesis, la formación de este tipo de compuestos puede verse afectada por los siguientes parámetros:

- El pH de las soluciones que contienen los precursores;
- La temperatura de síntesis y tratamiento térmico;
- La técnica empleada para la fabricación de los compuestos de CTS;
- La formación de compuestos binarios (SnS, CuS, etc);
- La morfología del sustrato usado entre otras^{2, 15}.

Se ha comprobado de manera experimental que el estaño es muy susceptible a oxidarse, por lo que al regular el pH de las soluciones se puede evitar este problema. También hemos corroborado que dependiendo del precursor de azufre se puede variar la temperatura de síntesis. En la mayoría de la bibliografía que se ha consultado se puede notar que también al variar la temperatura de tratamiento térmico, se puede cambiar la geometría del material, lo que impacta en el valor de la banda prohibida del material¹¹⁻¹⁴. Por otro lado la formación de compuestos binarios, puede modificar la eficiencia de la película generada sobre un sustrato, ya que al crearse tienden a oponer mayor resistencia al paso de la corriente eléctrica, con lo que se pierde energía en forma de calor y no es aprovechada en su totalidad.

En el diagrama de la Fig. 3 se observa el efecto que tendría el tratamiento térmico combinado con la modificación de la concentración de los precursores al momento de sintetizar un compuesto de éste tipo.

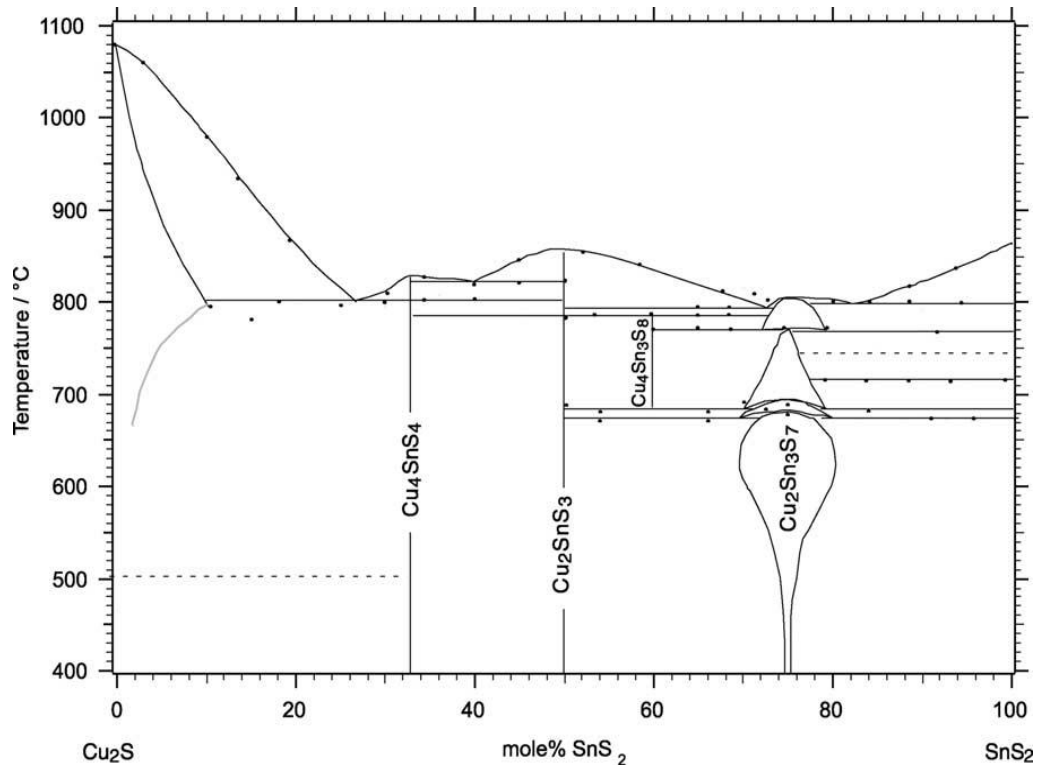


Fig. 3 Diagrama que indica la relación entre temperatura y concentración de los precursores⁴.

De los compuestos que se pueden formar (ver Fig. 1) y de acuerdo con lo reportado en la literatura, los que presentan mejores propiedades son el Cu_4SnS_4 y Cu_2SnS_3 , debido a que presentan una banda prohibida con valor menor comparado con el de los demás compuestos (de 1.3 a 1.7 eV)^{2, 9-10, 16-18}

Capítulo 3

Detalles experimentales

3.1 Instrumental utilizado en la caracterización.

Espectroscopia Raman.

Todas las muestras son analizadas por espectroscopia Raman con el propósito de detectar vibraciones moleculares no permitidas (no detectadas por IR), así como algunas distribuciones geométricas que pudiera presentar el compuesto. Lo anterior es posible utilizando un espectrofotómetro Raman RAM HR con lámpara de He-Ne (632.8 nm) y detector CCD (charge coupled device). Con el objetivo de realizar mediciones exactas, se procede a calibrar el equipo usando obleas de silicio monocristalino, tomando como cero el pico Ralye que presenta el silicio y ubicando a 520 cm^{-1} otro pico de intensidad alta. Las mediciones se realizan en un intervalo de 0 a 550 cm^{-1} , ya que en este rango se encuentran las señales de los compuestos ternarios CTS.

Espectroscopia de Infrarrojo (FT-IR).

Todos los espectros de IR se registraron con un Espectrofotómetro Perkin Elmer “Spectrum 100 spectrometer”. Se utilizó cloruro de sodio como blanco para realizar las mediciones. El intervalo de número de onda fue de 450 a 4000 cm^{-1} . Todas las muestras se analizaron con el objetivo de obtener información acerca de los grupos funcionales y vibraciones moleculares presentes en el compuesto.

Espectroscopia Uv-Vis.

La determinación de la banda prohibida del material sintetizado es determinada por mediciones de transmitancia y reflectancia difusa. Las mediciones de transmitancia son realizadas en un intervalo de 200 a 3000 nm y las mediciones de reflectancia difusa son realizadas en un intervalo de 200 a 2500 nm. Los espectros son obtenidos en un espectrofotómetro Varian 5000 Uv-Vis NIR con lámpara de deuterio para sólidos.

Microscópio Óptico.

Las muestras son observadas utilizando un microscopio óptico acoplado al equipo Ramn con aumento de 10, 50 y 100 X, el cual es acoplado a una cámara para enfoque, mediante estas observaciones se define la regularidad y morfología de los depósitos realizados. También nos permite obtener imágenes de los depósitos generados y compararlas con las tomadas de SEM.

Cámara Digital.

Para el análisis rápido de algunas muestras se empleó una cámara digital de alta resolución con capacidad de aumento de 100 X, ya que permite obtener imágenes en a color.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).

La determinación de la morfología de los compuestos CTS es determinada mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido con microsonda (JSM 5400LV + NORAN).

Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).

Mediante el uso de la técnica de espectroscopia de rayos X de energía dispersa se logra obtener un conteo elemental del material depositado, lo que permite obtener información acerca de los compuestos que están siendo depositados. Estas mediciones son realizadas usando un equipo EDS (JSM 5400LV + NORAN) con lámpara LaB₆/Tungsten.

Difracción de Rayos X (DRX).

La determinación de la estructura de los compuestos y su distribución espacial son determinadas mediante el uso de un equipo de Difracción de Rayos X D8-discober usando radiación Cu K α . El modo empleado para la caracterización es el de películas delgas (Medición en Angulo rasante).

Perfilómetro.

El Perfilómetro Dektak 150 de superficie es un instrumento avanzado para medir el espesor de las películas delgadas. Este permite medir espesores de películas por debajo de 100 Å y con dimensiones de hasta cinco pulgadas de anchura y cuatro de espesor. Además, se puede usar para determinar la topografía y rugosidad de las muestras en rango nanométrico.

3.2 Pruebas de solubilidad de los precursores de los compuestos del sistema CTS

Debido a que este proyecto es nuevo, antes de la síntesis de los compuestos del sistema Cu-Sn-S, Se procedió a realizar algunas pruebas que nos permitieran establecer un método eficiente de síntesis. Esto con el objetivo de evitar la formación de compuestos binarios. Si bien es cierto que el método en el que nos basamos para realizar estas pruebas es el de baño químico (CBD, por sus siglas en inglés¹), nos vimos en la necesidad de hacer modificaciones a esta técnica debido a las propiedades fisicoquímicas de los precursores. Estas propiedades se indican en la Tabla 4.0 y cómo se observa, algunos de los compuestos precursores son inestables usando ciertos disolventes o se acomplejan si se pretende usar un ligante (como la etilendiamina) como disolvente (tal es el caso de cloruro de estaño y de cobre respectivamente).

Es importante mencionar que el cloruro de estaño (II) en contacto con la etilendiamina y el disulfuro de carbono reacciona formando óxido de estaño, el cual se ha demostrado que es un buen semiconductor tipo-N, con una banda prohibida de entre 3.6 eV y 4.1 eV. Por otro lado, sabemos que la etilendiamina es un ligante bidentado, por lo que al inicio de las pruebas de solubilidad utilizando los precursores, esperábamos que ésta se coordinara también al estaño, pero esto no sucedió así. Lo que se obtuvo fue la hidrólisis del estaño, éste proceso es uno de los mayores retos a vencer, ya que para realizar la síntesis de algún compuesto ternario CTS, es recomendable evitar la oxidación de cada precursor.

El proceso de hidrólisis lo asociamos al siguiente parámetro; como ya se sabe las aminas primarias son muy reactivas por lo que tienden a interactuar con mucha facilidad en contacto con diversos compuestos. Lo anterior es posible de diferentes formas, se coordina con metales como el cobre y en química orgánica por ejemplo: forma iminas y enaminas en presencia de grupos carbonilos, pero en el caso de una solución con cloruro de estaño (II), debido a la presencia de humedad (agua en el medio) éste ligante genera una reacción ácido-base.

Tabla 4.0 Propiedades físicas de los reactivos utilizados en la síntesis de los compuestos ternarios del sistema CTS.

REACTIVOS	M (g/mol)	Densidad g/mL	T_{eb.} °C	T_{fus.} °C	Pureza %	Proveedor
C ₂ H ₆ O Etanol	7.07	0.79	73.8	-130.0	99.90	MERK
SnCl ₂ Cloruro de estaño (II)	189.60	3.95	623.0	247.0	98.70	MERK
CuCl Cloruro de cobre (I)	98.99	4.14	1490.0	426.0	97.00	MERK
CS ₂ Disulfuro de carbono	76.10	1.26	46.0	-111.0	99.90	SIGMA-ALDRICH
CH ₄ N ₂ S Tiourea	182.00	1.40	N/A	182.0	99.30	MERK
C ₂ H ₈ N ₂	60.10	0.90	116.5	8.5	99.00	SIGMA-ALDRICH

Etilendiamina						
S	32.06	2.07	446.6	119.0	99.99	MERK
Azufre						

N/A: NO APLICA YA QUE SE DESCOMPONE A AUMENTAR LA TEMPERATURA.

T_{cb}= TEMPERATURA DE EBULLICION

T_{fus}=TEMPERATURA DE FUSION M= PESO MOLECULAR

Ésta reacción provoca que las moléculas de agua se disocien de tal manera que genera grupos hidroxilo (OH^-). Lo anterior se visualiza mejor en la Fig. 4

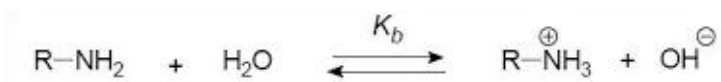


Fig. 4 Reacción ácido-base de una amina.

Como se sabe éste es un buen agente oxidante que fácilmente oxida al estaño. Por otro lado, en la literatura se reporta la síntesis de diversos compuestos ternarios de éste tipo de sistema utilizando como precursores compuestos binarios³⁻⁴ (sulfuros de estaño y cobre), éstos son depositados sobre sustratos de vidrio y al final se someten a tratamientos térmicos. Los tratamientos que se usan se ubican en un intervalo de 500 °C a 800°C, lo que implica un gasto excesivo de energía. Aunado a esto, se aplican procesos de sulfuración utilizando vapor de azufre, lo que genera un gran impacto ambiental negativo. Las pruebas de solubilidad que se realizaron, nos sirven para definir los disolventes más adecuados a utilizar cuando se quiera realizar la síntesis de los compuestos.

En la Tabla 5.0 y 5.1 podemos encontrar los resultados que se obtuvieron de dichas pruebas. Estas pruebas son elaboradas bajo una temperatura de entre 18 °C a 20 °C, este rango de temperatura es el habitual en la ciudad de Puebla en el periodo de invierno-primavera, por lo que será considerado como temperatura ambiente ($T_{\text{amb.}}$), otra consideración al momento de realizar las pruebas de solubilidad es que si se desea calentar una sustancia, se es preferible no exceder la temperatura de ebullición. Lo anterior es debido a que existen sustancias como el disulfuro de carbono (CS_2), que aún a temperaturas de trabajo que no son tan elevadas (80 °C a 150 °C), tienden a incendiarse. Por esta razón el calentamiento dependerá de cada disolvente.

Tabla 5.0 Solubilidad de los precursores utilizados en la obtención de los compuestos del sistema CTS.

SnCl₂			CuCl		
DISOLVENTE	T_{amb}	Δ	DISOLVENTE	T_{amb}	Δ
ETANOL	S	S	ETANOL	P/S	P/S
ACETONA	S	S	ACETONA	P/S	P/S
AGUA	S*	S*	AGUA	P/S	P/S
DISULFURO DE CARBONO	I*	I*	DISULFURO DE CARBONO	I	I
ETILENDIAMINA	I*	I*	ETILENDIAMINA	S**	S**

S= SOLUBLE PS = PARCIALMENTE SOLUBLE I=INSOLUBLE. *= INESTABLE A LARGO TIEMPO **= ACOMPLEJANTE T_{amb}= 18-21 °C

Tabla 5.1 Solubilidad de los precursores utilizados en la obtención de los compuestos del sistema CTS.

S			TIOUREA		
DISOLVENTE	T _{amb}	Δ	DISOLVENTE	T _{amb}	Δ
ETANOL	I	I	ETANOL	S	S
ACETONA	I	I	ACETONA	S	S
AGUA	I	I	AGUA	S	S
DISULFURO DE CARBONO	S	S	DISULFURO DE CARBONO	R	R

S= SOLUBLE PS = PARCIALMENTE SOLUBLE I=INSOLUBLE. R=REACCIONA COM EL MEDIO T_{amb}= 18-21 °C

3.3 Síntesis del compuesto Cu_2SnS_3 .

En este capítulo se describe la metodología que se siguió para la obtención del compuesto Cu_2SnS_3 y que presenta los mejores resultados, sin embargo en los anexos 1, 2 y 3 son reportadas otras metodologías que fueron usadas con las cuales también se obtiene dicho compuesto pero en menor proporción ya que los depósitos generados presentan compuestos binarios en mayor proporción al ternario. En el anexo 1 se describe un procedimiento en el cual se hace reaccionar cobre y azufre con etilendiamina (para mayor información leer anexo1), este proceso fue nombrado metodología de síntesis I. En el anexo 2, se preparan soluciones de los precursores por separado y se controlan los tiempos de inmersión de un substrato en cada una de estas. Este experimento se denominó metodología de síntesis II.

Por otro lado en el anexo 3 se encuentran reportados experimentos y resultados obtenidos en los que se emplea tiourea como precursor de azufre, este apartado se describe bajo el título de metodología de síntesis IV

3.3.3 Metodología de síntesis III.

En esta tercera síntesis, se realizaron soluciones de los precursores de la siguiente manera:

Primero se realiza una solución de azufre con una concentración 0.04 M, solo que ahora se usa como disolvente CS_2 , ya que es un buen disolvente para este reactivo. En un segundo reactor, se prepara una solución 0.02 M de SnCl_2 , usando etanol como disolvente. Finalmente se prepara una solución de CuCl 0.005 M, usando etanol y como agente acomplejante se adiciona 0.12 mL de etilendiamina. Con base en las observaciones de los experimentos realizados anteriormente, se decidió establecer los tiempos de inmersión del substrato en 5 segundos para la solución precursora de cobre y para el resto de las soluciones en 10 segundos. Mediante esta metodología se realizó el depósito de capas de la serie con clave HP-5B, 6B, 7B, 8B y 9B.

Cabe mencionar que las soluciones de síntesis de la serie HP-9B, fueron calentadas a 35 °C. En los procesos de síntesis de éstas se le realizó la variación en el

número de ciclos de inmersión del sustrato. En la Tabla 6.0 y 6.1 se presentan las cantidades usadas de cada precursor en cada experimento.

Tabla 6.0 Cantidades de precursores usadas en las síntesis del Cu_2SnS_3 .

CuCl				SnCl ₂		
Clave de la serie	Masa (g)	Moles (10 ⁵ mol)	Disolvente usado (10 mL)	Masa (g)	Moles (10 ⁻⁴ mol)	Disolvente usado (10 mL)
HP-3B	0.005	5.0	Etanol*	0.045	2.0	Etanol
HP-4B	0.005	5.0	Etanol*	0.045	2.0	Etanol
HP-5B	0.005	5.0	Etanol*	0.045	2.0	Etanol
HP-6B	0.005	5.0	Etanol*	0.045	2.0	Etanol
HP-7B	0.005	5.0	Etanol*	0.045	2.0	Etanol
HP-8B	0.005	5.0	Etanol*	0.045	2.0	Etanol
HP-9B	0.005	5.0	Etanol*	0.045	2.0	Etanol

*= se usó etilendiamina como acomplejante

Tabla 6.1 Cantidades de precursores usadas en las síntesis del Cu_2SnS_3 .

S			
Clave de la serie	Masa (g)	Moles (10 ⁻⁴ mol)	Disolvente usado (10 mL)
HP-3B	0.0140	4.36	Etanol
HP-4B	0.0128	3.34	Etanol
HP-5B	0.0132	4.11	CS ₂

HP-6B	0.0131	4.08	CS ₂
HP-7B	0.0131	4.08	CS ₂
HP-8B	0.0131	4.08	CS ₂
HP-9B	0.0140	4.36	CS ₂

*= se usó etilendiamina como acomplejante

3.4 Variaciones a los procesos de síntesis del Cu₂SnS₃.

A lo largo de esta sección se presentan los cambios realizados a las metodologías de síntesis del Cu₂SnS₃, lo anterior con el objetivo de obtener la formación de capas homogéneas que contengan el compuesto deseado. Durante el desarrollo de este trabajo se han variado parámetros como la temperatura de síntesis, la temperatura de tratamiento térmico así como los tiempos de estos y los sustratos usados para los depósitos (esto último con el fin de mejorar obtener mejores resultados al momento de realizar la caracterización). También se han recalculado las cantidades a usar a partir de la fórmula moléculas del Cu₂SnS₃, debido a que primero se ensayó con las cantidades reportadas.

3.4.1 Cantidades usadas en los cambios realizados a la metodología de síntesis III.

Con base en los resultados obtenidos de la metodología de síntesis III, se ha decidido continuar con ésta ya que al realizar las primeras pruebas se observó que se obtenían mejores resultados que con las metodologías alternas. En la Tabla 8.0 y 8.1 se indican las cantidades usadas para cada serie sintetizada antes de recalcular las cantidades. Además, se presentan las cantidades usadas sin tomar en cuenta aun los cambios en los parámetros de síntesis realizados.

Las cantidades reportadas en la primera sección corresponden al precursor de cobre, las cantidades reportadas en la segunda columna son asociadas al precursor de estaño. Por otro lado las cantidades reportadas en la Tabla 8.1 corresponden solo a la cantidad de azufre empleada para la síntesis de cada serie.

Tabla 8.0 Cantidades de precursores usadas en las síntesis del Cu_2SnS_3 .

CuCl				SnCl₂		
Clave de la serie	Masa (g)	Moles (10⁵mol)	Disolvente usado (10 mL)	Masa (g)	Moles (10⁻⁴ mol)	Disolvente usado (10 mL)
HP-10B	0.0055	5.5	Etanol	0.0467	2.07	Etanol
HP-10C	0.0048	5.5	Etanol	0.0460	2.07	Etanol
HP-11B	0.0251	25.1	Etanol	0.0453	2.00	Etanol
HP-11C	0.0251	25.1	Etanol	0.0453	2.00	Etanol
HP-12B	0.0049	4.9	Etanol	0.0450	1.90	Etanol
Hp-12C	0.0049	4.95	Etanol	0.0450	1.90	Etanol
PS-1	0.0050	5.00	Etanol	0.0463	2.05	Etanol
PG-1	0.0049	4.95	Etanol	0.0463	2.05	Etanol
PG-2	0.0049	4.95	Etanol	0.0463	2.05	Etanol
PG-3	0.0049	4.95	Etanol	0.0463	2.05	Etanol
HUM-SI-1	0.0049	4.95	Etanol	0.0463	2.05	Etanol

Tabla 8.1 Cantidades de precursores usadas en las síntesis del Cu_2SnS_3 .

S			
Clave de la serie	Masa (g)	Moles (10^{-4}mol)	Disolvente usado (10 mL)
HP-10B	0.0134	4.27	CS_2
HP-10C	0.0134	4.27	CS_2
HP-11B	0.0134	4.27	CS_2
HP-11C	0.0134	4.27	CS_2
HP-12B	0.0134	4.27	CS_2
HP-12C	0.0134	4.27	CS_2
PS-1	0.0134	4.27	CS_2
PG-1	0.0134	4.27	CS_2
PG-2	0.0134	4.27	CS_2
PG-3	0.0134	4.27	CS_2
HUM-SI-1	0.0154	4.83	CS_2

3.4.2 Variación de parámetros de la metodología de síntesis III.

Como se podrá observar no todas las cantidades usadas son iguales, esto es debido a los cambios propuestos para mejorar la homogeneidad de las capas depositadas. Los cambios realizados en la síntesis de la capas del compuesto Cu_2SnS_3 se enfocan en la temperatura de síntesis, el tiempo y temperatura de tratamiento térmico. También se realizó algunas modificaciones en las cantidades de cobre usadas aumentándolas 5 veces en algunos experimentos.

Los cambios en los ciclos de inmersión solo se realizaron con el objetivo de determinar de una manera adecuada los espesores de las películas generadas, también para obtener mejores caracterizaciones.

3.5 Recalculo de cantidades a usar en la metodología de síntesis III.

Por otro lado en la Tabla 9.0 y 9.1 se reportan las cantidades usadas de los precursores para las síntesis realizadas después de recalcular las cantidades a usar con base en la fórmula molecular del compuesto a sintetizar. Esto se realizó con la intención de optimizar más la metodología de síntesis y comparar los resultados obtenidos con anterioridad con los nuevos.

Tabla 9.0 Cantidades de precursores usadas en las síntesis del Cu_2SnS_3 .

CuCl				SnCl ₂		
Clave	Masa (g)	Moles (10 ⁴ mol)	Disolvente usado (10 mL)	Masa (g)	Moles (10 ⁻⁵ mol)	Disolvente usado (10 mL)
MC-1	0.0170	1.7	Etanol	0.0141	6.21	Etanol
ROX-1	0.0170	1.7	Etanol	0.0141	6.21	Etanol
ROX-2	0.0170	1.7	Etanol	0.0140	6.21	Etanol
ROX-3	0.0170	1.7	Etanol	0.0141	6.21	Etanol

ROX-4	0.0170	1.7	Etanol	0.0141	6.21	Etanol
ROX-5	0.0170	1.7	Etanol	0.0140	6.21	Etanol
ROX-6	0.0170	1.7	Etanol	0.0141	6.21	Etanol
Si/S	0.0170	1.7	Etanol	0.0140	6.21	Etanol

Tabla 9.1 Cantidades de precursores usadas en las síntesis del Cu_2SnS_3 .

S			
Clave	Masa (g)	Moles (10^{-4}mol)	Disolvente usado (10 mL)
MC-1	0.0147	4.58	CS_2
ROX-1	0.0588	18.33	CS_2
ROX-2	0.0588	18.33	CS_2
ROX-3	0.0588	18.33	CS_2
ROX-4	0.0147	4.58	CS_2
ROX-5	0.0147	4.58	CS_2
ROX-6	0.0147	4.58	CS_2
Si/S	0.0147	4.58	CS_2

3.5.1 Variación de parámetros de la metodología de síntesis III usando los nuevos cálculos.

Como se puede apreciar aquí también se realizaron experimentos cambiando las cantidades de los precursores, ya que se tenía que corroborar si el compuesto formado se ve afectado al variar este parámetro. Entre los cambios que se realizaron se probó el dar tratamiento térmico en dos etapas así como variar aún más los tiempos de éste y cambiar las cantidades de precursores, también se intentó obtener mejores depósitos cambiando el orden de las secuencia de depósitos.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.3.0 Resultados de la metodología III.

Los parámetros de síntesis de los depósitos generados se muestran en la tabla 14.0

Tabla 14.0 Parámetros de síntesis del Cu_2SnS_3 .

Clave de la serie	T° de síntesis (°C)	T° de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento (h)	Ciclos de inmersión	observaciones
HP-5B	18	250	1	7	Deposito con aglomerados
HP-6B	18	250	1	10	Deposito irregular
HP-7B	18	250	1	3	Deposito homogéneo
HP-8B	18	250	1	3	Deposito homogéneo
HP-9B	35	250	1	3	Deposito homogéneo

Mediante la implementación de esta metodología se obtuvieron las placas de las series HP-5B a la HP-9B, las películas generadas en esas series mostraron de manera general una buena morfología al no tener grande aglomerados o coloraciones diferentes en el área del depósito. Sin embargo se puede establecer en principio que se obtuvieron mejores resultados en las tres últimas series generadas (7B, 8B y 9B), debido a que poseen una distribución relativamente más homogénea que las primeras. Lo anterior es corroborado mediante las imágenes tomadas usando un microscopio óptico. Esta imagen se muestra en la Fig. 13 en donde se puede apreciar la formación de partículas granulares distribuidas de manera aleatoria sobre toda la superficie.

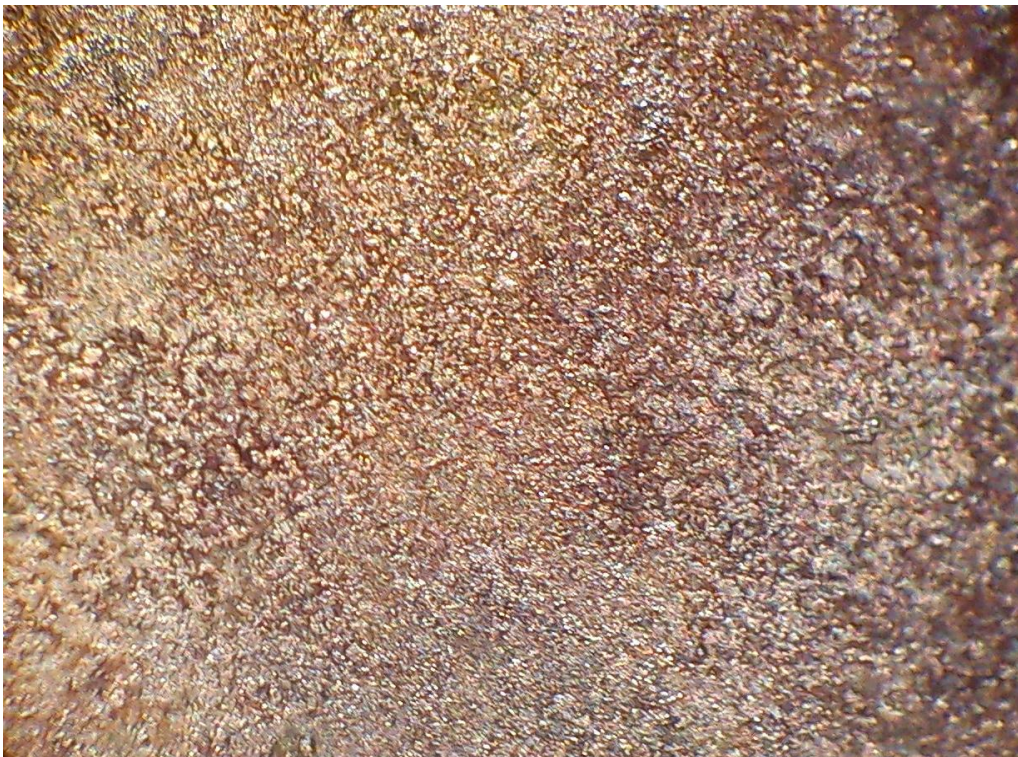


Fig. 13 Imagen obtenida del microscopio óptico. Muestra de la serie HP-8B Deposito generado (Aumento 10 X).

Como podemos observar el tratamiento térmico en esta ocasión origina un resultado similar al de la primera metodología, ya que la superficie parece estar totalmente cubierta por el material. Evidentemente podemos observar que se tiene la presencia de cristales blancos los cuales podrían asociarse a la presencia de cloruro de estaño que quedo sin reaccionar.

4.3.1 Análisis por Microscopia Diferencial de Barrido (SEM).

Debido a que se obtuvieron resultados interesantes empleando microscopia óptica, se decidió analizar la muestra más a detalle utilizando SEM, ya que esta técnica permite obtener imágenes de mayor calidad. Utilizando la técnica de SEM, se realizaron diferentes tomas, un ejemplo de éstas se pueden observar en las Fig. 14A y 14B. Las imágenes muestran que la forma granular de las partículas depositadas se debe principalmente a diferentes distribuciones geométricas de los compuestos formados durante el proceso de baño químico, así como a la formación de diferentes compuestos sobre el sustrato.

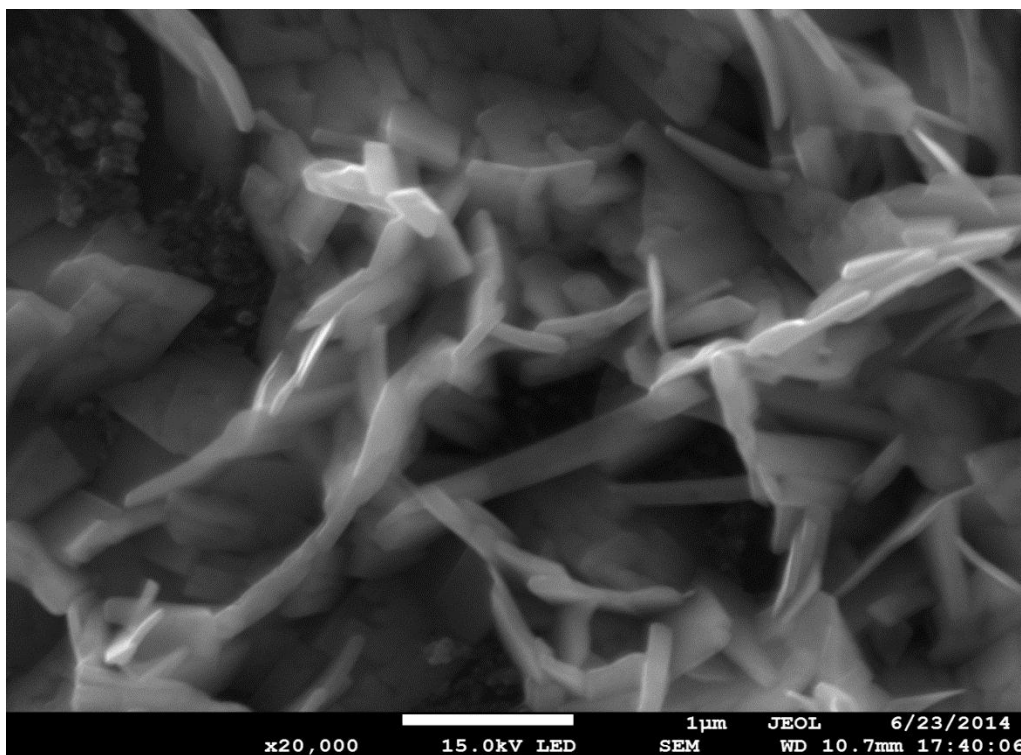


Fig. 14 A Micrografía de los cristales en forma de agujas, muestra HP-8B (Aumento 20, 000 X).

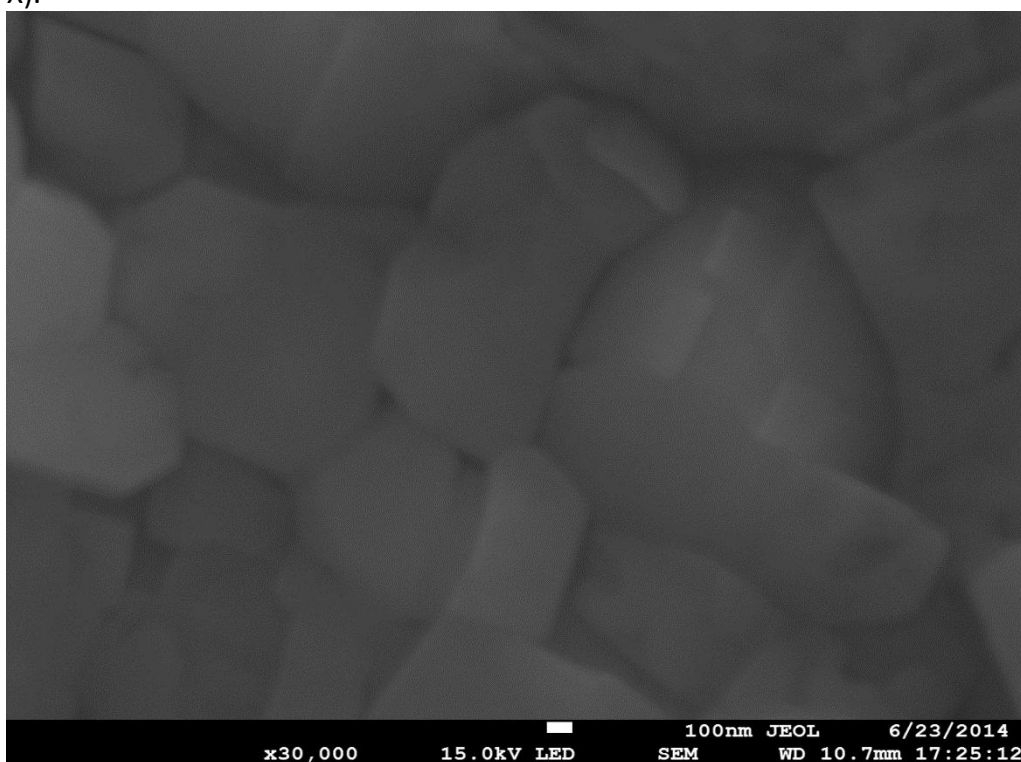


Fig. 14 B Micrografía de los Cristales en forma cubica (Aumento 30, 000 X).

Cabe resaltar que al examinar el área de depósito se obtiene mayor presencia de partículas en forma de cubo (ver Fig. 13B) que de las otras (ver Fig. 13A).

Igualmente se observa que el tamaño promedio de las partículas cubicas se ubica en un rango de entre 500 y 600 nm. Por otro lado debido a la forma de las partículas que denominamos agujas, es muy complicado determinar el tamaño de éstas, sin embargo en general se puede establecer que la mayoría de las partículas depositadas poseen tamaños relativamente grandes.

4.3.2 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FT-IR.

Debido a la variedad entre las formas cristalinas encontrados sobre los sustratos, se decidió examinar el deposito generado empleando espectroscopia IR. Un ejemplo del espectro obtenido se presenta en la Fig. 15. En este espectro observamos las siguientes bandas de vibración²⁸: ν (M-OH_{st}), 3566 cm⁻¹; ν (M-N_{st}), 3283 cm⁻¹; ν (S-H_{st}), 2742 cm⁻¹; ν (C=N_{st}), 1793 cm⁻¹; ν (N-H_δ), 1653 cm⁻¹. Sin embargo en esta ocasión se nota la presencia de bandas que indican la presencia de etilendiamina en los compuestos formados, de igual manera que en las técnicas anteriores.



Fig. 15 Espectro FT-IR representativo de la serie HP-8B.

4.3.3 Análisis elemental utilizando Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).

A consecuencia de la diferencia en las formas cristalinas que se encontraron al obtener imágenes a través de SEM y con el propósito de corroborar los resultados obtenidos empleando espectroscopia IR, se decidió realizar un análisis elemental empleando la técnica EDS.

Esta técnica permite realizar una cuantificación de los componentes presentes en la muestra (caracterización química). Los valores de porcentaje atómico obtenidos a través de esta técnica se presentan en la Tabla 15.0 y como se esperaba se tiene la presencia de una gran cantidad de elementos que no son de interés para nuestros fines, ya que solo nos interesa la presencia de Cu, Sn y S.

Tabla 15.0 Resultados del análisis elemental por EDS.

Elemento	% Atómico
C	38.20
N	10.73
**O	12.17
S	10.99
Cl	8.62
*Ti	0.32
Cu	7.52
Sn	11.45
Total	100

* indica que la señal proviene del sustrato

** indica que la señal probablemente proviene de la atmosfera

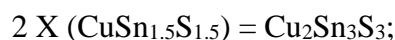
Como se puede observar existe gran variedad de elementos presentes en la muestra, lo anterior dificulta la estimación de la relación atómica existente entre los elementos de interés, sin embargo tomando en cuenta el porcentaje atómico de cada elemento presente en la muestra, se puede estimar la relación entre estos. De esta manera tomando como unidad el elemento con menos presencia (Cu), la relación entre los elementos de interés es la siguiente:

$$1 \text{ unidad Cu} = 7.52 \%$$

$$\text{Sn/Cu} = 1.52$$

$$\text{S/Cu} = 1.46$$

Por lo que se establece la siguiente fórmula $\text{CuSn}_{1.5}\text{S}_{1.5}$, la cual determina la relación entre los elementos, lo anterior sin tomar en cuenta la estequiometría; además matemáticamente se puede realizar lo siguiente:



Al tomar en cuenta que se presenta un exceso de Sn en la fórmula requerida se procede a realizar lo siguiente:



Por lo que podemos pensar que se puede oxidar el estaño o en el peor de los casos al no haber más azufre y cobre en el medio quedarse sin reaccionar. Lo anterior justificaría la presencia de oxígeno y cloro retenidos en la muestra. Con el propósito de complementar este análisis en la Fig. 16 se presenta el espectro obtenido por mediciones de EDS.

Cabe mencionar que los depósitos generados por esta metodología fueron examinados y en las zonas que presentan una geometría cúbica, los resultados son muy similares, mientras que en las zonas en forma que nosotros denominamos agujas, las mediciones sugieren la formación mayoritaria del compuesto SnS (ver Tabla 16.0) al ser la relación atómica cercana a la unidad ($\text{Sn/O} = 1.02$). Lo anterior no significa que esta sea la única reacción que se llevó a cabo, ya que al igual que en los datos analizados con

anterioridad, se presentan otros elementos. Esto se observa a detalle en la Tabla 16.0. En esta tabla se presentan las relaciones atómicas presentes en la muestra analizada.

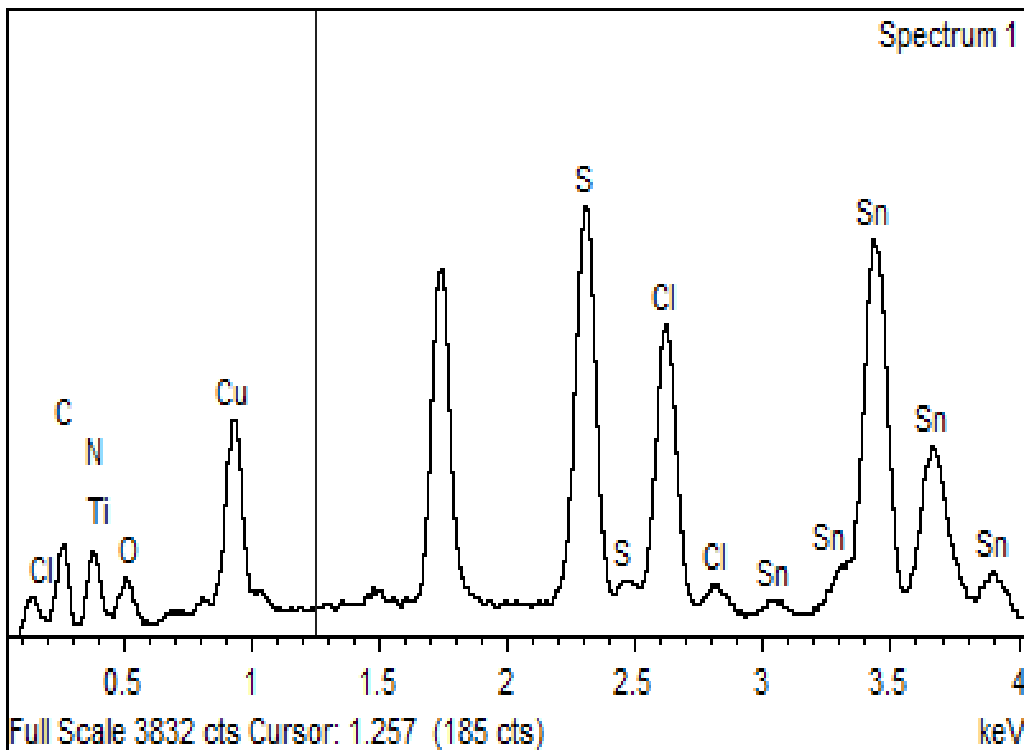


Fig. 16 Espectro EDS de la capa depositada empleando la metodología III (geometría cubica).

Tabla 16.0 Resultados del análisis elemental por EDS.

Elemento	% Atómico
C	25.35
N	2.73
**O	29.34
S	19.29
Cl	3.30
Cu	0.29
Sn	19.69
Total	100

***indica que la señal proviene del sustrato**

**** indica que la señal probablemente proviene de la atmosfera**

El espectro del análisis elemental recabado por EDS se presenta en la Fig. 17, y a pesar de que es muy similar al anterior, observamos que las señales atribuidas al cobre casi no aparecen lo que indica que estas regiones son escasas en contenido de este elemento.

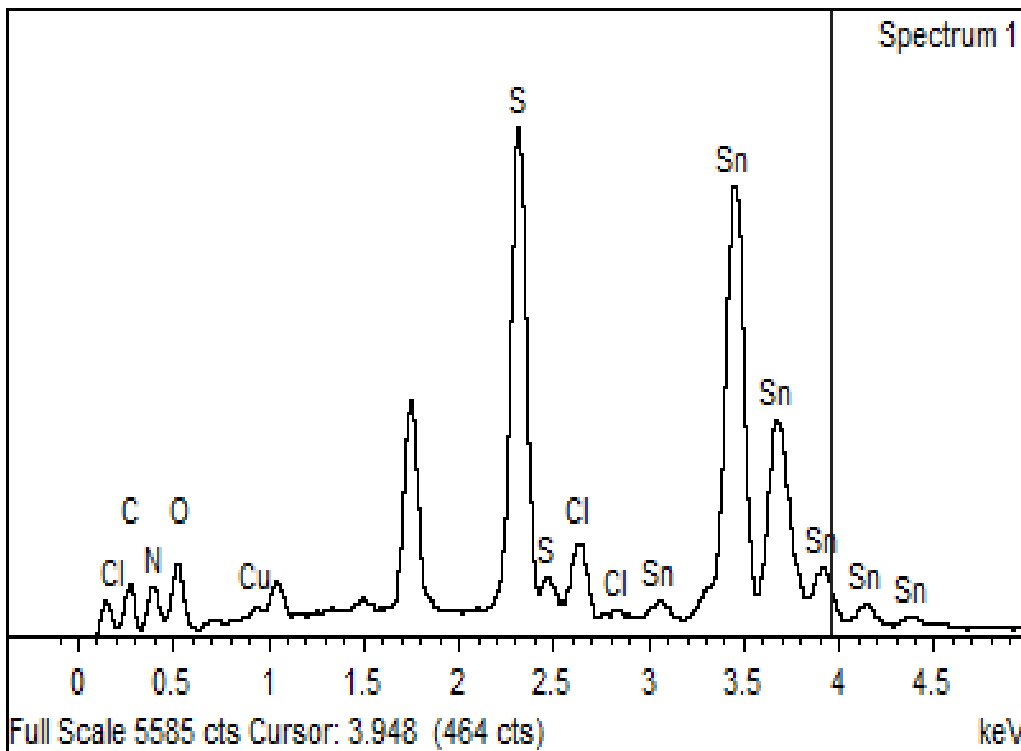


Fig. 17 Espectro EDS de la capa depositada empleando la metodología III (geometría en agujas).

Como se aprecia el contenido de estaño es mayor que el de los demás elementos, y a pesar de que casi no se tiene presencia de cobre no podemos descartar la formación de compuestos ternarios en esta zona.

Los análisis por EDS respalda los datos obtenidos por espectroscopia IR, observamos que los cristales en forma de aguja corresponden a compuestos binarios (SnS y CuS, entre otros), lo que justifica la presencia de las bandas observadas por en el análisis de espectroscopia IR presentado con anterioridad.

Igualmente se establece que se tiene presencia de compuestos ternarios ya que en los resultados de EDS obtenidos para los cristales cúbicos, la relación atómica entre elementos puede ser ajustada a la presencia de Cu_2SnS_3 . Este compuesto puede estar en combinación con sulfuros de estaño u óxidos del mismo metal. Con base en todo lo anterior creemos que es una buena opción de síntesis para el compuesto antes mencionado.

4.5 Variaciones a la metodología de síntesis III.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la variación de la metodología III, ya que como se observó en el apartado anterior fue con la que mejores resultados se obtuvieron al emplear azufre elemental en el proceso de síntesis. Con el objetivo de realizar un análisis más precisos, las muestras son agrupadas de tal manera que poseen características en común y solo se varían unos cuantos parámetros, para el proceso de agrupación no se toma en cuenta la clave asignada a éstas, sino las características de los procesos de síntesis, tampoco se toma en cuenta los substratos usados para realizar los depósitos.

Cabe resaltar que para realizar cambios a la metodología de síntesis III, se eligió como referencia los siguientes parámetros:

- 3 ciclos de inmersión;
- La secuencia de cada ciclo de inmersión es: Sn-S-Cu-S
- Tratamiento térmico a 260 °C por una hora.

También hay que mencionar que anteriormente se presentaban espectros de Infrarrojo, aquí ya no se presentan debido a que la mayoría de los depósitos generados son sobre obleas de silicio, lo que dificulta el empleo de esta técnica.

4.5.1 Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3 .

Los resultados que se presentan a continuación son obtenidos al adicionar 5 veces más cobre a una muestra, estos son comparados con los de una síntesis en la cual las cantidades usadas son las reportadas en la literatura^{3, 12, 34-37}. En la Tabla 18.0 se presentan las condiciones de síntesis de las muestras a comparar.

Tabla 18.0 Cambios en la cantidad del precursor de cobre.

Clave de la serie	T° (tratamiento térmico)	Tiempo de tratamiento térmico (h)	Ciclos de inmersión	Cambio realizado
HP-10B	260	1	3	-----
HP-11B	260	1	3	Aumentando 5 veces la cantidad de cobre
HUM-SI-1	260	1	3	Deposito sobre silicio y con cantidades recalculadas

4.5.2 Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3 .

Las muestras mencionadas anteriormente son examinadas en el microscopio óptico que tiene una cámara acoplada que posee aumento de hasta 108 X, las imágenes tomadas son presentadas en la Fig. 22, 23 y 24, éstas corresponden a las muestras de las series HP-10B, HP-11B y HUM-SI-1 respectivamente. En las imágenes se observa que la morfología es rugosa para las 2 primeras muestras examinadas. Pero para la muestra que es depositada en silicio solo se pudo apreciar pequeños aglomerados. Las fotografías recabadas utilizando la cámara permiten identificar de mejor manera la distribución de los componentes, ya que

la mayoría de los precursores usados poseen una coloración característica. De esta manera las zonas en azul-morado, indican la presencia de cobre que no reacciono y las zonas en amarillo podrían asociarse a la presencia del azufre.

Lo anterior se establece por que la superficie del silicio empleado es completamente lisa lo que dificulta la adherencia de los precursores. En la placa que tiene más cobre se observa una distribución más regular que la que se sintetizo con cantidades normales.

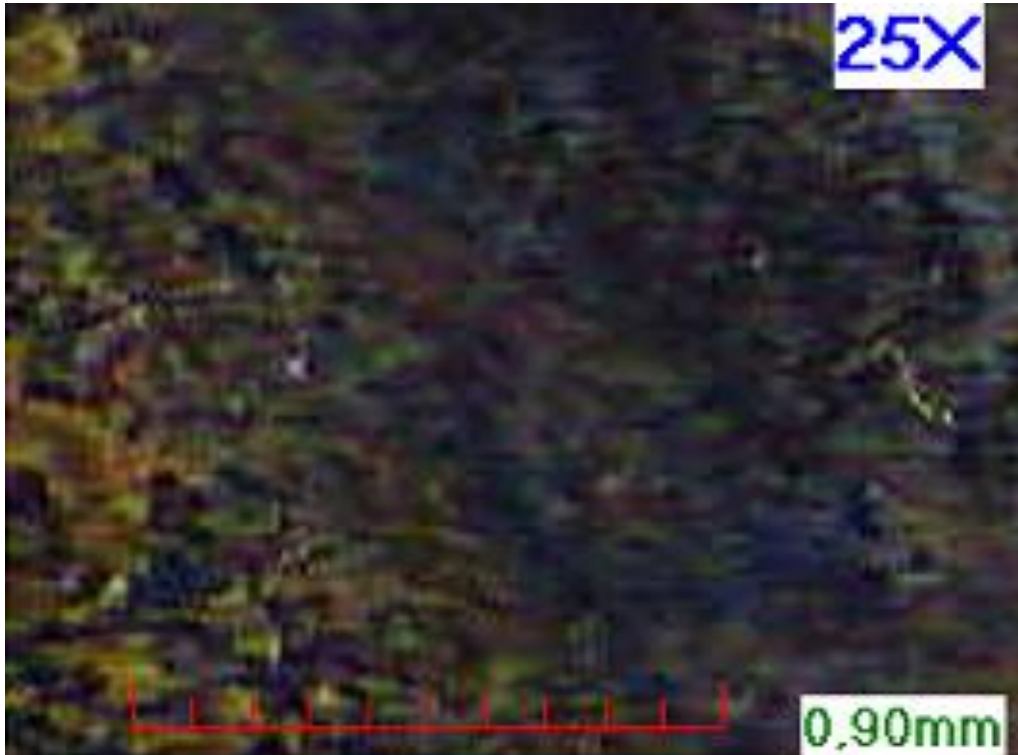


Fig. 22 Superficie de una muestra de la serie HP-10B (toma de cámara).

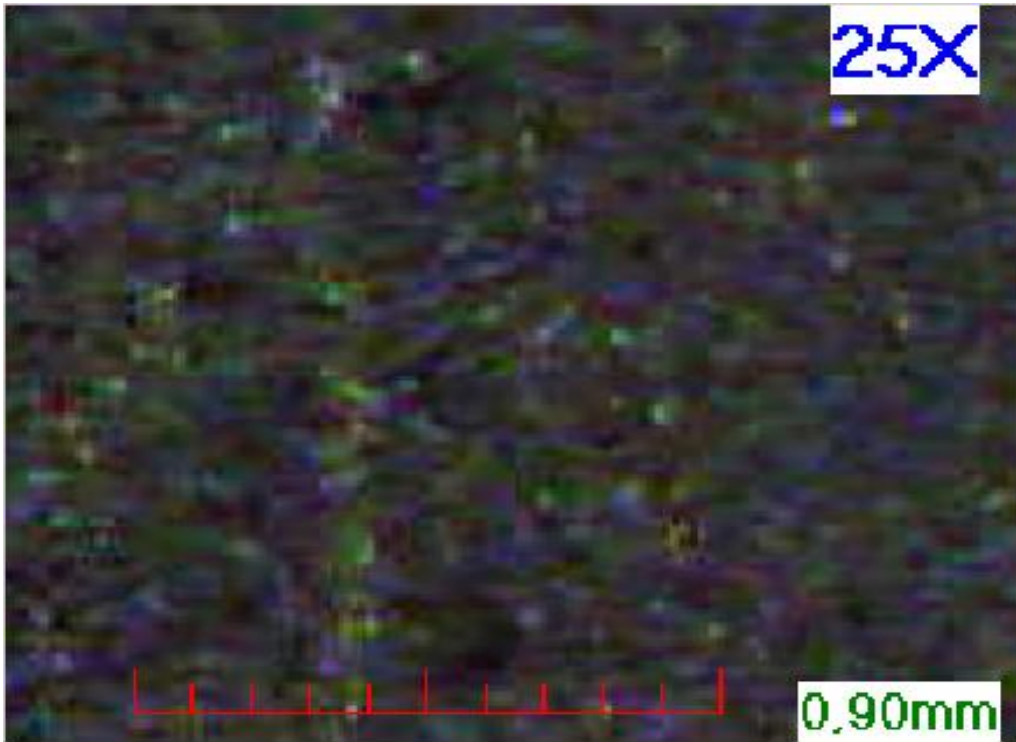


Fig. 23 Imagen de la superficie de una muestra de la serie HP-11 B (toma de cámara).

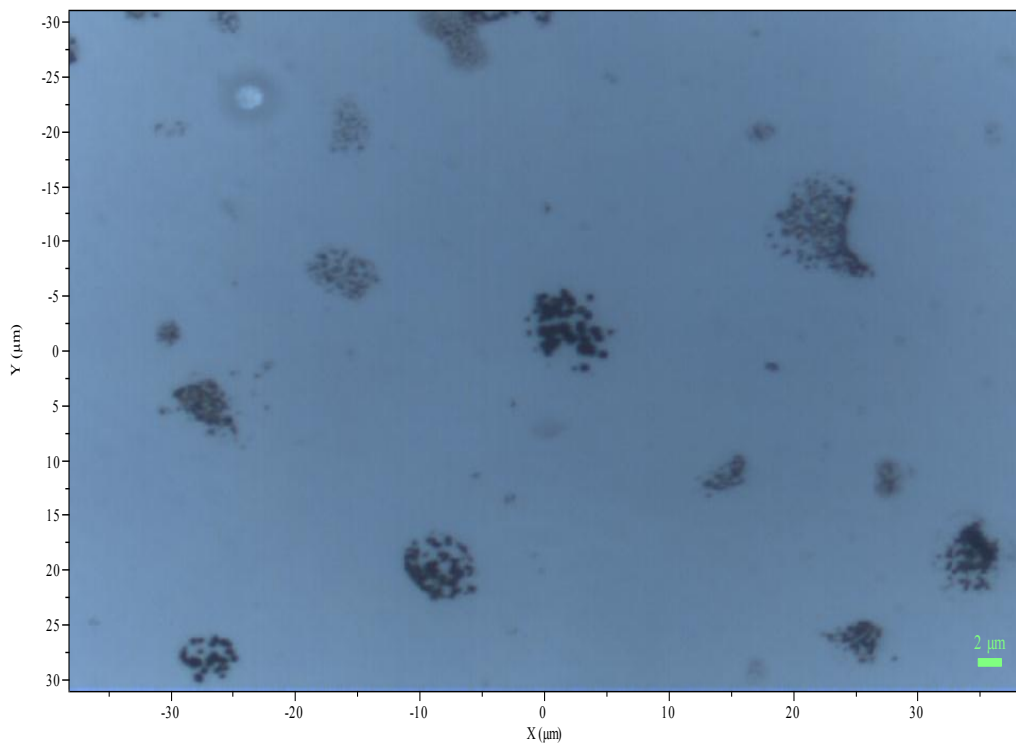


Fig. 24 Imagen obtenida del microscopio óptico. Muestra de la serie HUM-SI-1. Deposito generado (Aumento 100 X).

Por otro lado las imágenes tomadas a través de SEM sugieren que el depósito es homogéneo en la muestra de la serie HP-11B. Éstas pueden ser visualizadas en las Fig. 25 y 26. Las demás muestras no fueron analizadas por SEM debido a que la muestra depositada en silicio muestra aglomerado y por otro lado las otras muestras sintetizadas anteriormente por el método convencional mostraban recubrimientos uniformes pero irregulares ya que si bien toda la placa está cubierta por el depósito, éste no tiene el mismo espesor.

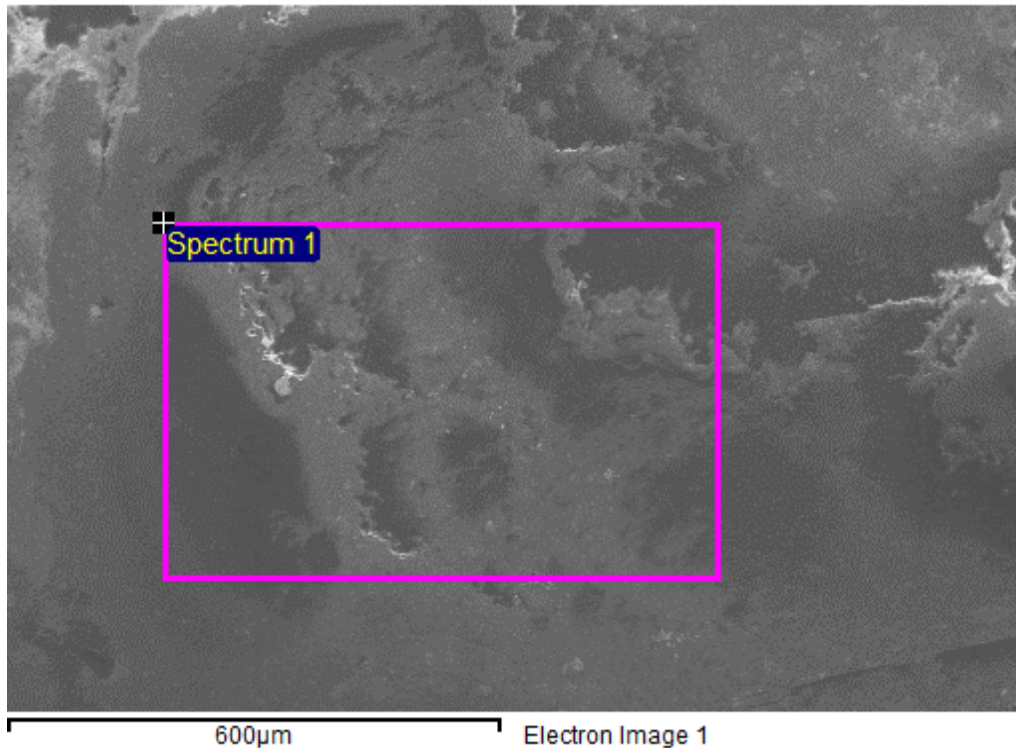


Fig. 25 Micrografía de la muestra HUM-SI-1 por SEM.

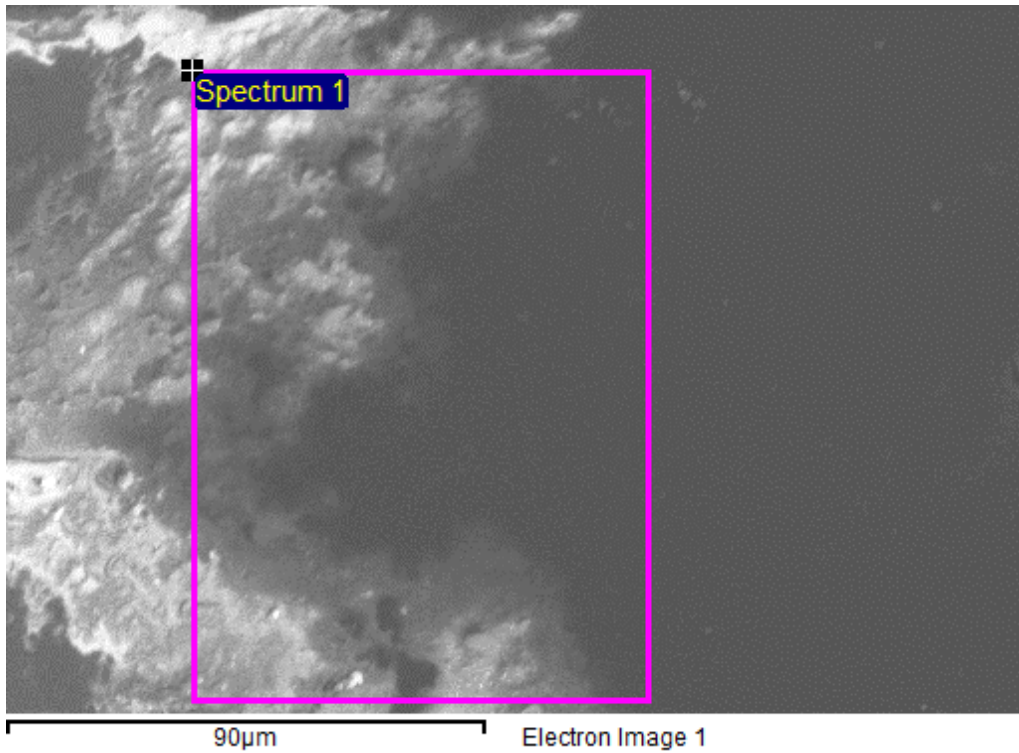


Fig. 26 Micrografía de la muestra HUM-SI-1 tomada a través de SEM.

4.5.3 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.

La estimación de la banda prohibida se realiza de acuerdo al sustrato empleado, para películas generadas en vidrio o sustratos traslucidos se recaban datos de transmitancia y para películas generadas en sustratos opacos se obtienen mediciones de reflectancia difusa. El espectro que muestra la estimación de la banda prohibida de cada material obtenido se presenta en la Fig. 27, 28 y 29.

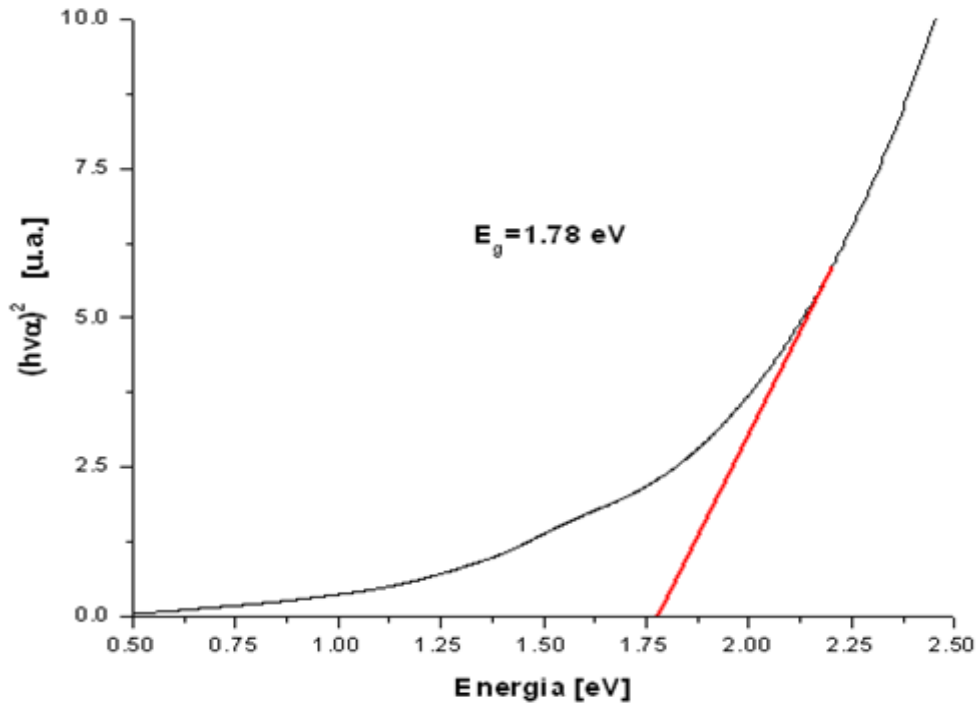


Fig. 27 Estimación de la banda prohibida para una muestra de la serie HP-10B a partir de los datos de transmitancia.

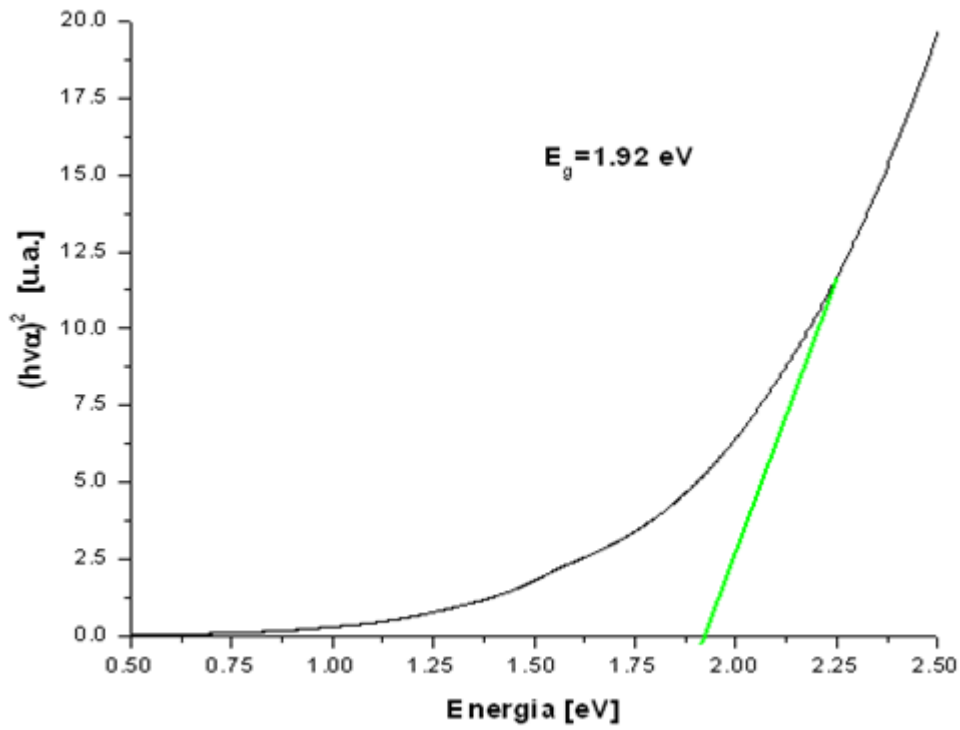


Fig. 28 Estimación de la banda prohibida para una muestra de la serie HP-11B a partir de los datos de transmitancia.

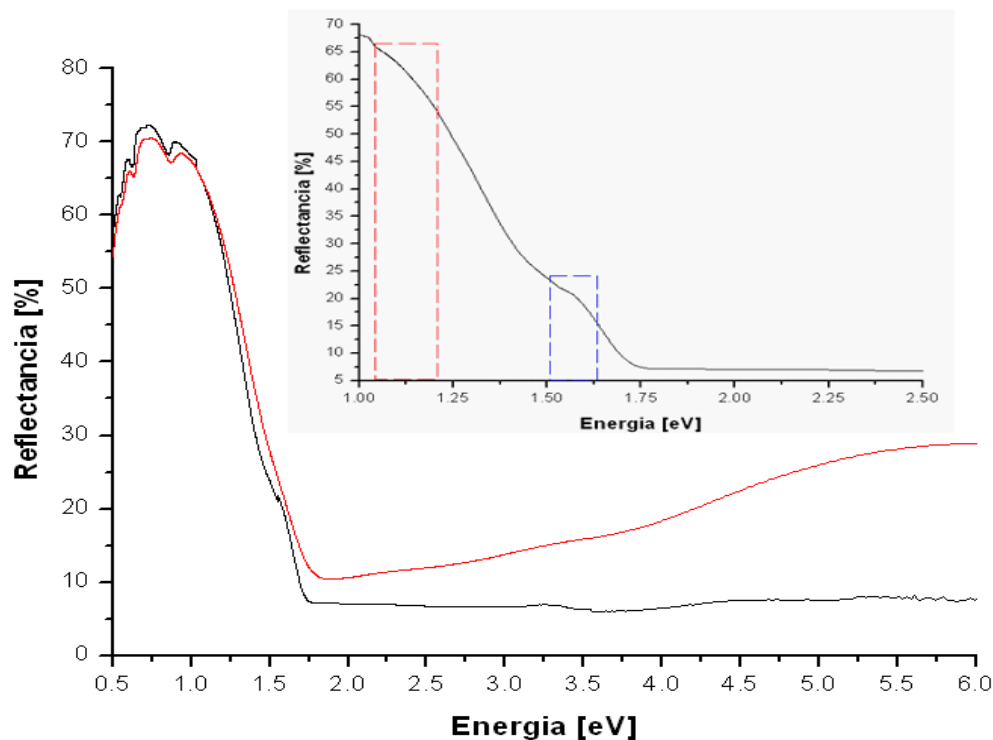


Fig. 29 Muestra de la serie HUM-SI-1 y gráfico del sustrato de silicio. En el gráfico principal se observa la comparación entre las mediciones de reflectancia difusa del silicio (línea roja) y el material depositado (línea negra). En la Fig. Insertada se observa la estimación de la banda prohibida (E_g). El intervalo en el cuadro rojo es asociado a la presencia de silicio ($E_g=1.15$ eV) y a la formación de SnS ($E_g= 1.2$ a 1.5 eV) mientras que en el intervalo indicado en el cuadro azul es asociado a la formación de Cu_2SnS_3 ($E_g= 1.3$ a 1.6 eV).

Como se puede observar en el gráfico principal los valores de reflectancia bajan al realizar el depósito del compuesto ternario sobre el sustrato de silicio, también se parecía que se genera una curva de inflexión la cual es señalada en el rectángulo azul, este intervalo señalado concuerda con los valores reportados de la banda prohibida del compuesto Cu_2SnS_3 , por lo que es asociado a la formación de este compuesto³⁴⁻³⁷. En tanto que se puede observar que al incrementar la cantidad de cobre en la muestra el valor de la banda prohibida del material aumenta, esto lo asociamos a la formación de compuestos binarios relacionados con el cobre. Por otro lado al examinar la muestra depositada sobre silicio, notamos que efectivamente se logra distinguir la banda prohibida del sustrato de la del

material depositado. El valor de la banda prohibida de todos los materiales sintetizados se encuentra en el rango de los reportados en la literatura (1.5 a 1.9 eV)^{2-4, 34-37}.

4.5.4 Caracterización por espectroscopia Raman.

Para confirmar la presencia de compuestos ternarios, se decidió analizar las muestras empleando espectroscopia Raman, los espectros obtenidos son mostrados en las Fig. 30, 31 y 32, que corresponden a las muestras sintetizadas bajo las condiciones descritas en la Tabla 8.1. La primera muestra que se reporta es la correspondiente a la serie HP-10B, seguida de la HP-11B y finalizando con la muestra soportada en silicio (HUM-SI-1).

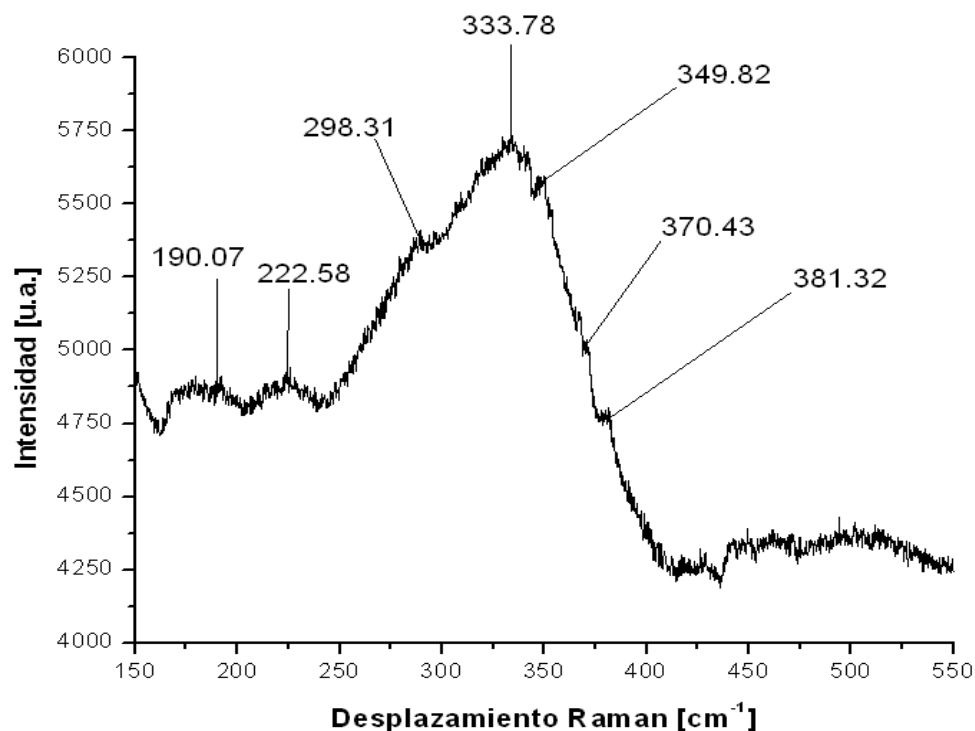


Fig. 30 Espectro Raman (Serie HP-10B).

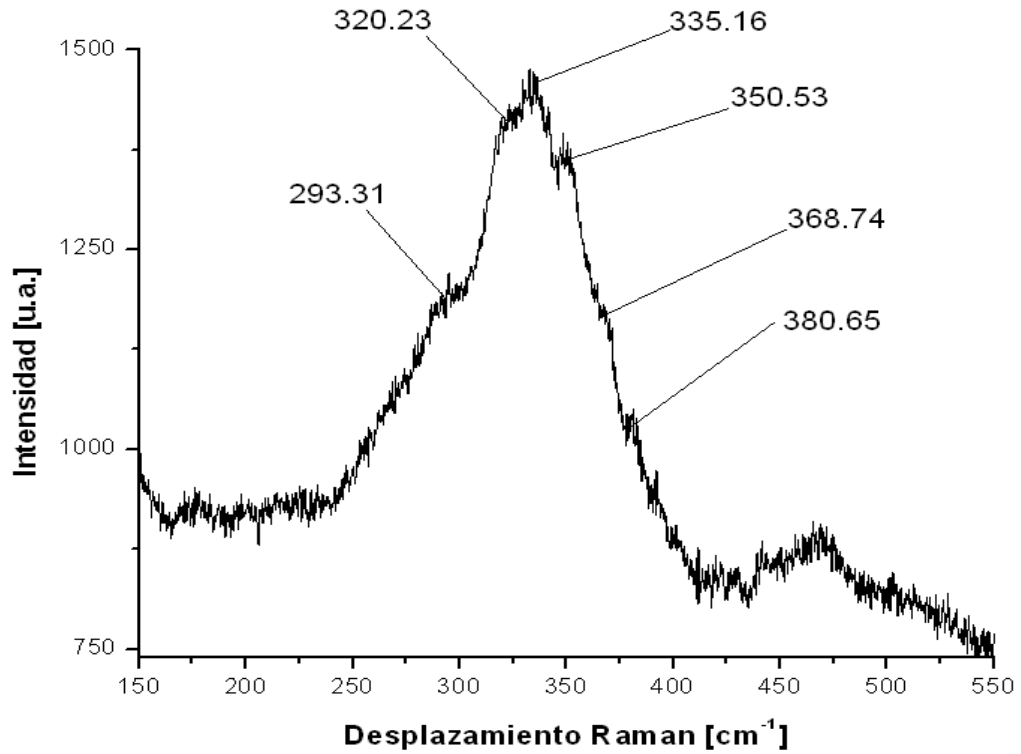


Fig. 31 Espectro Raman (Serie HP-11B).

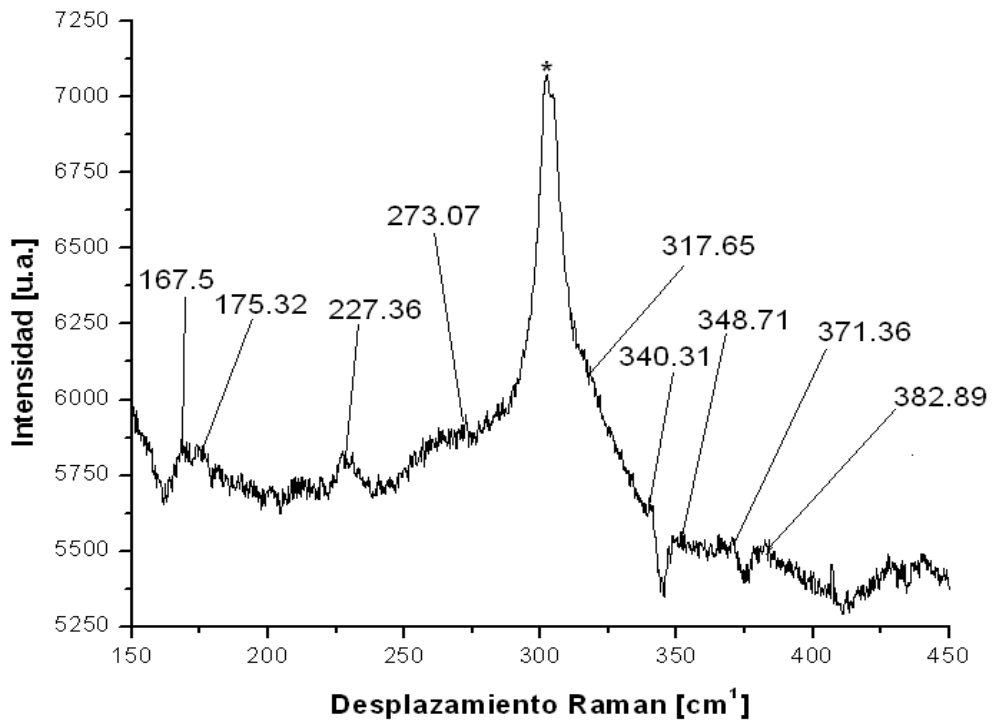


Fig. 32 Espectro Raman (serie hum-si-1). El pico señalado con * corresponde al sustrato de silicio sobre el cual se realizó el depósito.

Es importante mencionar que el espectro Raman de la muestra depositada en silicio solo se presenta en un rango de 150 a 450 cm^{-1} , ya que el silicio presenta una señal cercana a 520 cm^{-1} , lo que impide observar detalladamente las señales de la muestra depositada. Un espectro Raman de silicio puro se presenta en la Fig. 33.

Como hemos analizado en resultados anteriores, los picos menores a 250 cm^{-1} corresponden a modos vibracionales del compuesto SnS^{26} , se observa que estas señales son atenuadas al adicionar mayor cantidad de cobre a la solución de partida para la síntesis. También observamos que las señales correspondientes al compuesto ternario (ubicadas en un rango de entre 380 a 270 cm^{-1}) son más definidas al adicionar mayor cantidad de cobre. Por otro lado se aprecia que al realizar el depósito sobre silicio aumenta la presencia de compuestos binarios (SnS) y las señales correspondientes al compuesto ternario deseado no son muy definidas. Las señales a frecuencias de 293 y 295 cm^{-1} pueden ser asociadas a la presencia de Cu_2SnS_3 y la diferencia de los desplazamientos entre sí a pesar de que es muy poca indica que el compuesto se encuentra en conformación cúbica y tetraédrica^{4, 25}.

La vibración presente a 273 cm^{-1} , es reportada en compuestos similares que contienen galio y telurio^{27, 31}, pero no se ha definido a qué modo vibracional podría corresponder. En contraste el hombro formado a 317 cm^{-1} y el desplazamiento a 320 cm^{-1} es asociado al compuesto Cu_2SnS_3 correspondiente a la presencia de compuestos ternario en la estructura de la Keresterita²⁴⁻²⁵(CTZS). El desplazamiento a 333 cm^{-1} es característico de la formación de un compuesto ternario ($\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$) que es diferente al deseado⁴, este compuesto aunque en menor proporción pudo haberse generado ya que la temperatura de síntesis al ser un poco alta proporcionaría la energía suficiente para que este proceso ocurriera.

Por otro lado los desplazamientos a 335, 368, 371 y 380 cm^{-1} se asocian a modos vibracionales del compuesto ternario deseado^{4, 19, 25}. Los desplazamientos restantes (340, 348 y 350 cm^{-1}) no se encuentran reportados en la literatura por lo que es difícil su asociación con algún compuesto, sin embargo con base en el desplazamiento presentado es muy probable que sean asociados a la vibración del enlace Sn-S. También se pudo observar

que al aumentar la cantidad de cobre en la muestra se obtiene mayor movilidad de éste en la muestra (observar el rango de 400 a 550 cm^{-1}).

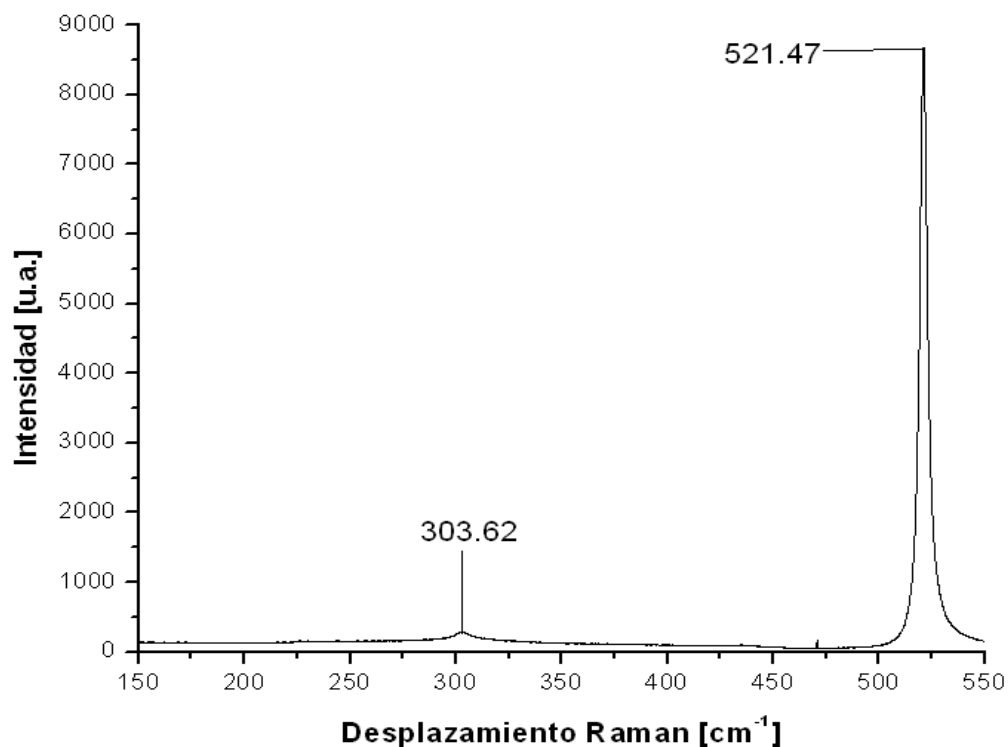


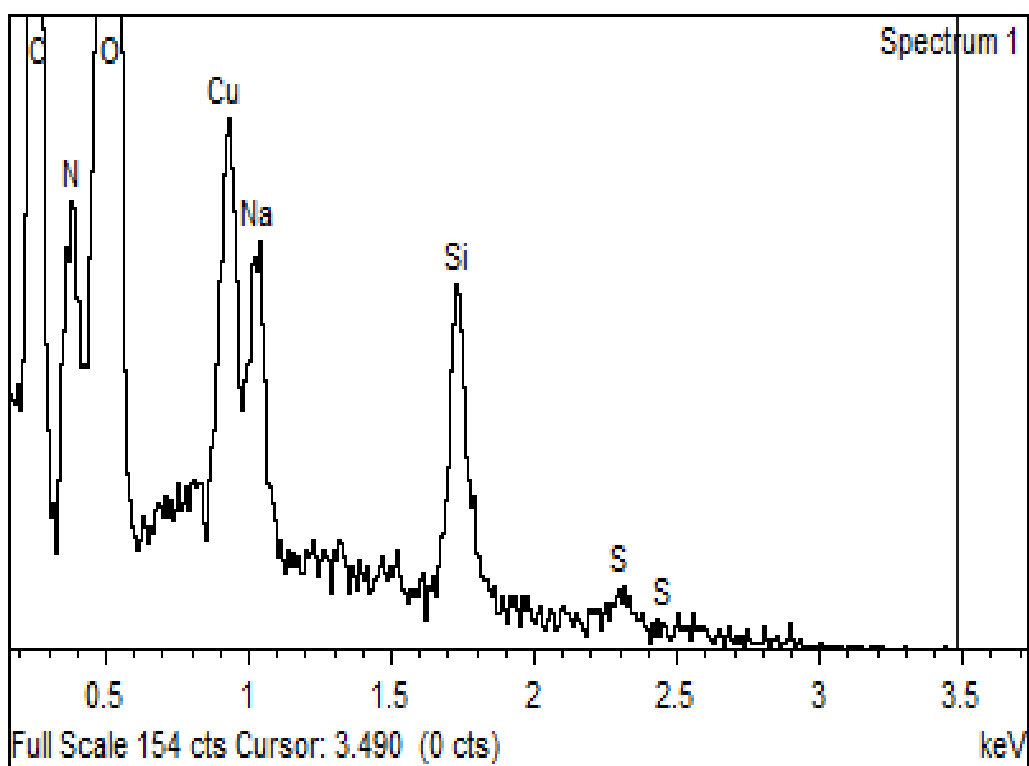
Fig. 33 Espectro Raman del silicio.

4.5.5 Análisis elemental utilizando Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).

Debido a que la muestra que mejor resultados dio fue la de la serie HP-11B se procedió a analizar por EDS, el resultado obtenido muestra una relación atómica entre los elementos de $\text{Cu/Sn} = 4$ y $\text{S/Sn} = 5$, lo que sugiere la formación del compuesto ternario deseado mayoritariamente, también debido a la presencia de exceso de cobre en la muestra y azufre la formación de compuesto binarios (CuS). Estos resultados respaldan los obtenidos por espectroscopia Raman. El espectro de EDS se presenta en la Fig. 34. También en la Tabla 19.0 se presentan los resultados obtenidos del análisis por EDS.

Tabla 19.0 Resultados del análisis elemental por EDS.

Elemento	%Atómico
C	22.09
N	7.90
O	59.45
Na	2.56
S	4.17
Sn	0.78
Cu	3.05
Total	100

**Fig. 34** Espectro EDS de la capa depositada (muestra HP-11B).

El exceso de cobre y azufre en la muestra junto con los resultados obtenidos de Raman corrobora la presencia de una gran cantidad de sulfuros de cobre formados, sin embargo el adicionar más cobre sobre la muestra ayuda a obtener picos más definidos en los espectros Raman, esto último se puede asociar a que el compuesto ternario deseado presenta una mejor distribución geométrica, lo que indicaría que se obtienen cristales del compuesto CST de manera regular sobre las áreas examinadas.

4.6 Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3 .

En esta sección se comparan dos muestras que son sintetizadas de manera similar a las anteriores, solo que el tratamiento térmico se prolonga por 3 horas. En la Tabla 20.0 se describen de manera detallada los cambios realizados en el proceso de síntesis.

Tabla 20.0 Cambios en la cantidad del precursor de cobre y en el tiempos de tratamiento térmico.

Clave de la serie	T° (tratamiento térmico)	Tiempo de tratamiento térmico (h)	Ciclos de inmersión	Cambio realizado
HP-10C	260	3	3	-----
HP-11C	260	3	3	Aumentando 5 veces la cantidad de cobre

Es importante resaltar que estas muestras corresponden a depósitos generados sobre sustratos de vidrio. Por lo que no se tendrán interferencias con las señales de silicio como en el depósito generado con anterioridad.

4.6.1 Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3 .

Después de realizar la síntesis las muestras son observadas y examinadas empleando una cámara. Las imágenes tomadas se presentan en la Fig. 35 y 36. En estas se puede identificar una distribución aleatoria de los componentes. Predominando la coloración asociada al cobre. Estos análisis son complementados con las micrografías obtenidas por SEM y que se presenta en la Fig. 37 y 38, las micrografías de SEM mostradas solo corresponden a la muestra de la serie HP-11C ya que es la que muestra mejor uniformidad en el depósito generado. En ellas se visualiza que las capas generadas sobre el substrato de vidrio son rugosas y en algunas zonas se nota que la película se agrieta.

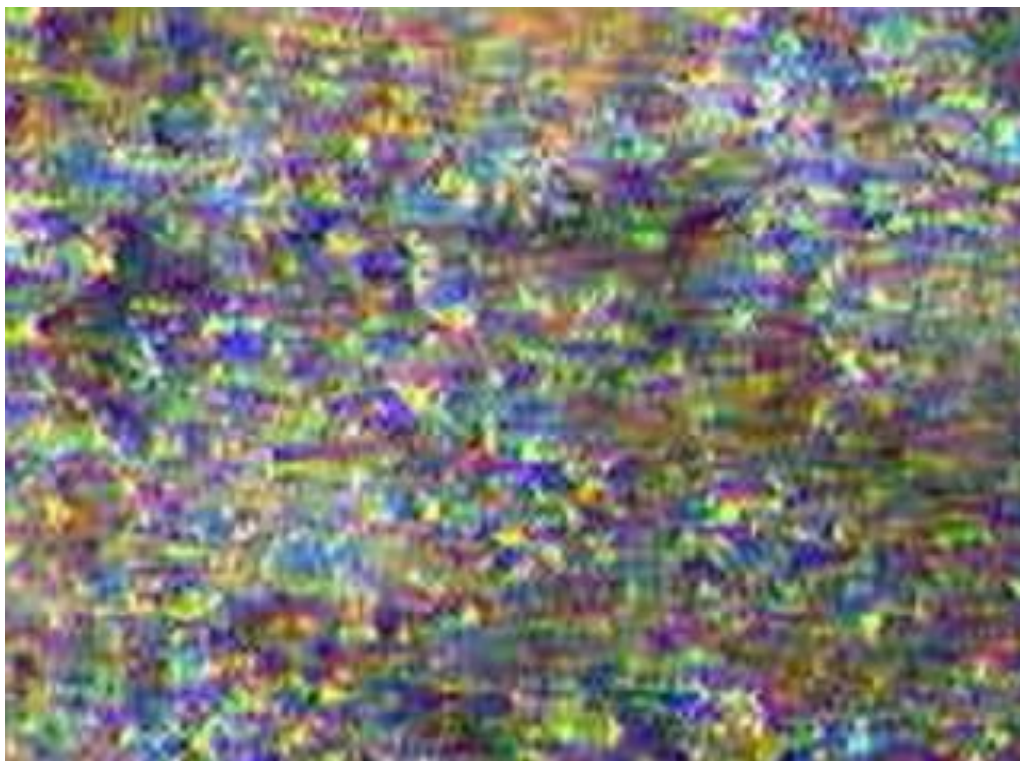


Fig. 35 Muestra de la serie HP-10C (toma de cámara 100X).

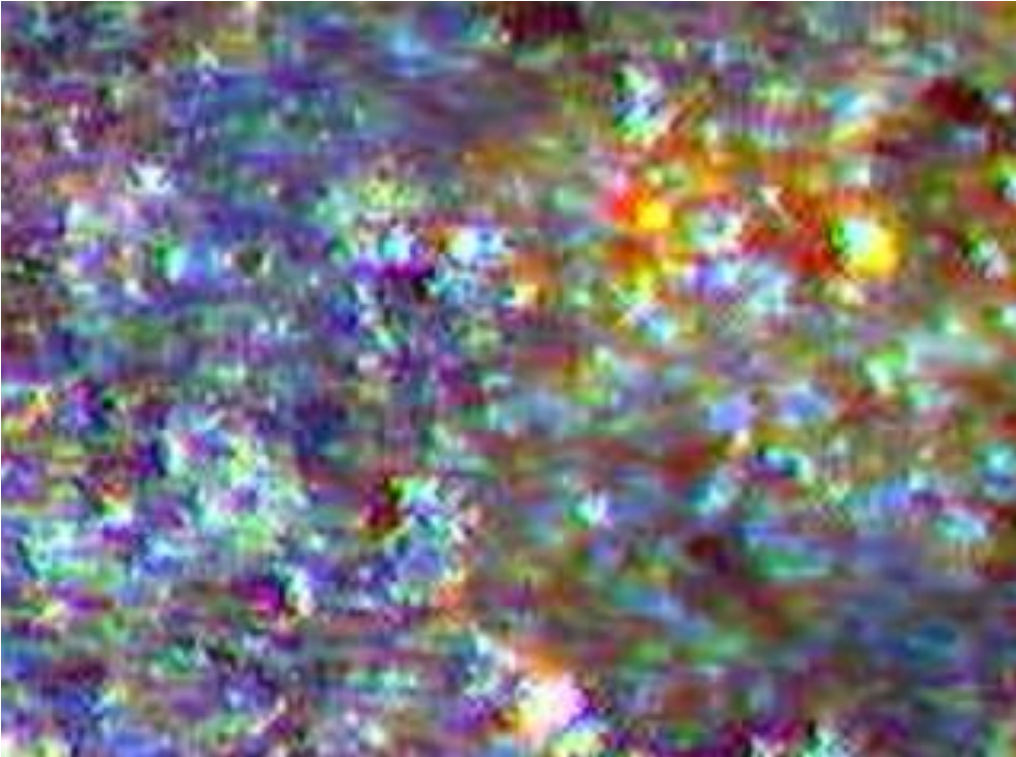


Fig. 36 Muestra de la serie HP-11C (toma de cámara 100X).

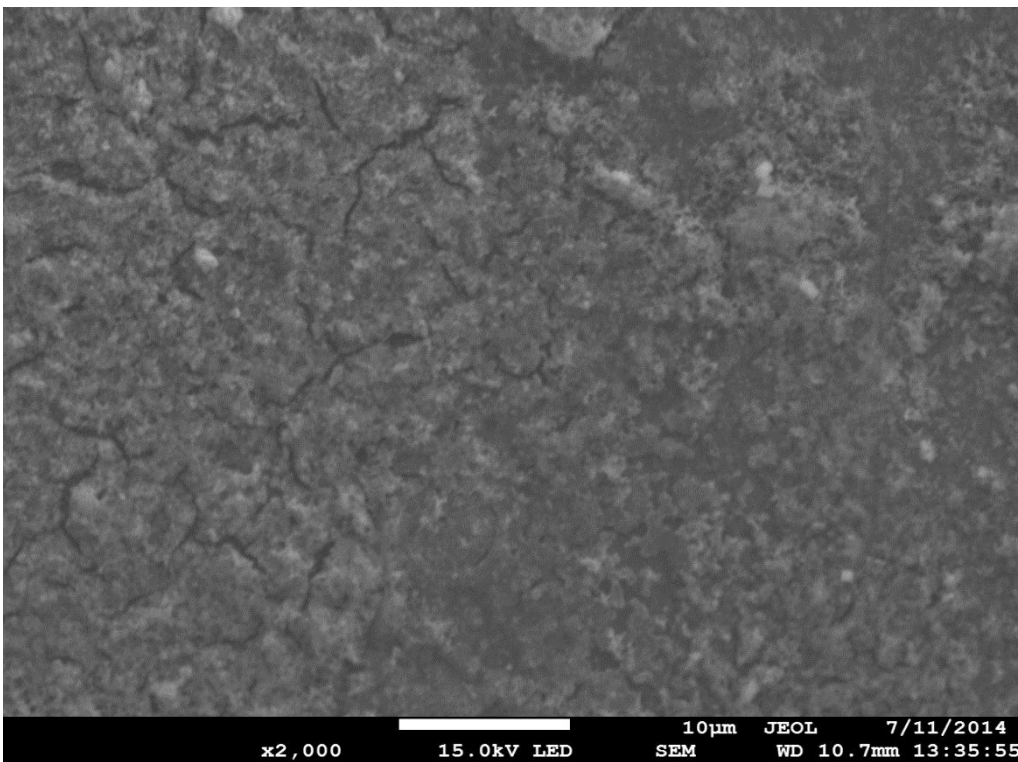


Fig. 37 Micrografía tomada por SEM para la muestra de la serie HP-11C.

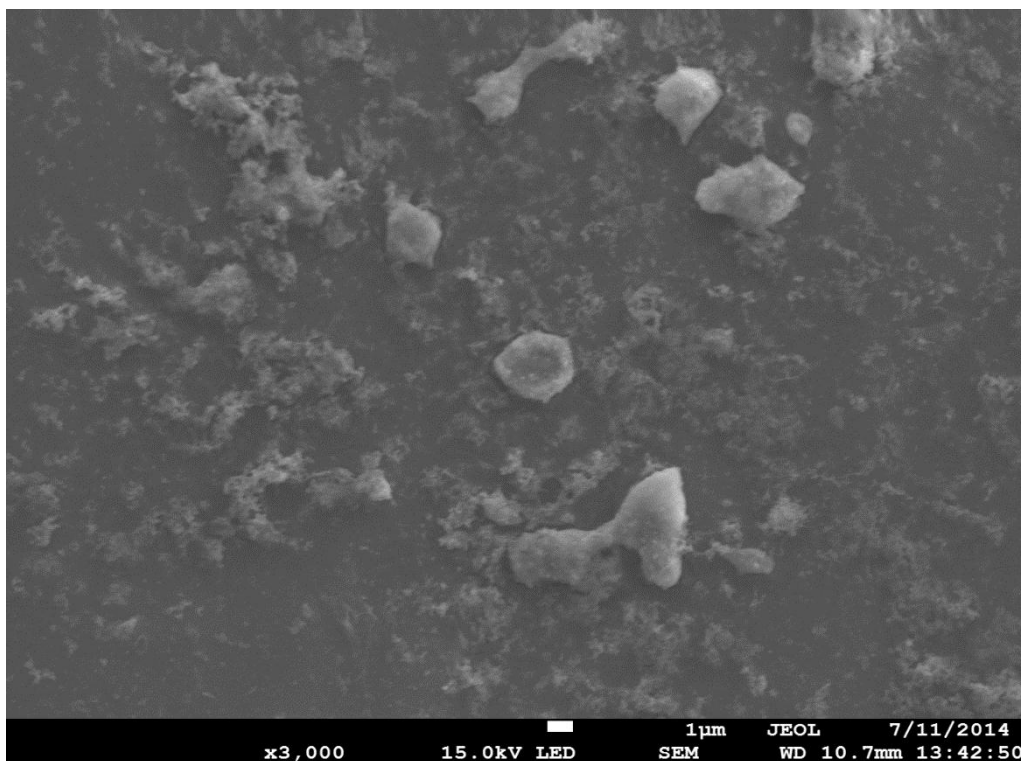


Fig. 38 Micrografía tomada por SEM para la muestra de la serie HP-11C, en la superficie de ésta se observan algunos aglomerados, en otras zonas se puede apreciar que se forman pequeños aglomerados sobre la superficie del sustrato. Sin embargo la película generada es uniforme en los alrededores de los aglomerados y la presencia de estos se atribuye al exceso de alguno de los componentes del compuesto CTS.

4.6.2 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.

Debido a que los depósitos son traslucidos la determinación del valor de la banda prohibida (E_g) se realiza por mediciones de transmitancia. El grafico en donde se estima el valor de la banda prohibida de los materiales se presenta en la Fig. 39 y 40, los cuales corresponden a las muestras de la serie HP-10C y HP-11C respectivamente.

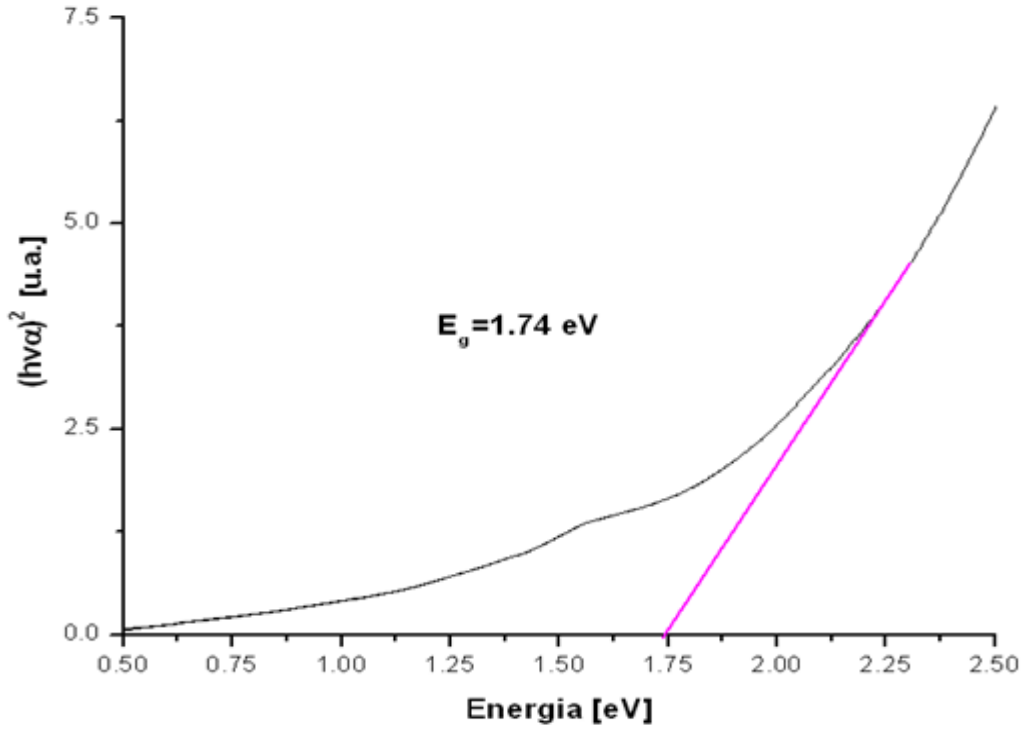


Fig. 39 Estimación de la banda prohibida para una muestra de la serie HP-10C a partir los datos de transmitancia.

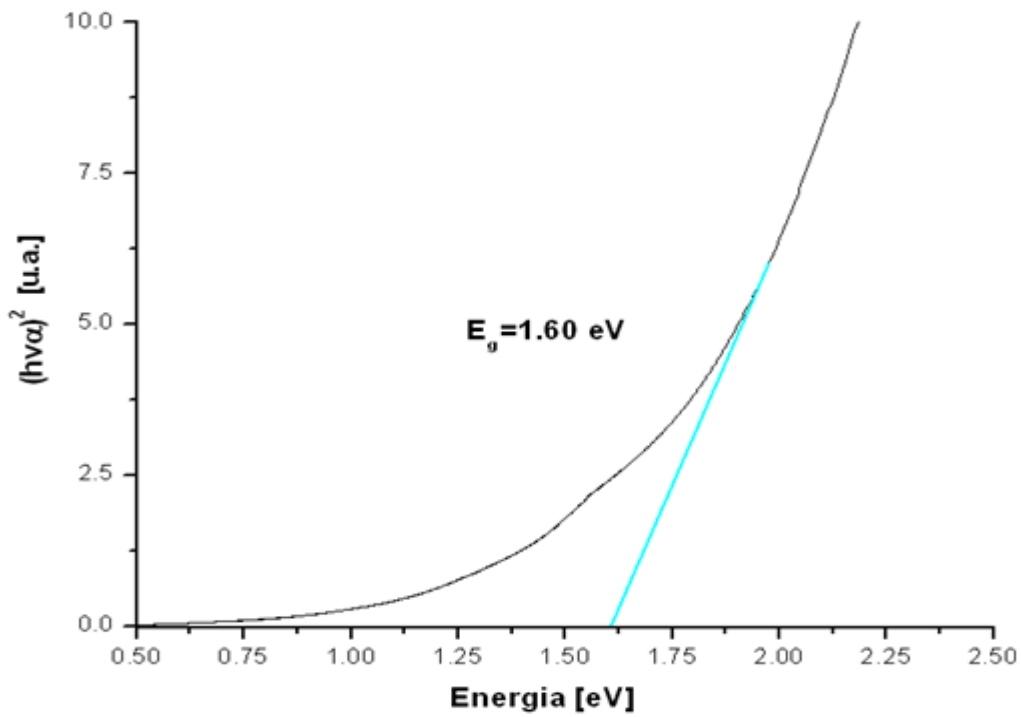


Fig. 40 Estimación de la banda prohibida para una muestra de la serie HP-11C a partir de los datos de transmitancia.

Como se observa si el tratamiento térmico es prolongado las muestras con mayor cantidad de cobre presentan una disminución en el valor de la banda prohibida del material, ya que se da más tiempo para que la mayoría de los componentes reaccionen entre si y den lugar a el compuesto Cu_2SnS_3 y a consecuencia de lo anterior el deposito es más regular y cristalino. Tal y como se observó en las imágenes de SEM.

4.6.3 Caracterización por espectroscopia Raman.

Las muestras son analizadas por espectroscopia Raman y los resultados pueden ser visualizados en el espectro de la Fig. 41 para la muestra correspondiente a la serie HP-10C y para la muestra de la serie HP-11C su espectro se presenta en la Fig. 42. Al comparar los resultados se observa que la muestra con mayor cantidad de cobre presenta picos definidos en comparación con los que tienen una cantidad normal.

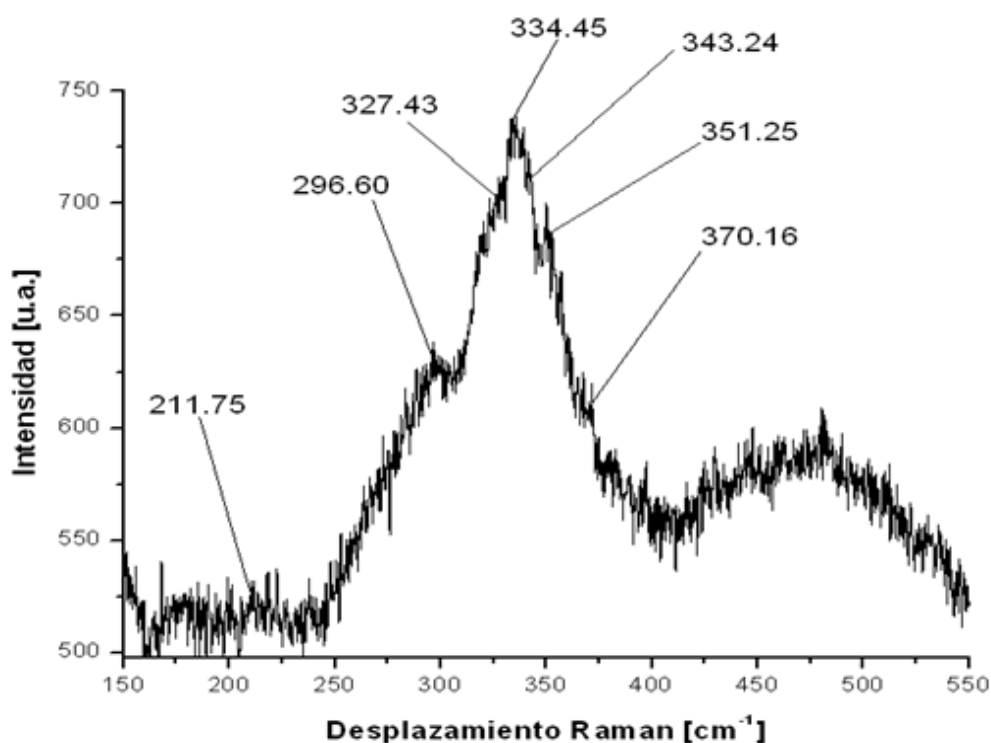


Fig. 41 Espectro Raman (Serie HP-10C).

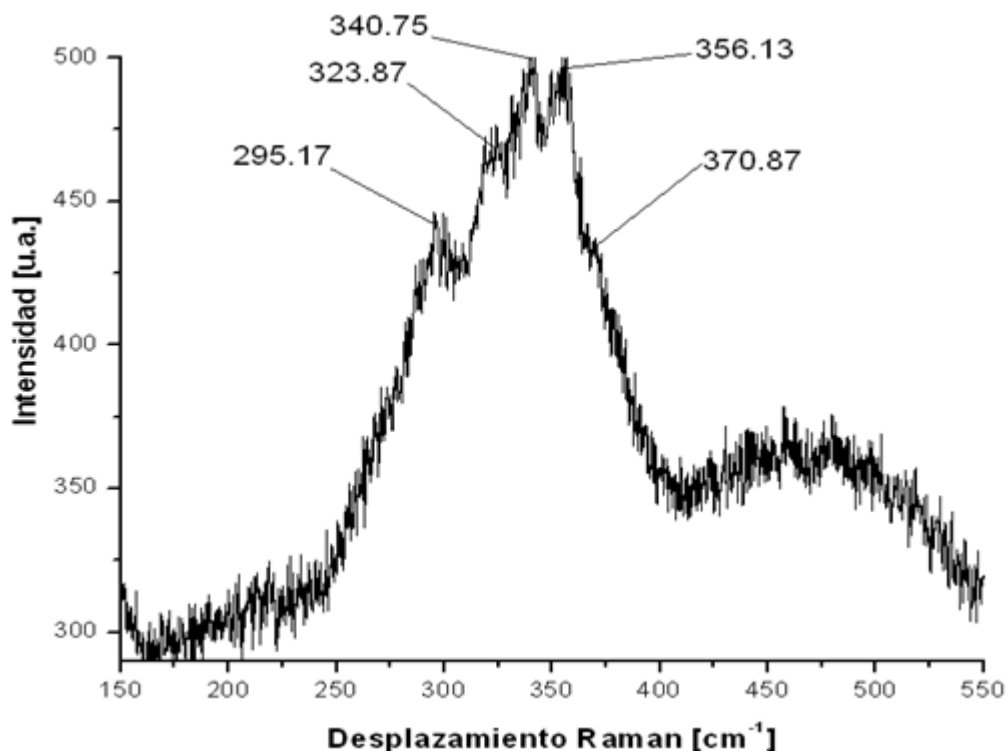


Fig. 42 Espectro Raman (Serie HP-11C).

Cuando la síntesis se realiza con la cantidad normal de los precursores, el espectro Raman presenta señales típicas asociadas a la presencia de compuestos binarios de estaño, también se observa gran movilidad del cobre en la muestra, y por otro lado los picos se encuentran muy juntos. Mientras que cuando la síntesis se realiza aumentando 5 veces la cantidad del precursor de cobre, la formación de compuestos binarios derivados del estaño se ve disminuida y los picos se separan haciéndolos más definidos comparados con los del primer espectro. Aunque la movilidad del cobre en la muestra es muy similar.

Como hemos visto con anterioridad las señales menores a 250 cm^{-1} indican la presencia de sulfuros de estaño²² (en este caso se aprecia una señal débil a 221 cm^{-1} en el primer espectro, mientras que en el segundo no se aprecian señales en esta región). Las señales a 295 y 296 cm^{-1} son asociadas a la presencia de los compuestos Cu_3SnS_4 y $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ respectivamente⁴, las señales presentes a 323 y 327 cm^{-1} no se encuentran reportadas por lo que es difícil asociarles a algún compuesto en específico. Las señales presentes en el rango de 337 a 349 cm^{-1} son asociadas a la formación del compuesto Cu_2SnS_3 que encuentra presente en ambas muestras^{4, 19, 38}.

Por último la señal presente a una frecuencia de 370 cm^{-1} es asociada a la presencia del compuesto Cu_2SnS_3 sin embargo esta se ve disminuida con el aumento en la cantidad de cobre y el tiempo de tratamiento térmico^{25, 38-39}.

4.6.4 Análisis elemental utilizando Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).

Para confirmar la presencia de sulfuros en la muestra perteneciente a la serie HP-11C, se analizaron los aglomerados presentes sobre la superficie empleando la técnica de EDS. Los resultados obtenidos indican que estos aglomerados están compuestos de sulfuro de estaño (mayoritariamente). El espectro obtenido por esta técnica se presenta en la Fig. 43, esto nos indica que la muestra con más azufre reacciona de una manera más adecuada al formar aglomerados con el excedente de estaño, lo anterior justifica que las señales apreciadas en los espectros Raman sean cada vez más definidas.

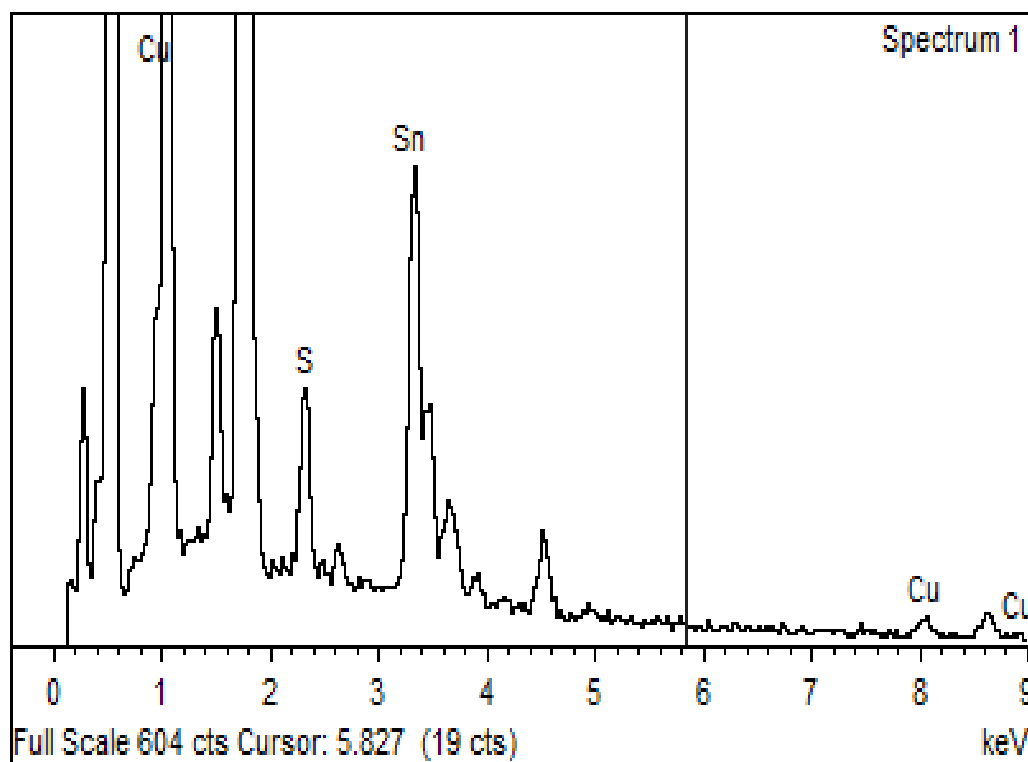


Fig. 43 Espectro EDS de la capa depositada (muestra de la serie HP-11C).

Por otro lado el análisis de la superficie del resto del sustrato presenta una relación entre componentes de 1.29: 1.00: 1.31 (Cu: Sn: S respectivamente), esto es asociado a la formación de diferentes estructuras cristalinas de diferentes compuestos sobre el sustrato. La tabla resultante del análisis elemental se presenta a continuación, Tabla 21.0.

Tabla 21.0 Resultados del análisis elemental por EDS.

Elemento	% Atómico
S	36.39
Cu	35.90
Sn	27.71
Total	100

Sin embargo estas relaciones atómicas pueden ser ajustadas para obtener posiblemente el compuesto Cu_4SnS_4 , el cual puede ser sintetizado bajo las mismas condiciones del compuesto Cu_2SnS_3 que es el compuesto que deseado¹³.

4.7 Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3

En esta sección se analizan los efectos en las muestras al variar parámetros como la temperatura de la síntesis y el número de ciclos de inmersión. Cabe mencionar que algunas síntesis se realizaron empleando obleas de silicio como sustrato y en otras ocasiones se utilizó vidrio.

En la Tabla 22.0 se presentan las condiciones de síntesis de cada muestra y los cambios realizados.

Tabla 22.0 Cambios en la cantidad del precursor de cobre y en el tiempos de tratamiento térmico.

Clave	T° de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (h)	Ciclos de inmersión	Cambio realizado
HP-12B	350	1.5	3	-----
HP-12C	350	1.5	3	-----
PS-1	350	1.5	4	-----
PG-1	350	1.5	7	T° síntesis (100 °C)
PG-2	350	1.5	7	T° síntesis (100 °C)
PG-3	350	1.5	7	T° síntesis (100 °C)

Las muestras que son sintetizadas a 100 °C se realizaron de manera normal solo que al realizar el depósito de cada precursor el sustrato es secado a esta temperatura. También la muestra HP-12B es depositada en cobre.

4.7.1 Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3 .

Siguiendo el orden de análisis anterior, las muestras son examinadas por microscopía óptica. Las imágenes se pueden apreciar en las Fig.45-50 y son asociadas a la muestra representativa de la serie HP-12B, HP-12C, PS-01, PG-001, PG-002 y PG-003 respectivamente. También se presenta una imagen de la superficie del cobre sin depósito (ver Fig. 44) con el objetivo de establecer aún mejor los cambios de morfología de los depósitos generados.

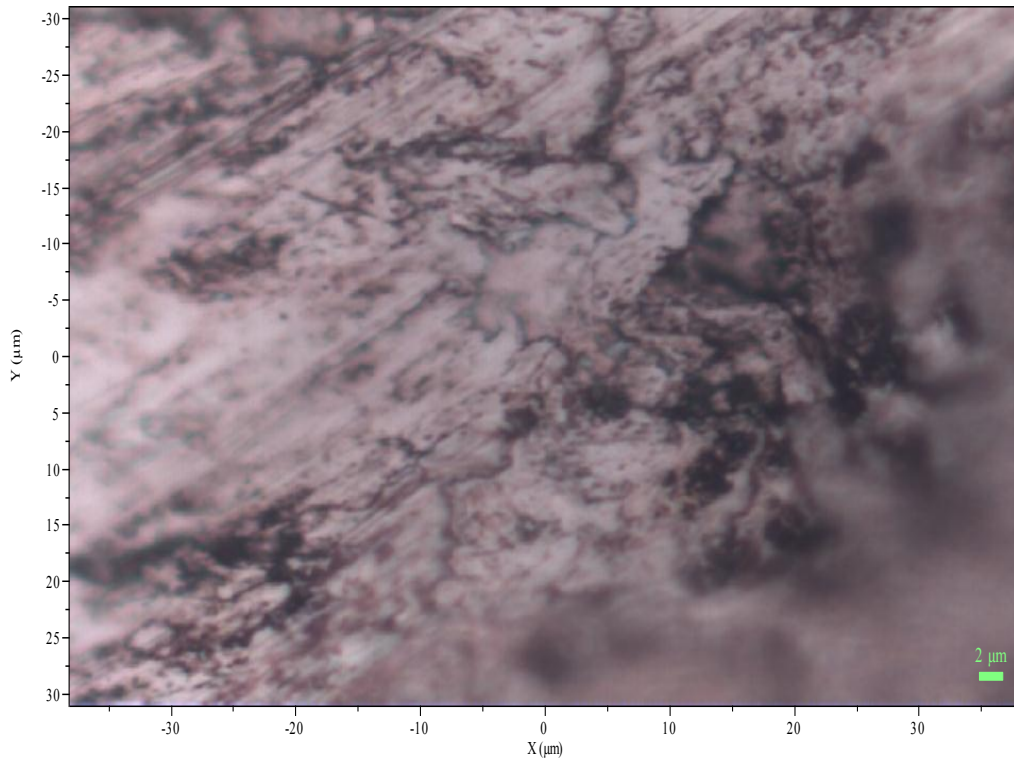


Fig. 44 Imagen obtenida del microscopio óptico. Superficie del sustrato de cobre sin depósito (aumento 100X).

Los depósitos realizados en las series PG-001 y PG-002 son realizados llevados a cabo en vidrio, por lo que se espera observar un cambio en las homogeneidad de las películas generadas con respecto al depósito sobre silicio (muestra del a serie PG-003).

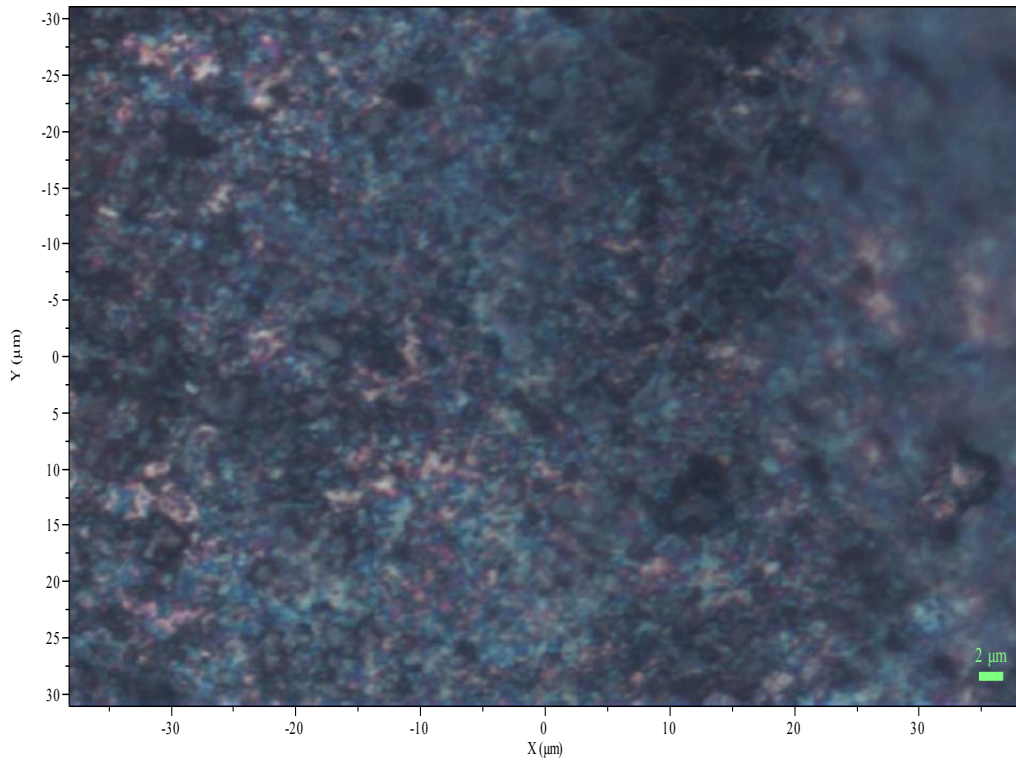


Fig. 45 Imagen obtenida del microscopio óptico. Muestra de la serie HP-12 B. (aumento 100X).

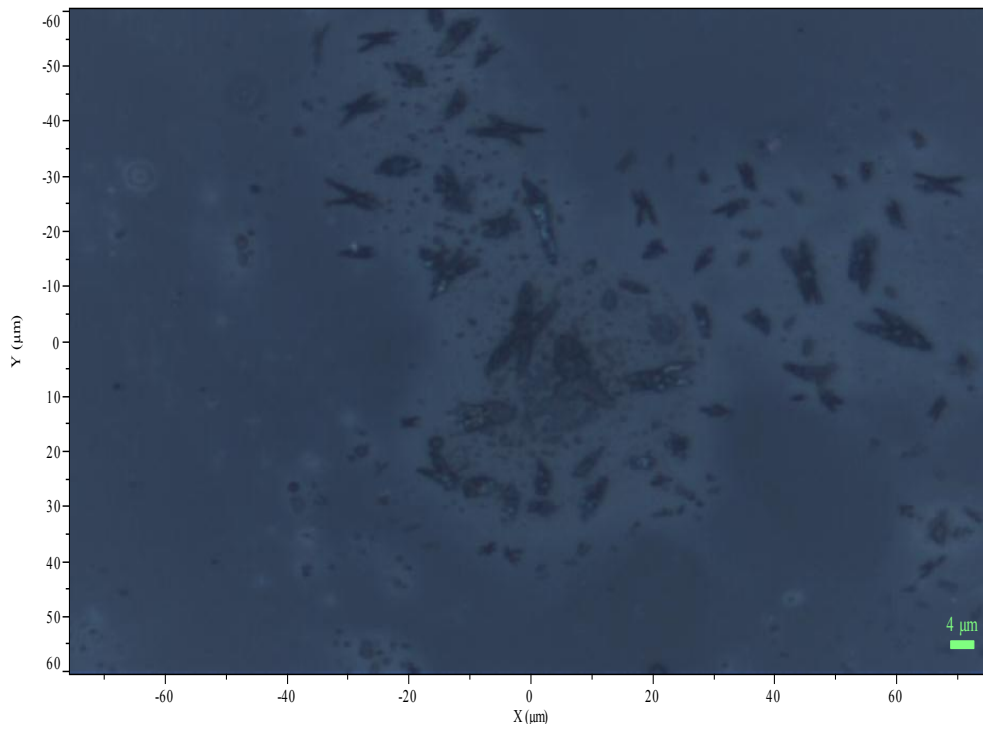


Fig. 46 Imagen obtenida del microscopio óptico. Muestra de la serie HP-12 C (aumento 50X).

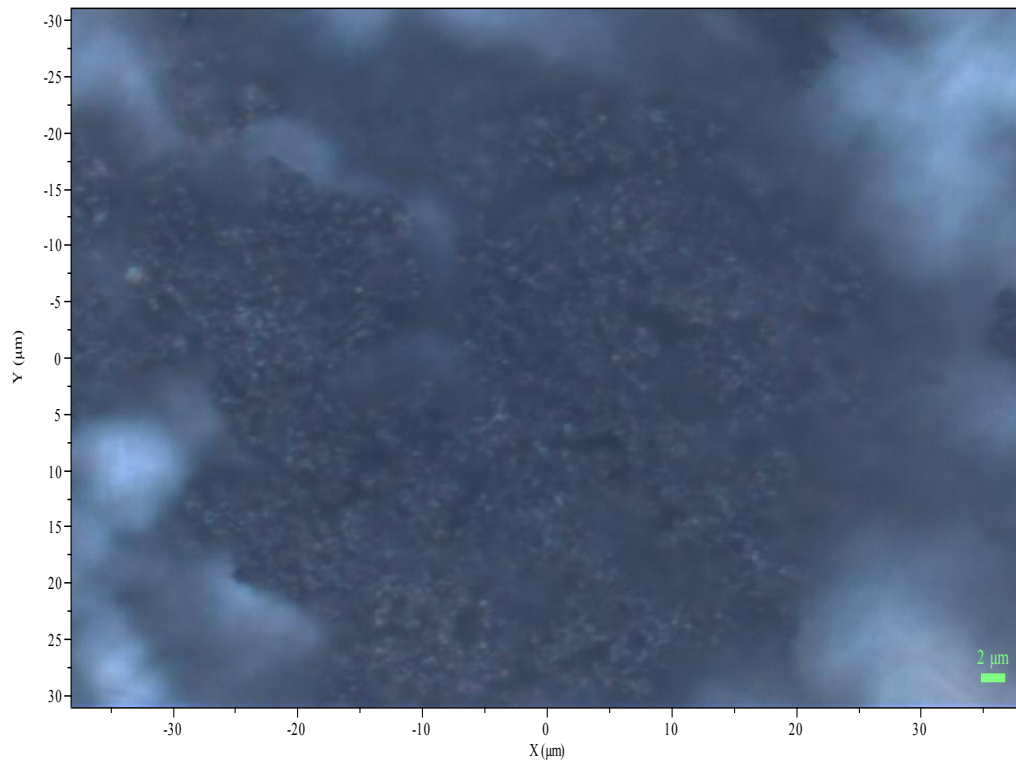


Fig. 47 Imagen obtenida del microscopio óptico. Muestra de la serie PS-1 (aumento 100X).

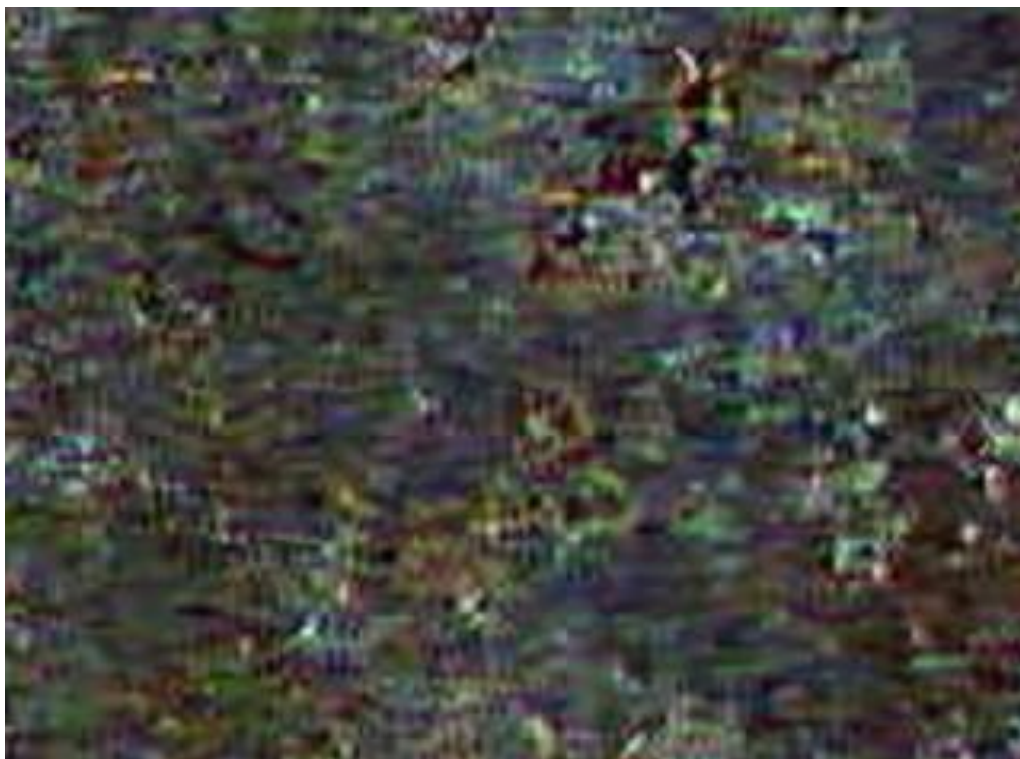


Fig. 48 Muestra de la serie PG-1 (imagen de cámara aumento 25 X).

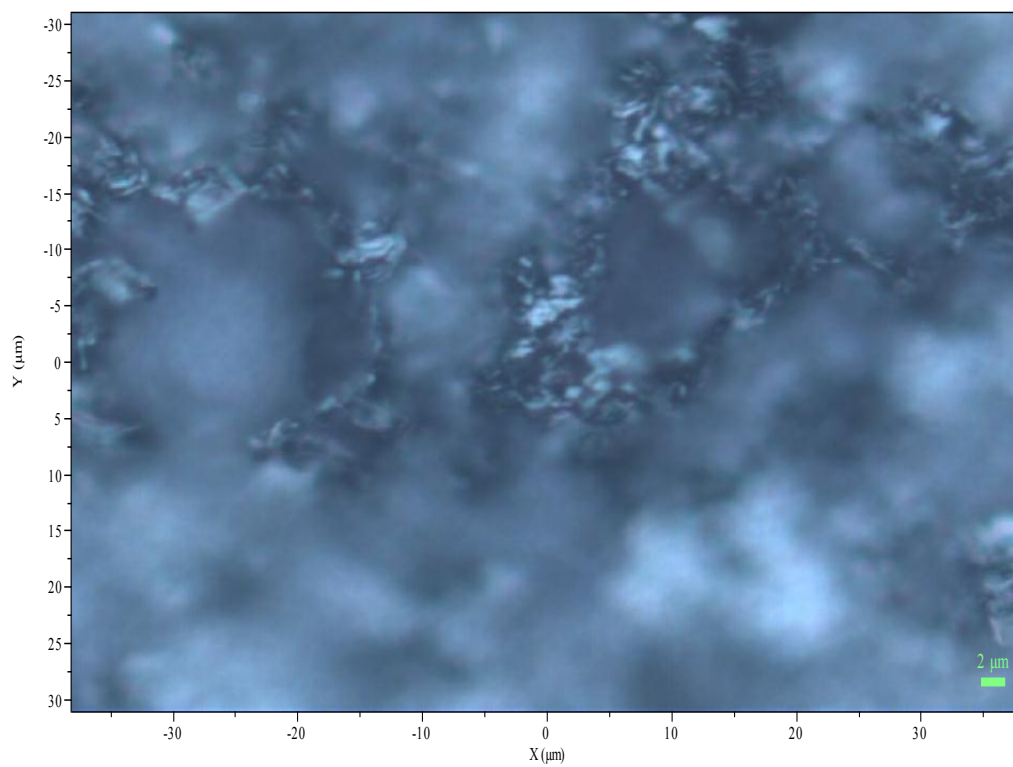


Fig. 49 Imagen obtenida del microscopio óptico. Muestra de la serie PG-2 (aumento 100X).

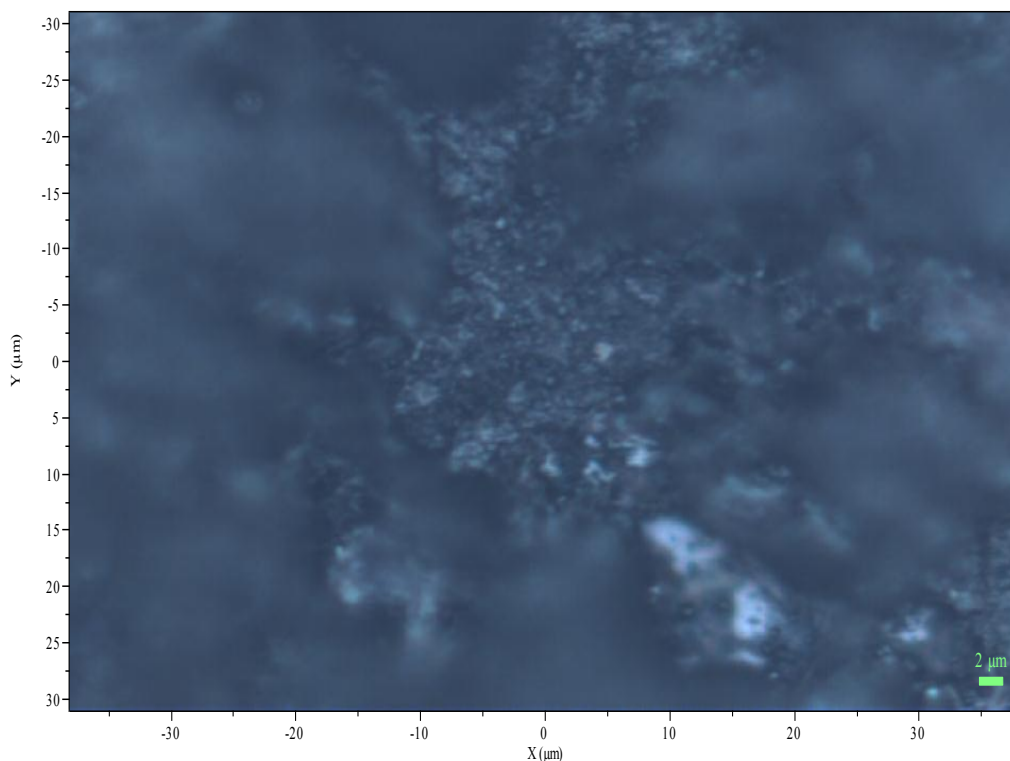


Fig. 50 Imagen obtenida del microscopio óptico. Muestra de la serie PG-3 (aumento 100X).

Como se observa todos los depósitos generados son granulares y uniformes, por otro lado no se aprecia gran diferencia entre éstos ya que la superficie de los sustratos parece estar completamente cubierta por el compuesto. A pesar de que todas las imágenes mostradas no son de microscopio, nos dan una idea de que los sustratos están cubiertos por el material. Debido a que los depósitos se observan homogéneos, no se analizaron por SEM, ya que anteriormente se observó resultados similares entre la microscopía óptica y la SEM.

4.7.2 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.

Para estimar la banda prohibida del material, se procedió a realizar mediciones de reflectancia difusa y estos resultados se presentan en la Fig. 51 la estimación de la banda prohibida del cobre (línea negra) sin depósito y después de realizar este proceso (línea roja).

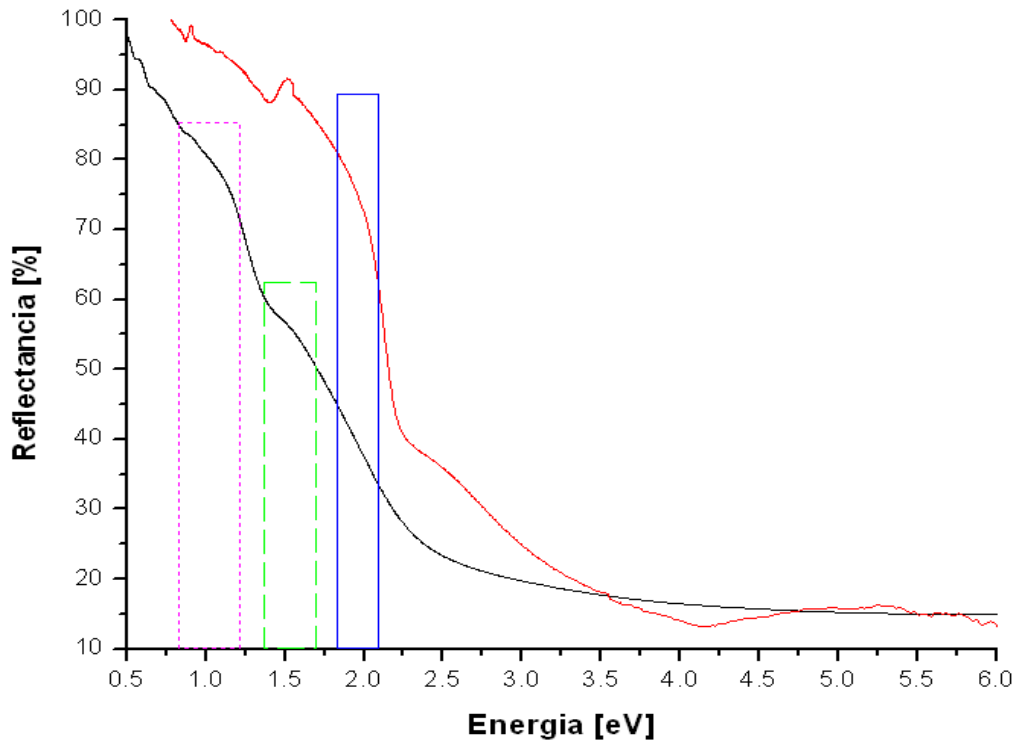


Fig. 51 Serie HP-12 B (línea negra) y sustrato de cobre (línea roja). Estimación de la banda prohibida (E_g). El intervalo en el cuadro verde es asociado a la presencia SnS ($E_g= 1.2$ a 1.5 eV). El intervalo indicado en el cuadro verde es asociado a la formación de Cu_2SnS_3 ($E_g= 1.3$ a 1.6 eV). Por otro lado en el cuadro azul se señala el intervalo de la banda prohibida del Cu_2O (2.13 a 2.18 eV). Este valor varía dependiendo de si solo existe Cu_2O sobre la superficie del metal o si esta combinado con CuO .

Como se observa en las gráficas de estimación de la banda prohibida, cuando se grafican los datos correspondientes al cobre solo se obtiene el valor de la banda prohibida del óxido cúprico (CuO), el cual muy probablemente este combinado con el óxido cuproso (Cu_2O). Observamos también que cuando se realiza el depósito del compuesto CTS sobre el sustrato de cobre se diferencian claramente las bandas prohibidas de cada material sintetizado. Para la muestra de la serie HP-12C la cual es depositada en vidrio y sintetizada bajo los mismos parámetros el espectro se presenta en la Fig. 52. En éste se estima un valor de banda prohibida cercano a 1.91 eV, lo que concuerda con los resultados obtenidos con anterioridad.

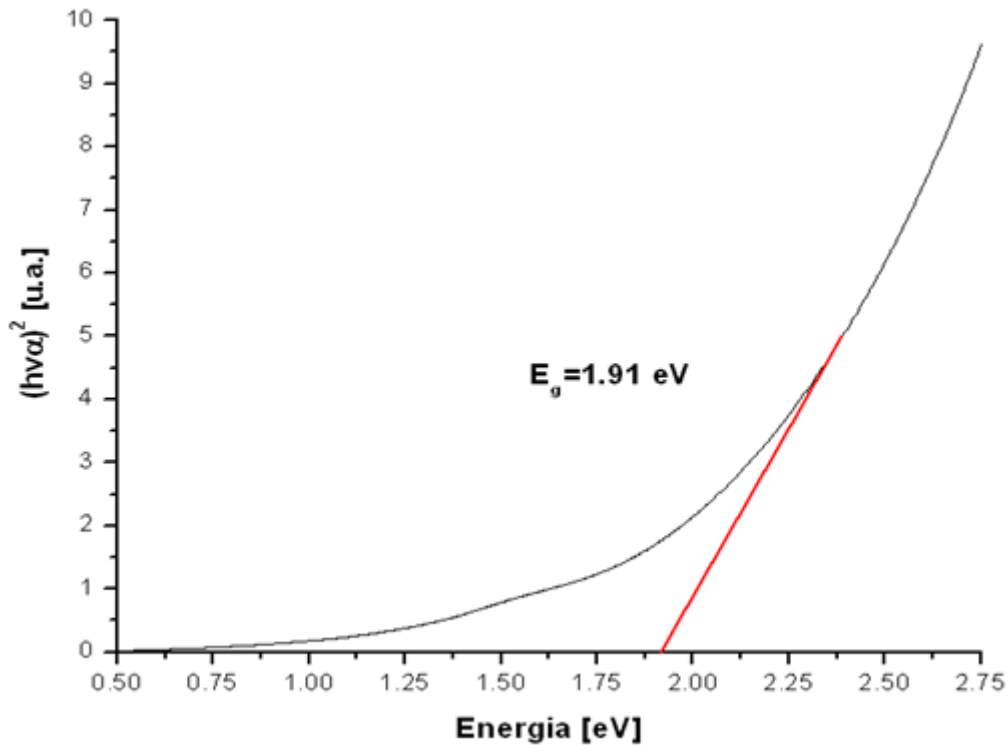


Fig. 52 Estimación de la banda prohibida para una muestra de la serie HP-12C a partir de datos de transmitancia.

Hay que recordar que el cálculo de la banda prohibida para películas traslucidas es por mediciones de reflectancia, pero al comparar los valores estimados no se observa gran diferencia. El cálculo de la bandgap para los materiales sintetizado sobre silicio pero con cambio de la temperatura de síntesis se presenta en la Fig. 53. En la curva negra se puede apreciar el deposito con más ciclos de inmersión (7 ciclos) correspondiente a la muestra de la serie PG-3 depositada sobre silicio, por otro lado la curva en color rojo muestra la estimación realizada para una muestra de la serie PS-01 depositada sobre silicio pero con solo 4 ciclos de inmersión. A pesar de los cambios en los ciclos de inmersión se observa que este parámetro no afecta en lo más mínimo el valor de la banda prohibida, ya que ambos valores se encuentran en el rango de 1.4 1.8 eV, el cual es el óptimo para aplicaciones fotovoltaicas.

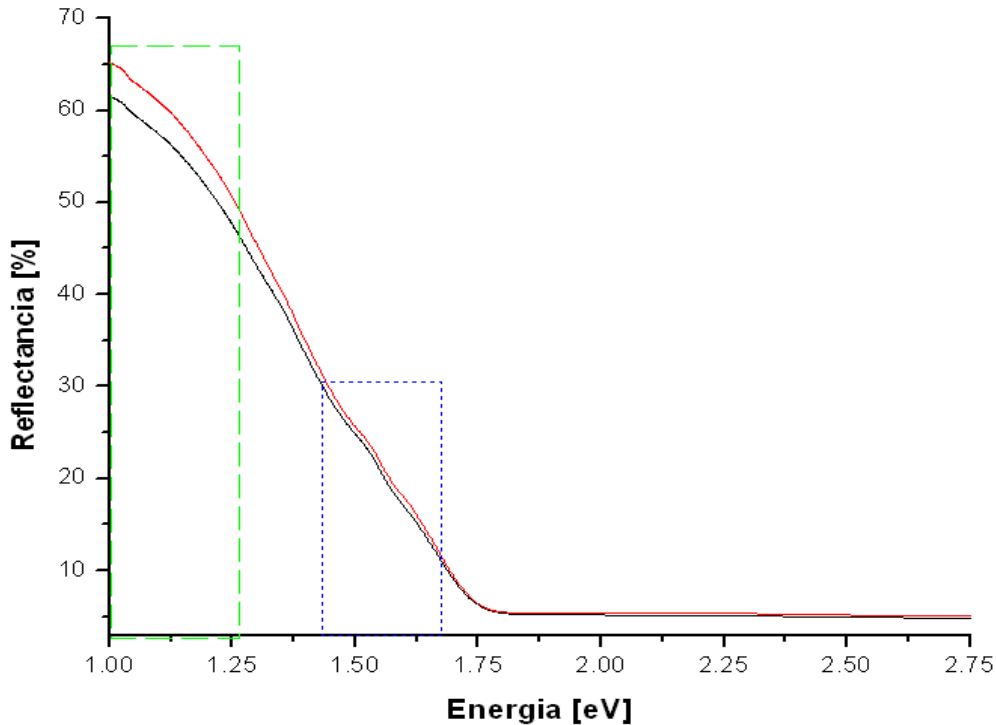


Fig. 53 El intervalo en el cuadro verde es asociado a la presencia de silicio ($E_g=1.15$ eV) y a la formación de SnS ($E_g= 1.2$ a 1.5 eV) mientras que en el intervalo indicado en el cuadro azul es asociado a la formación de Cu_2SnS_3 ($E_g= 1.3$ a 1.6 eV) a partir de datos de transmitancia.

Para determinar la estimación de la banda prohibida de las muestras, en la Fig. 54 se presenta la representación de $(h\nu\alpha)^2$ vs la energía (E) correspondiente a las muestras de las series PG-1 Y PG-2, éstas fueron depositadas en vidrio, por lo que se analizan por medio de mediciones de transmitancia al ser películas translúcidas. El gráfico en línea negra corresponde a la muestra de la serie PG-2 mientras que el trazo en línea roja corresponde a la muestra de la serie PG-1. Podemos apreciar que a pesar de que las curvas son muy parecidas, existe una ligera desviación en el trazo correspondiente a la muestra de la serie PG-1 provocando que el valor de la banda prohibida del material sea mejor (1.37 eV), mientras que el obtenido para la otra muestra es de 1.5 eV.

Se observa que al comparar estos resultados con los obtenidos en las muestras anteriores, estos resultan ser mejores. Por lo que se piensa que es una buena opción secar el sustrato después de cada inmersión a 100 °C.

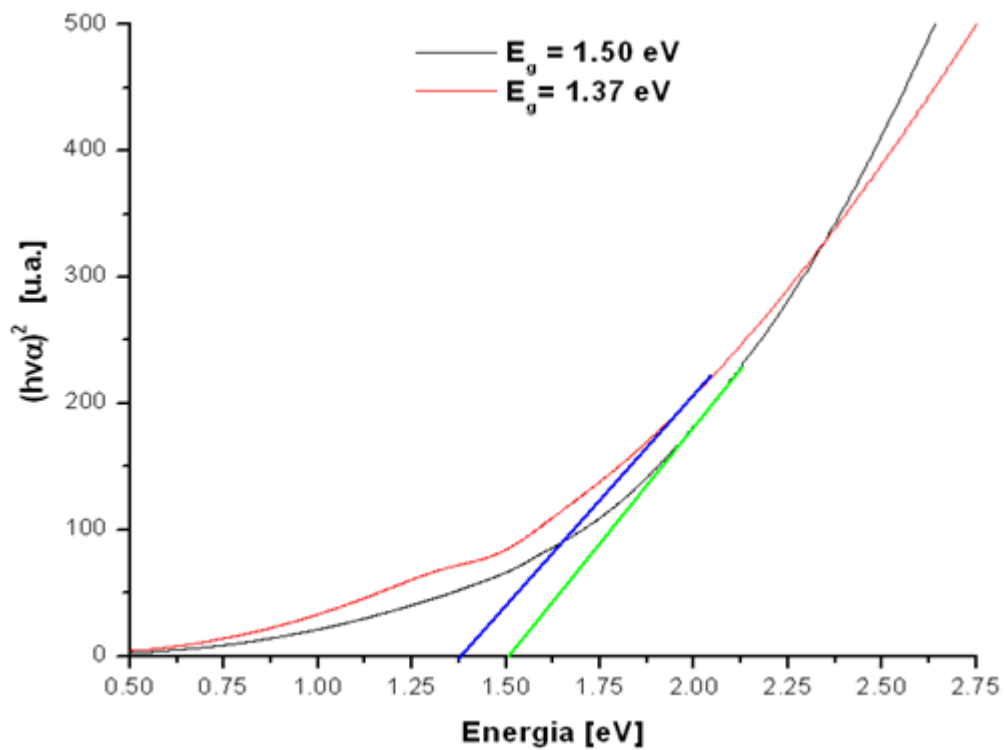


Fig. 54 Estimación de la banda prohibida para una muestra de la serie PG-1 (gráfico en línea roja) y PG-2 (gráfico en línea negra) a partir de datos de transmitancia.

4.7.3 Caracterización por espectroscopia Raman.

La caracterización por espectroscopia Raman para las muestras de la serie HP-12B son realizadas recabando también el espectro correspondiente al sustrato y comparándolos, de esta manera podemos diferenciar las señales correspondientes al depósito de las del sustrato. En la Fig. 55 se muestran los espectros correspondientes a la muestra y al sustrato. Se observa que el sustrato de cobre presenta señales por debajo de los 250 cm^{-1} y otra más fuerte en la región de entre 450 cm^{-1} a 550 cm^{-1} .

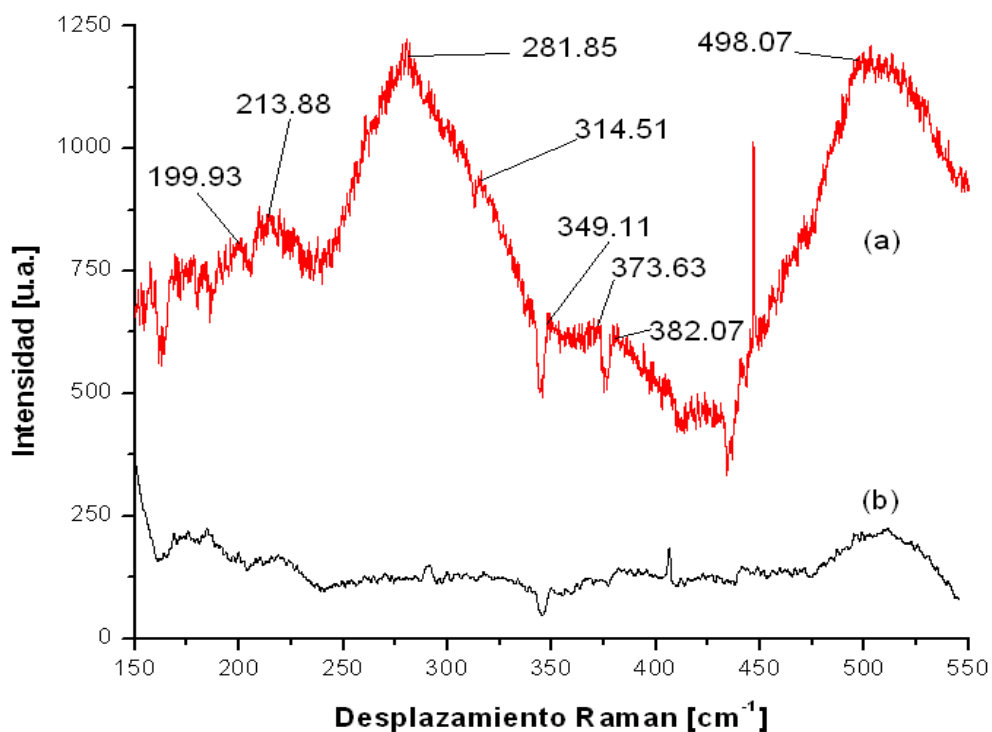


Fig. 55 Espectro Raman. (a) Espectro correspondiente al depósito generado sobre el cobre (HP-12B). (b) Espectro proveniente del sustrato.

Como se ha visto anteriormente, las señales que aparecen entre 150 y 250 cm^{-1} son asociadas a la formación de compuestos binarios provenientes de la reacción del estaño, pero en este caso es complicado asegurarlo. Lo que sí podemos decir es que las señales a 314 , 349 , 373 y 382 cm^{-1} corresponden a la formación de compuestos ternarios. Las

primeras dos corresponden a vibraciones del compuesto Cu_2SnS_3 aunque no se encuentra asociación a algún modo vibracional en específico⁴.

El desplazamiento a 373 y 382 cm^{-1} son asociados a los modos vibracionales simétricos del enlace Sn-S presentes en el compuesto ternario antes mencionado^{24, 40}. Por último se observa que al realizar el depósito sobre cobre la movilidad de éste aumenta, haciendo más intensa la banda de vibración a 498 cm^{-1} .

Por otra parte y a pesar de que se sintetizó una muestra en vidrio para corroborar si se obtenía la presencia de compuestos binarios el espectro Raman obtenido para ésta (muestra de la serie HP-12 C) se observa muy similar al de la muestra anterior, este espectro se presenta en la Fig. 56.

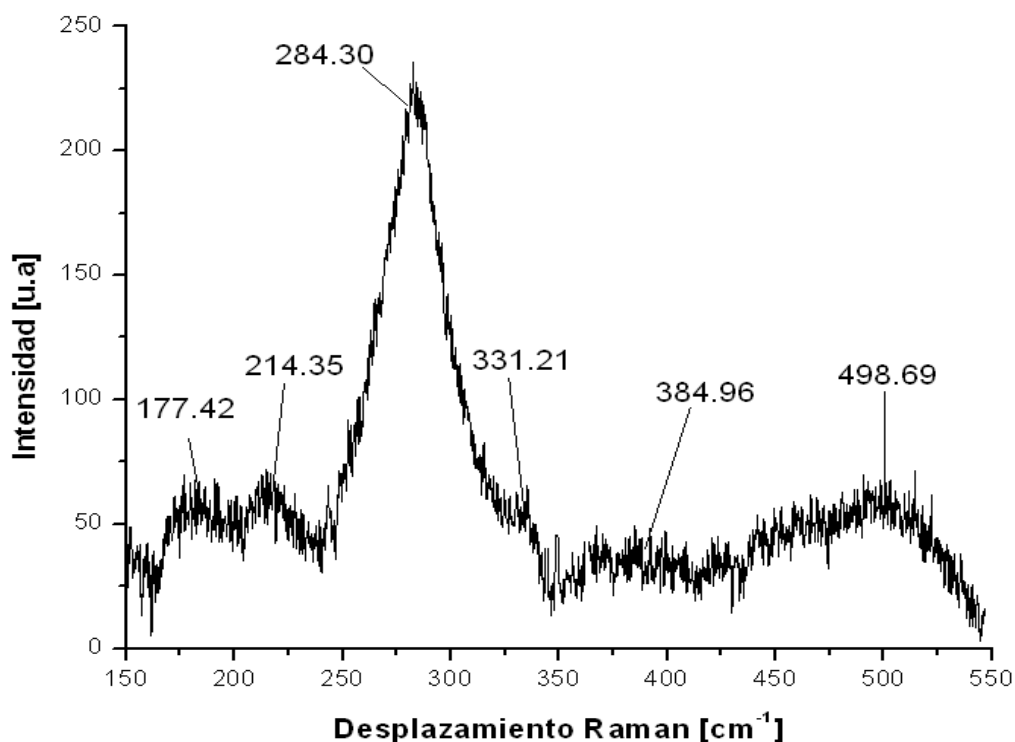


Fig. 56 Espectro Raman de una muestra de la serie HP-12C.

En esta figura se observan señales a 177 y 214 cm^{-1} que corresponden a la tensión en el enlace Sn-S del compuesto binario SnS ^{26, 41}. El pico a 284 cm^{-1} es asociado a la formación del compuesto Cu_2SnS_3 en la estructura de la keresterita²⁰ y compuestos similares, también se ha reportado que corresponde a la vibración simétrica A_1 del

compuesto antes mencionado^{20, 25}. El desplazamiento a 331 cm^{-1} es mencionado en algunos artículos y a la vez asociado a la formación de compuestos ternarios dentro de la estructura de la keresterita^{42, 43} sin embargo específicamente se encontró que es asociado a la formación del compuesto $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$, aunque como se puede ver esta señal es relativamente débil comparada con la mencionada anteriormente⁴, por lo que podríamos establecer que la formación del $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ es mínima.

El desplazamiento a 284 cm^{-1} , puede asociarse a la interacción entre el material de interés y el substrato de vidrio y por lo tanto se puede confundir con la señal de fondo y no es definida¹⁹. Para finalizar hay que hacer notar que la contribución causada por la vibración y movilidad del cobre se ve disminuida gradualmente comparada con el depósito generado sobre el substrato de cobre ya que en el vidrio se limita la cantidad del cobre que pudiese reaccionar, lo que en el caso antes mencionado no ocurre.

En la Fig. 57 se presenta el espectro Raman correspondiente a una muestra de la serie PG-003, la cual fue depositada sobre silicio y después de cada inmersión secada a 100°C , también en la Fig. 58 se presenta el espectro Raman obtenido de la una muestra de la serie PS-01, la cual es sintetizada de manera similar, solo que se omite el proceso de secado con aire caliente. Por otro lado hay que mencionar que a la primera muestra se le deposita 7 capas de los precursores del compuesto deseado, mientras que la serie PS-01 solo posee 4 ciclos de depósito.

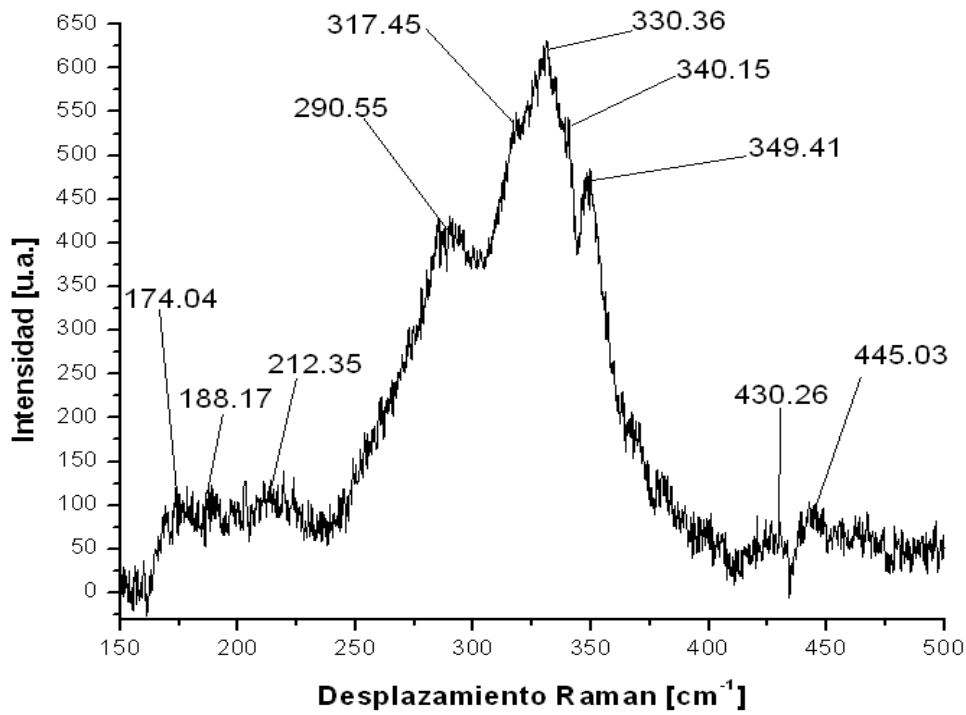


Fig. 57 Espectro Raman de una muestra de la serie PG-3.

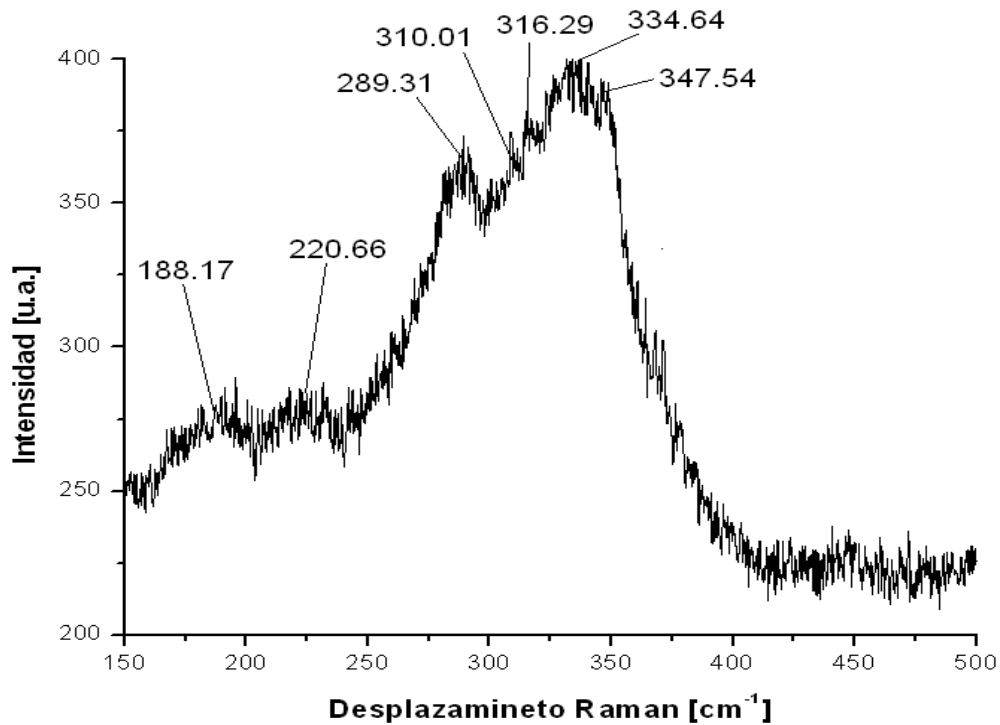


Fig. 58 Espectro Raman de una muestra de la serie PS-1.

Entre los aspectos relevantes de estas síntesis, se observa que cuando la muestra es secada después de cada inmersión los picos del espectro Raman son más definidos comparados con los que se obtienen al omitir este proceso. En ambas muestras se observa que se tiene la presencia de sulfuros de estaño (señales a 178, 188, 212 y 220 cm^{-1})^{22, 26}. También para ambas muestras se tienen los picos característicos del compuesto Cu_2SnS_3 (289, 290, 316, 317, 347 y 349 cm^{-1})^{4, 19, 27, 32, 40, 42}. Las señales a 330 y 334 cm^{-1} solo son mencionadas en compuestos tipo keresterita⁴¹⁻⁴². Finalmente la señal a 310 cm^{-1} es asociada a la tensión en el enlace Sn-S y a la formación de SnS_2 ²¹. Por otro lado se nota que al omitir el proceso de secado después de cada inmersión se logra disminuir la movilidad del cobre en la muestra.

Debido a que las muestras de la series PG-1 y PG-2 no han mostrado diferencias significativas en los espectros Raman y a que fueron sintetizadas por metodologías idénticas, se presenta en la Fig. 59 el espectro obtenido de una muestra de la serie PG-001. En este se nota que las bandas están muy juntas que en los casos anteriores, sin embargo los desplazamientos a 291, 318 y 349 cm^{-1} son reportados como señales típicas del compuesto Cu_2SnS_3 que es el que se desea sintetizar²⁴⁻²⁵, pero también aparece un desplazamiento a 333 cm^{-1} que es asignado al compuesto $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$.

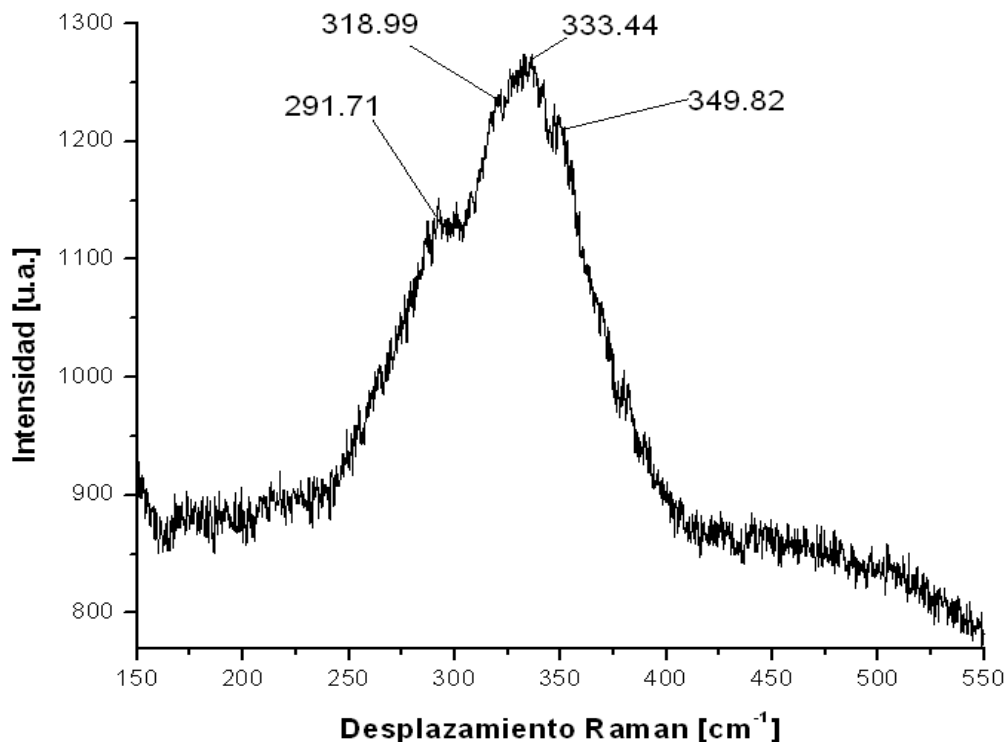


Fig. 59 Espectro Raman de una muestra de la serie PG-1.

4.8 Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3 .

Debido a que se observó la presencia de varios compuestos ternarios en los depósitos generados, se decidió recalculer las cantidades de cada precursor empleado. Con esto se espera mejorar los resultados obtenidos. Aquí también se agrupan las series de las muestras sintetizadas con el fin de hacer comparaciones entre los resultados obtenidos. En la Tabla 23.0 y 23.1 se presentan nuevamente los parámetros de síntesis empleados para cada muestra. En este se decidió variar la cantidad de cobre con respecto a la calculada inicialmente y dar tratamiento térmico en dos etapas.

Tabla 23.0 Cambios en las cantidades del precursor de azufre.

Clave	Ciclos de inmersión	°T De tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento o térmico (h)	°T Del 2° tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento o térmico (h)	Sustrato usado
ROX-1	3	120	4	500	1	Silicio
ROX-2	3	120	4	500	1	Silicio
ROX-3	3	120	4	500	1	Silicio
ROX-4	3	120	4	500	1	Silicio
ROX-5	3	120	4	500	1	Silicio
ROX-6	3	120	4	500	1	Silicio

Tabla 23.1 Cambios en las cantidades del precursor de azufre.

Clave	°T del 2° tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (h)	Cantidad usada del precursor	substrato
ROX-1	500	1	X 4 de Azufre	Silicio
ROX-2	500	1	X 4 de Azufre	Silicio
ROX-3	500	1	X 4 de Azufre	Silicio
ROX-4	500	1		Silicio
ROX-5	500	1		Silicio
ROX-6	500	1		Silicio

En general se aprecia que las primeras tres series son sintetizadas bajo los mismos parámetros de síntesis, al igual que las tres últimas. Con base en lo expuesto anteriormente y debido a que se obtienen resultados similares entre estas, solo se reporta la caracterización de las muestras que difieren (es decir un ejemplo del cambio realizado).

4.8.1 Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3 .

La morfología y la distribución de los componentes son examinadas mediante microscopía óptica tal como se puede apreciar en las Fig. 60 y 61 las cuales son correspondientes a las muestras ROX-2 y ROX-4 respectivamente.

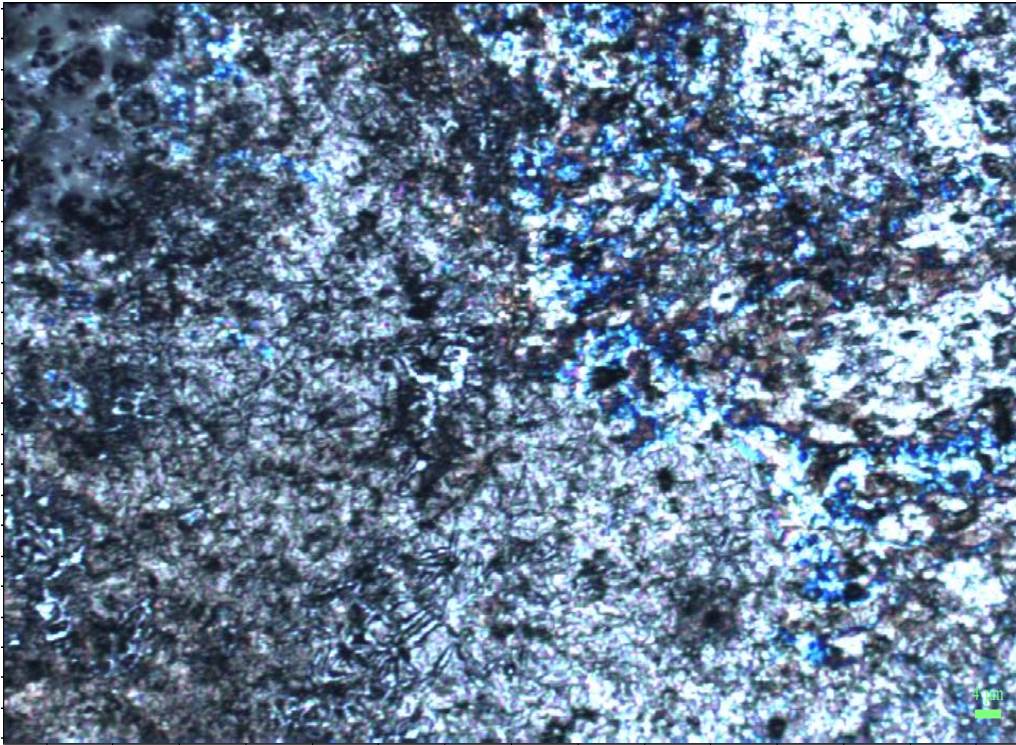


Fig. 60 Imagen obtenida del microscopio óptico. Muestra de la serie ROX-2 (aumento 100X).

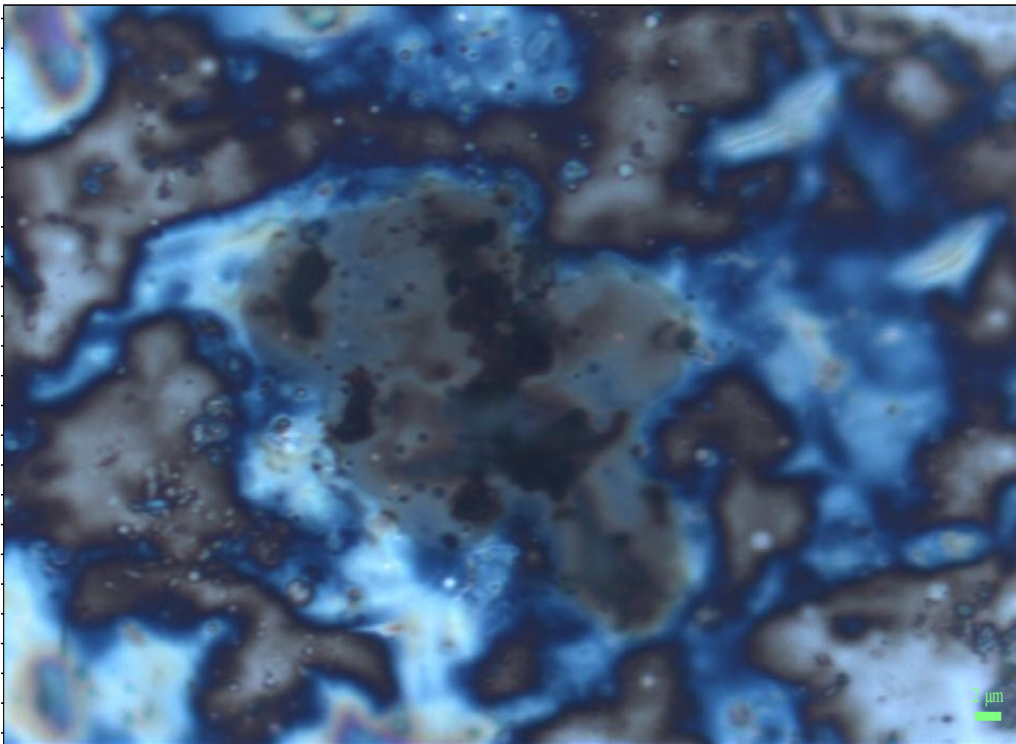


Fig. 61 Imagen obtenida del microscopio óptico. Muestra de la serie ROX-4 (aumento 100X).

En las figuras se observa que la muestra con mayor cantidad de azufre presenta una distribución más homogénea de los componentes ya que el depósito no muestra secciones, sino que se nota la superficie totalmente cubierta por el depósito, caso contrario a cuando la muestra se sintetiza con cantidad normal de azufre. Con el propósito de analizar más a detalle la superficie de estas muestras ya que presentan resultados interesantes, se decidió examinar por SEM. En la Fig. 62 y 63 se presentan las imágenes tomadas a través de SEM, en la primera se examina una zona en donde la muestra contiene mayor cantidad de aglomerados y en la segunda imagen se visualiza un acercamiento a esta sección de la muestra ROX-4.

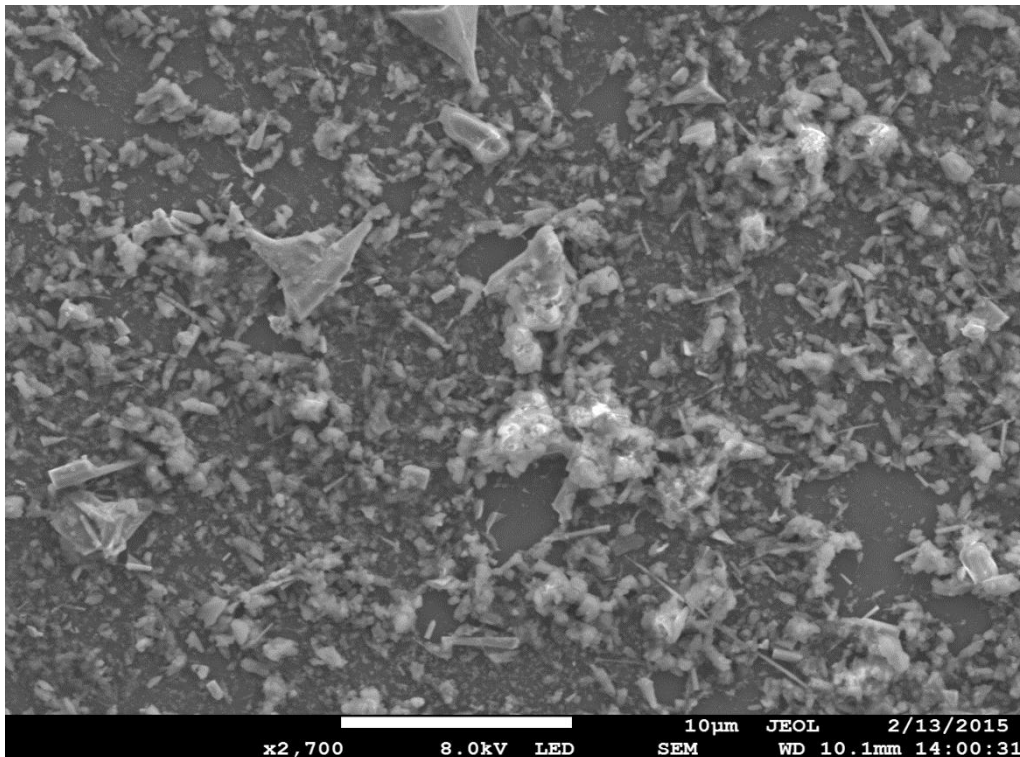


Fig. 62 Micrografía de SEM. Muestra de la serie ROX-2 (zona con aglomerados).

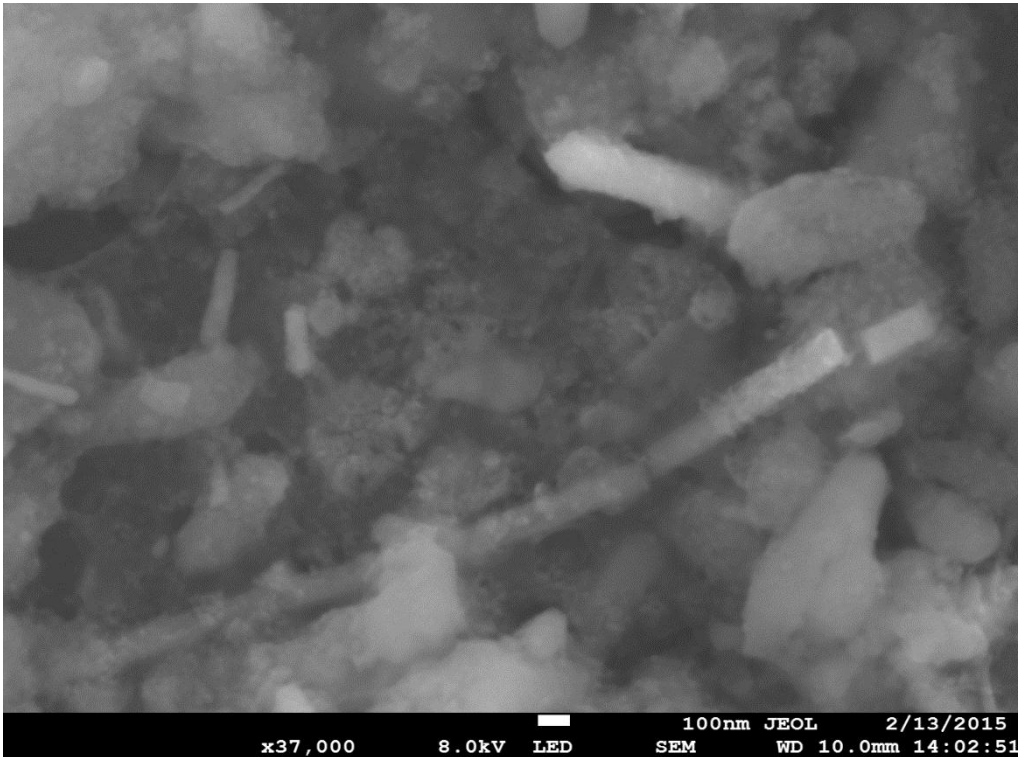


Fig. 63 Micrografía de SEM. Muestra de la serie ROX-2 (acercamiento a la zona con aglomerados).

Estas imágenes indican que con el aumento las películas depositadas tienden a levantarse del sustrato en las zonas en donde el depósito posee mayor espesor (en las orillas del sustrato), sin embargo en el resto de la superficie el depósito es homogéneo y se notó una mejoría con respecto a las síntesis anteriores. Esto se puede apreciar en las Fig. 64 y 65.

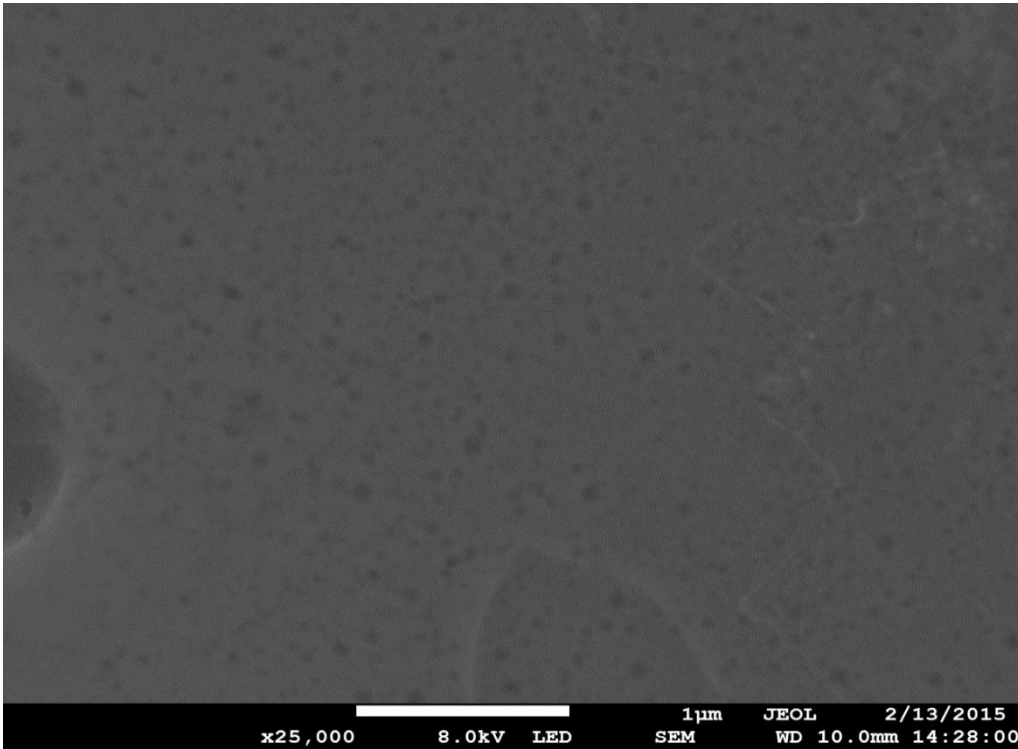


Fig. 64 Micrografía de SEM. Muestra de la serie ROX-2 (acercamiento a la zona con aglomerados).

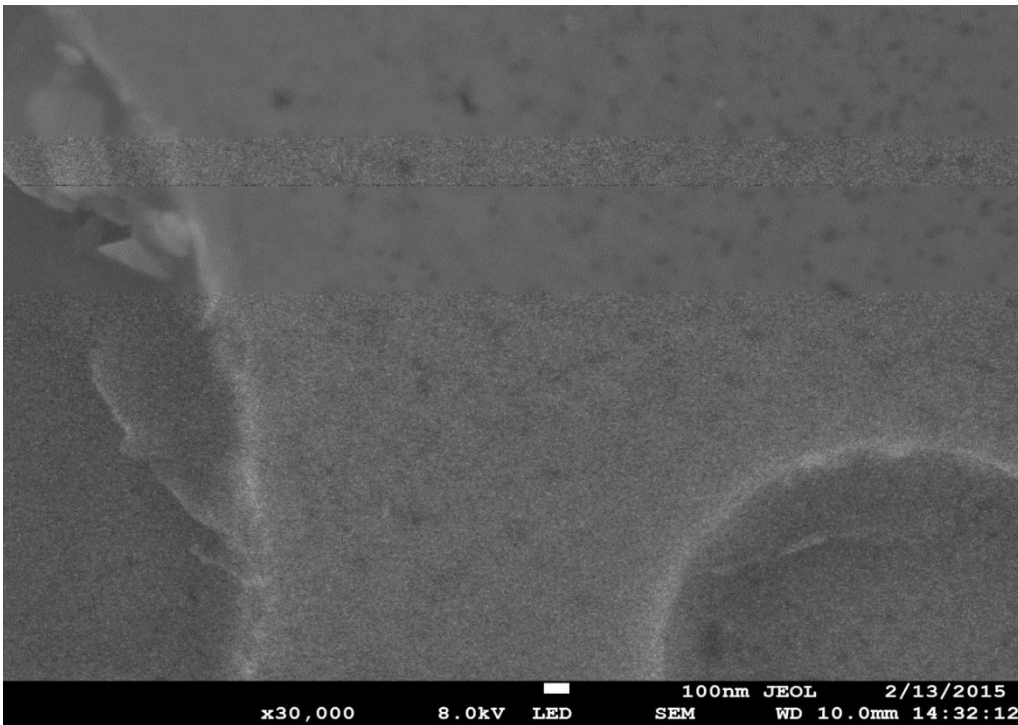


Fig. 65 Micrografía de SEM. Muestra de la serie ROX-2 (acercamiento a la zona sin aglomerados).

Por otro lado, como se estableció anteriormente las películas con cantidad normal de azufre no permanecen tan estables y se observan con rupturas por toda la superficie del substrato. Lo anterior se visualiza más detalladamente en las Fig. 66 y 67. No obstante se observa que no contiene la presencia de aglomerados.

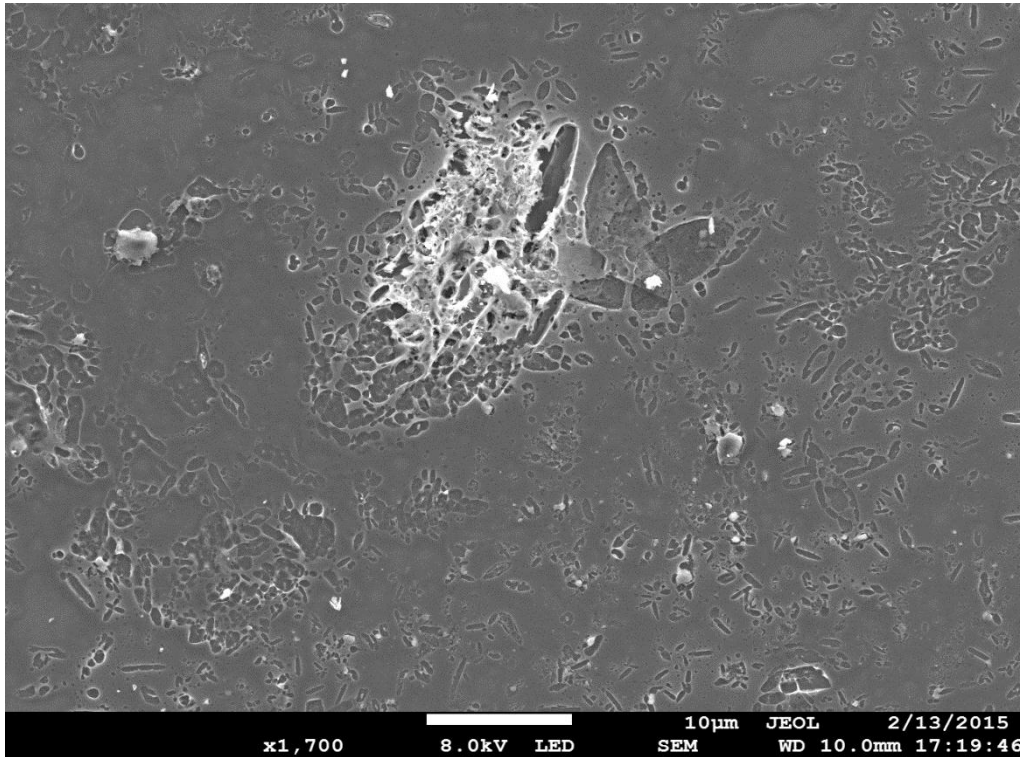


Fig. 66 Micrografía de SEM. Superficie de la muestra de la serie ROX-4.

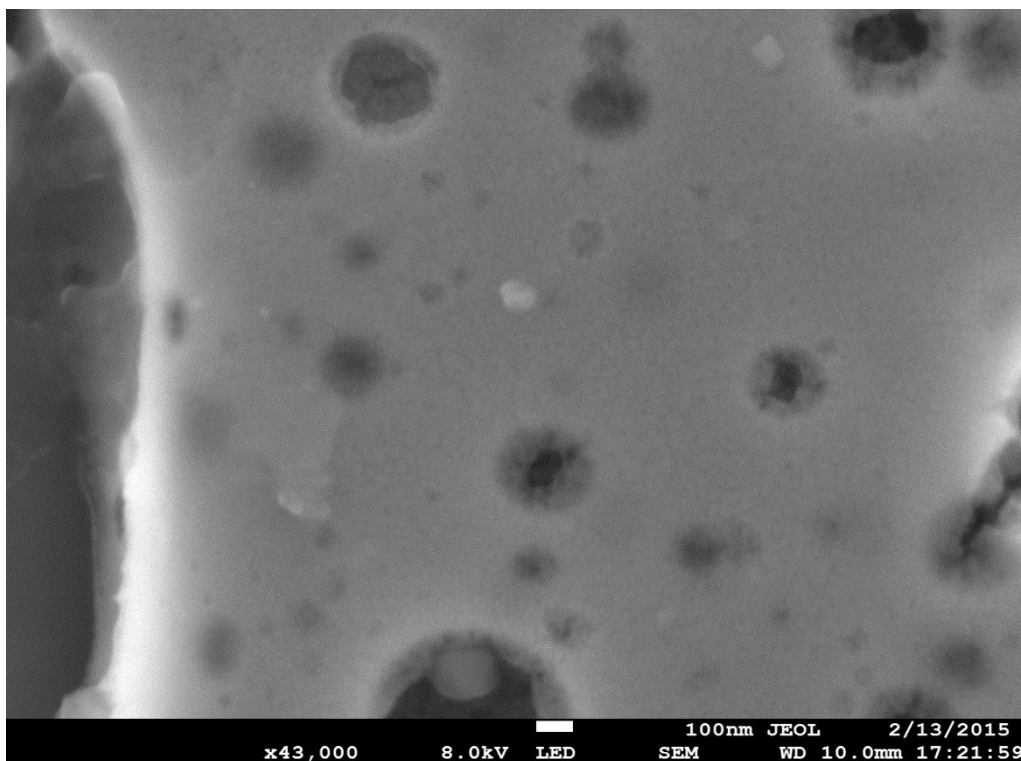


Fig. 67 Micrografía de SEM. Superficie de la muestra de la serie ROX-4 (acercamiento).

4.8.2 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.

La determinación de la banda prohibida de estas muestras se realizó por mediciones de reflectancia difusa, ya que el sustrato es silicio no es traslucido. En la determinación de este parámetro se notó que no existe gran diferencia entre las muestras que son sintetizadas bajo condiciones similares, por lo que aquí se anexa la estimación del valor de la banda prohibida del material para la una muestra de la serie ROX-2 (Fig. 68) que pertenece a al grupo de las que contienen más azufre. Como se puede observar existen dos zonas, la primera marcada en el cuadro rojo corresponde a la formación de sulfuros de estaño o simplemente a la contribución del sustrato de silicio.

Por otro lado se nota que al adicionar una mayor cantidad de azufre al amuestra las transiciones energéticas (es decir el decaimiento del valor de reflectancia) es más pronunciado y se observa mejor que en los casos anteriores, lo que implica que la formación de un material más homogéneo y tal y como se observó en las imágenes de

SEM. También notamos que el material sintetizado deja de reflejar en un valor de energía cercano a 1.75 eV, muy similar a los anteriores.

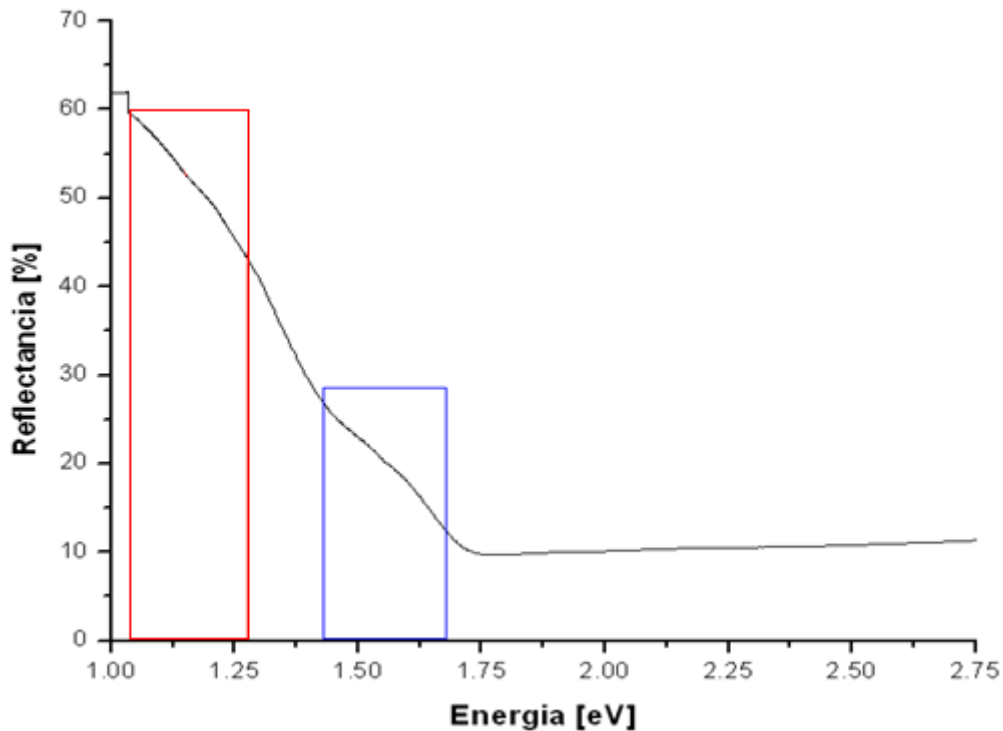


Fig. 68 ROX-2 El intervalo en el cuadro rojo es asociado a la presencia de silicio ($E_g=1.15$ eV) y a la formación de SnS ($E_g= 1.2$ a 1.5 eV) mientras que en el intervalo indicado en el cuadro azul es asociado a la formación de Cu_2SnS_3 ($E_g= 1.3$ a 1.6 eV).

Como se observa en la Fig. 69 la estimación de la banda prohibida es muy similar a la de la muestra con exceso de azufre, solo se nota un ligero aumento en las mediciones de % Reflectancia. Esto lo asociamos a que las películas generadas con menos azufre están rasgadas como se observó en las imágenes de SEM.

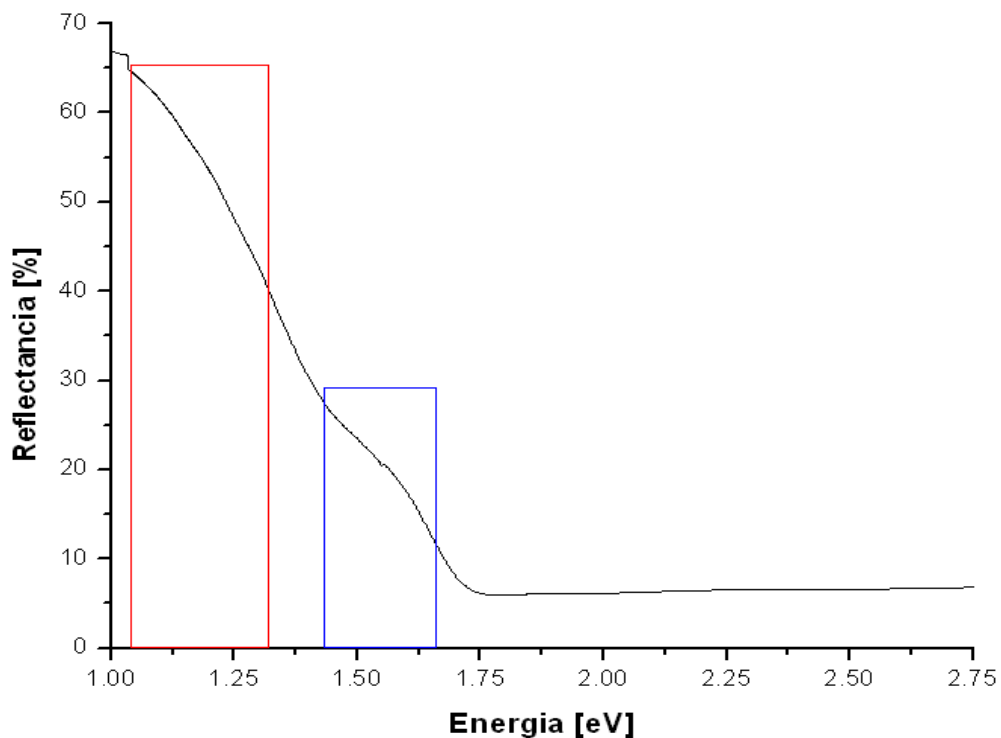


Fig. 69 ROX-4 El intervalo en el cuadro rojo es asociado a la presencia de silicio ($E_g=1.15$ eV) y a la formación de SnS ($E_g= 1.2$ a 1.5 eV) mientras que en el intervalo indicado en el cuadro azul es asociado a la formación de Cu_2SnS_3 ($E_g= 1.3$ a 1.6 eV).

4.8.3 Caracterización por espectroscopia Raman.

Las muestras son caracterizadas por espectroscopia Raman y se observó que en aquellas que comparten similitudes en el proceso de síntesis los espectros (como es de esperar) no cambian, ya que presentan señales muy similares, lo que confirma que la metodología seguida es buena y los resultados son reproducibles. Sin embargo se observó que las muestras con mayor contenido de azufre (ver Fig. 70) van teniendo más contribuciones de compuestos más complejos que el que se desea y las señales asociadas a compuestos binarios (sulfuro de estaño) se ven disminuidas.

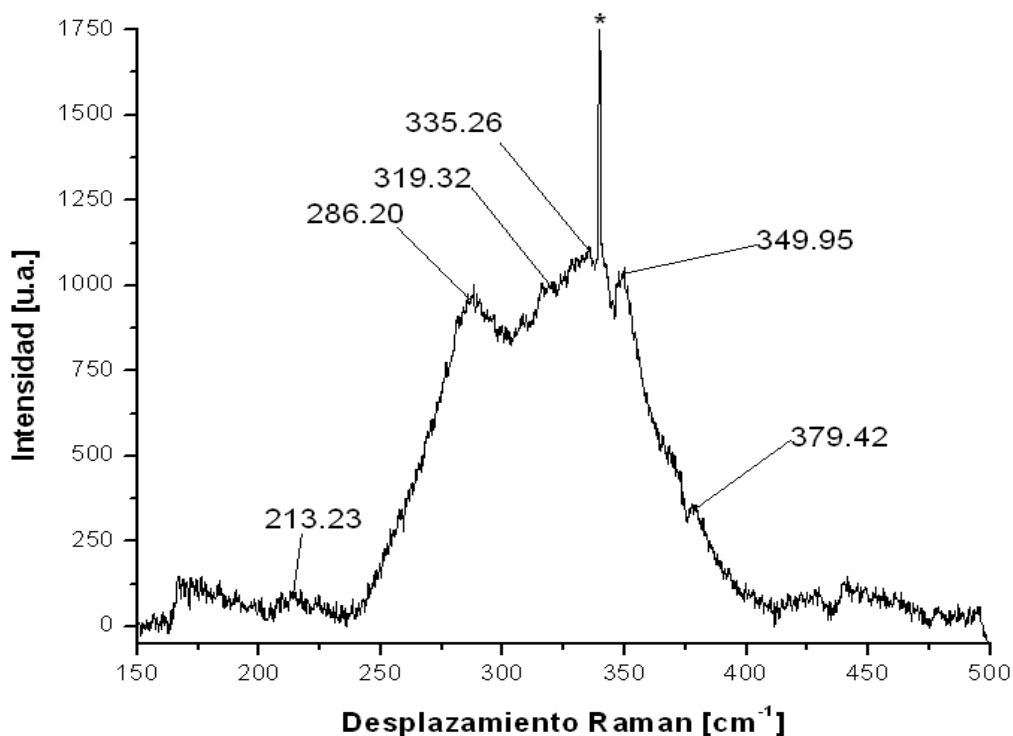


Fig. 70 Espectro Raman de una muestra de la serie ROX-2. La señal marcada con * es asociada a la reflexión de luz en el sustrato de silicio o a un artefacto del espectroscopio.

La señal a 286 cm^{-1} es asociada al conjunto de operaciones de simetría monodimensionales A_1 (el cual se refiere a una molécula tetraédrica con las siguientes operaciones de simetría: E, C_3 , un σ_v)^{25, 44}, las señales a 139, 335 y 379 cm^{-1} corresponden a vibraciones del compuesto Cu_2SnS_3 , sin embargo la señal a 349 cm^{-1} puede ser asociada a la presencia del compuesto Cu_2SnS_4 ya que solo que se desplaza por 3 nm, por lo que no es adecuada esta contribución^{20-21, 24-25, 41}. La señal que es marcada con un * es asociada a una contribución de reflexión de luz proveniente del sustrato ya que es demasiado fina para provenir de la muestra. Por otro lado en la Fig. 71 Se observa que al dar tratamiento térmico de manera similar (en dos etapas) a la muestra con menos azufre los precursores forman mayor cantidad de compuestos binarios (SnS), lo que provoca que el cobre presente en la muestra presentes mayor movilidad en la muestra, esta movilidad es comprobada al observar los picos intensos a frecuencia de 403 y 427 cm^{-1} .

Por otra parte y como sabemos las señales asociadas a compuestos binarios (presentes a frecuencias de 168 , 177 y 211 cm^{-1}) son muy intensas lo que corrobora la formación de SnS y sus derivados. También observamos señales Raman más débiles y no

tan definidas comparadas con las muestras con mayor cantidad de azufre, que pueden ser asociadas a la formación de compuestos ternarios como el Cu_2SnS_3 (señales a frecuencias de 318, 370 y 380 cm^{-1})^{1, 23, 37-38, 44}. Por último la señal a 350 cm^{-1} se asocia a la formación del compuesto Cu_2SnS_4 que es un compuesto muy similar^{20-21, 25}.

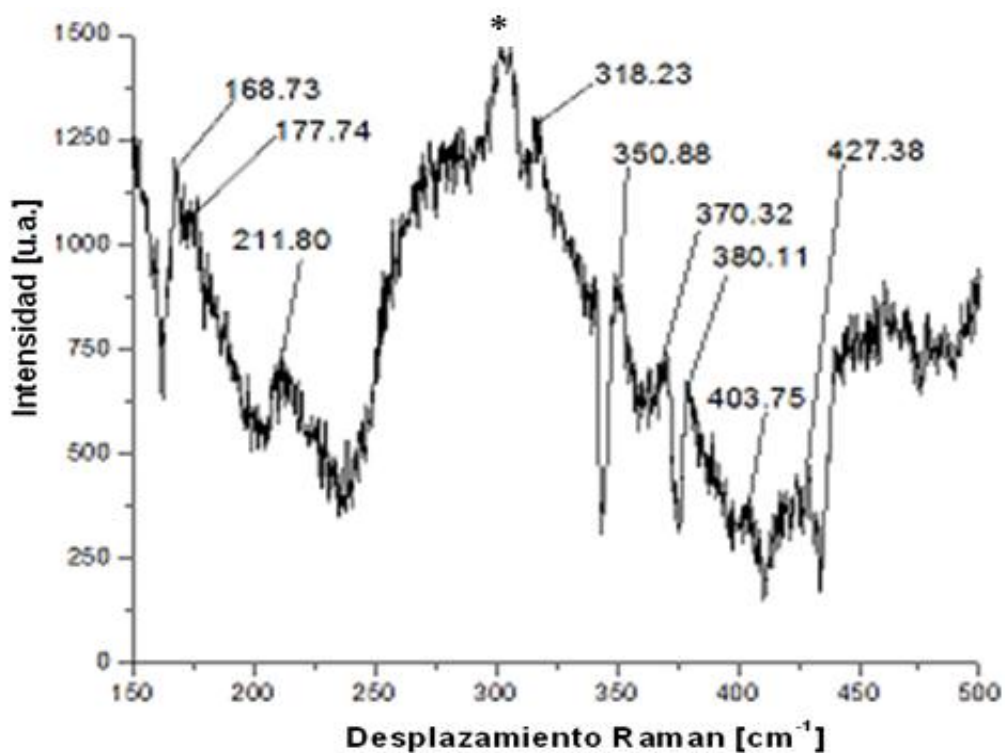


Fig. 71 Espectro Raman de una muestra de la serie ROX-4. La señal marcada con * es asociada al sustrato de silicio.

4.8.3 Análisis elemental utilizando Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).

Con el objetivo de corroborar los resultados obtenidos por espectroscopia Raman, se analizaron las muestras empleando la técnica de EDS, en los resultados de análisis elemental, se notó que en las muestras con un exceso de azufre (ROX-2) las relaciones atómicas pueden ser ajustadas al compuesto deseado (Cu_2SnS_3). En este tipo de muestras las relaciones atómicas son las siguientes: $\text{Cu}/\text{Sn} = 2$ y $\text{S}/\text{Sn} = 14$, esto es natural si recordamos que la cantidad de azufre fue aumentada de manera considerable. Estas relaciones establecidas pueden ser comprobadas al observar los datos proporcionados en la Tabla 24.0

Tabla 24.0 Resultados del análisis elemental por EDS.

Elemento	% Atómico
C	19.61
O	55.36
Mg	0.24
Al	0.47
S	7.60
Cl	1.05
K	1.02
Ca	9.91
Cu	1.24
Zn	2.96
Sn	0.54
Total	100

Como se observa el análisis elemental revela la presencia de una gran variedad de elementos, esto lo asociamos principalmente a residuos de una resina que se colocó sobre el substrato con el objetivo de determinar posteriormente el espesor de las películas generadas por perfilometría. Lo que sí es claro es que la presencia de azufre favorece la formación del

compuesto. También en la Fig. 72 se observa el espectro de EDS correspondiente al análisis realizado.

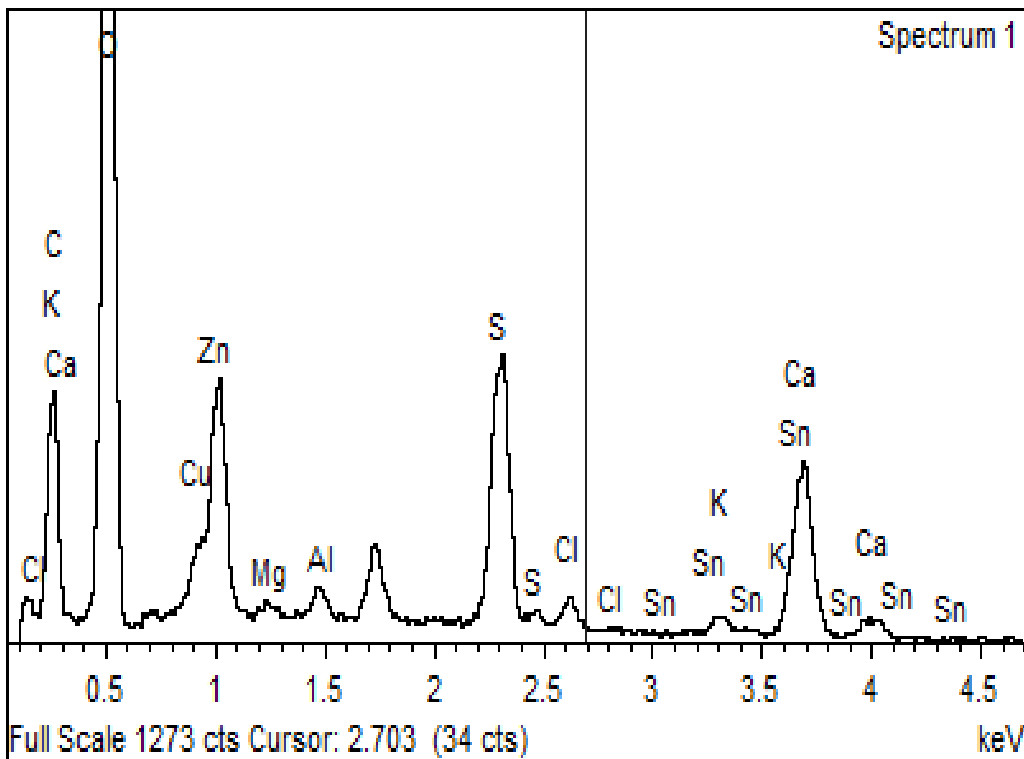


Fig. 72 Espectro EDS de la capa depositada (muestra de la serie ROX-2).

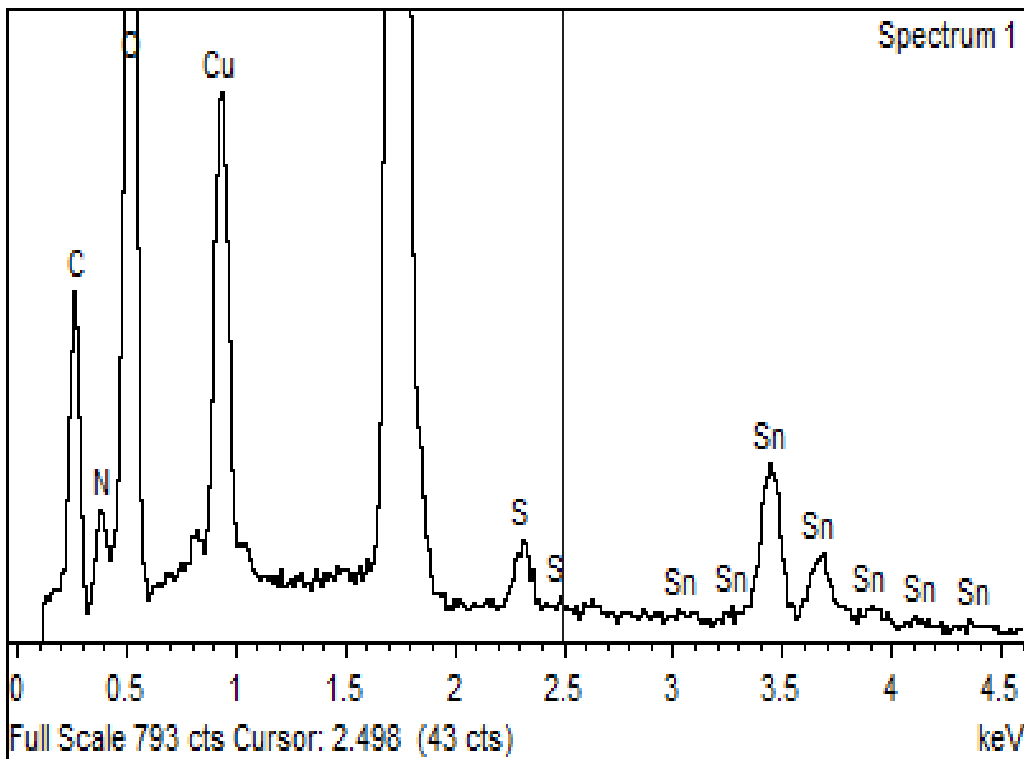
Por otro lado al analizar por esta técnica las muestras con cantidad normal de azufre (ROX-4), se observa que las relaciones atómicas son muy diferentes ya que existe mayor cantidad de los precursores metálicos comparados con la cantidad de azufre presente en la muestra. La relaciones atómicas entre los elementos son las siguientes: $\text{Cu/Sn} = 1.13$ y $\text{S/Sn} = 0.24$, sin embargo esto no implica el compuesto ternario Cu_2SnS_3 no sea generado.

Lo que si podemos decir es que al no poder establecer una relación atómica similar a la que presenta la fórmula del compuesto antes mencionado, lo más seguro es que se tenga la presencia de compuestos binarios derivados del gran exceso de precursores metálicos. Lo anterior puede corroborarse con los resultados de EDS presentado en la Tabla 25.0

Tabla 25.0 Resultados del análisis elemental por EDS.

Elemento	% Atómico
C	20.94
N	2.11
O	57.01
S	2.03
Cu	9.51
Sn	8.39
Total	100

El espectro correspondiente a estos resultados se observa en la Fig. 73. Recordemos que el pico entre 1.5 y 2.0 eV es asociado a una contribución del sustrato de silicio.

**Fig. 73** Espectro EDS de la capa depositada (muestra de la serie ROX-4).

Con base en todos los análisis realizados observamos que a pesar del aumento considerable de temperatura, las muestras con mayor cantidad de azufre permanecen

adheridas al sustrato y son más homogéneas que las muestras con cantidad normal de azufre. Otro aspecto importante es que la cantidad de precursor de azufre no tiene gran impacto sobre el compuesto sintetizado, ya que se obtiene mayoritariamente el Cu_2SnS_3 .

4.9 Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3 .

En esta sección se presentan la comparación de dos series de muestras, una de éstas es sometida a tratamiento térmico de 500 °C por una hora y a la otra se le da tratamiento térmico en dos etapas solo que en la primera etapa se calienta a 270 °C y en la segunda a 500 °C. Las condiciones de síntesis de estas muestras pertenecientes a las series MC-1 y Si/S son mostrados en la Tabla 26.0 cabe mencionar que estas muestras son generadas sobre sustrato de silicio. Por otro lado hay que tomar en cuenta que en estas síntesis no se modificaron las cantidades a usar de los precursores.

Tabla 26.0 Condiciones de síntesis de las muestras MC-1 y Si/S.

Clave de la serie	Ciclos de inmersión	°T de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (h)	°T del 2° tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (h)	Sustrato usado
MC-1	3	500	1			Silicio
ROX-2	3	270	1	500	1	Silicio

Como se observa el único parámetro que se modificó en esta ocasión es la temperatura de tratamiento térmico.

4.9.1 Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3 .

La superficie de estas muestras es examinada por microscopía óptica, en la Fig. 74 y 75 se presentan las imágenes de la superficie de los depósitos generados de una muestra de la serie Si/S y MC-1 respectivamente. Como se puede apreciar en la figuras, la muestra que es tratada a 500 °C sin dividir el tratamiento térmico en dos etapas (de la serie Si/S) presenta una superficie no tan homogénea ya que en algunas zonas se observa también la superficie del substrato de silicio, por otro lado la muestra a la que se le dio tratamiento en dos etapas muestra una superficie más cubierta pero la película generada se observa seccionada (la película está quebrada y no es homogénea).

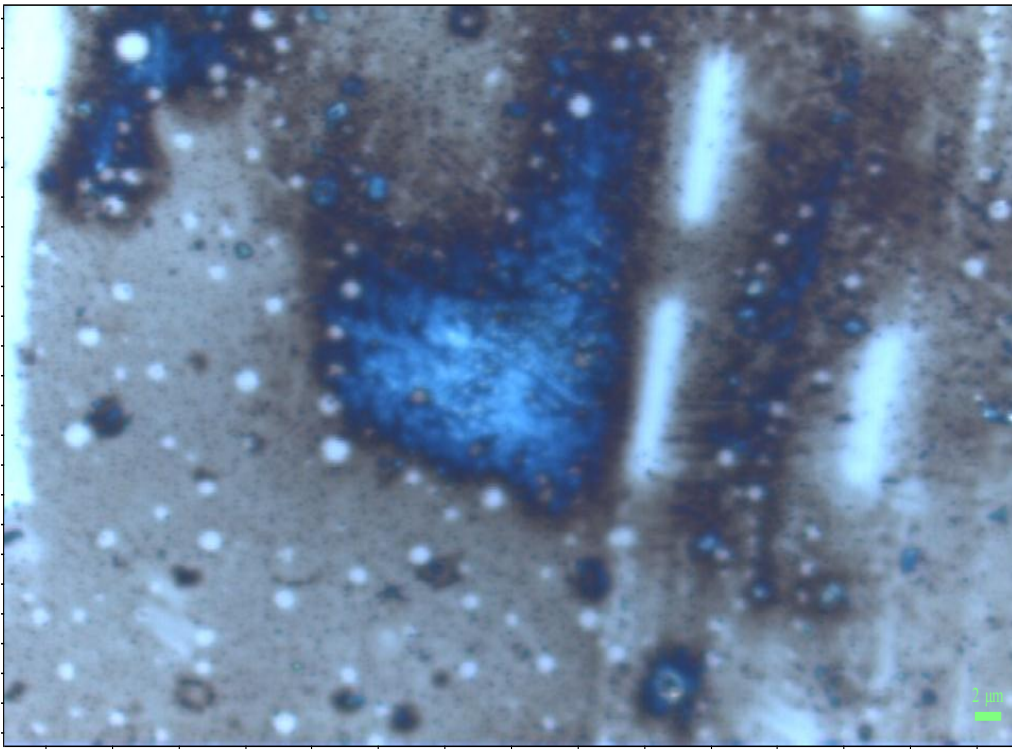


Fig. 74 Imagen obtenida del microscopio óptico de la muestra de la serie Si/S (aumento 100X).

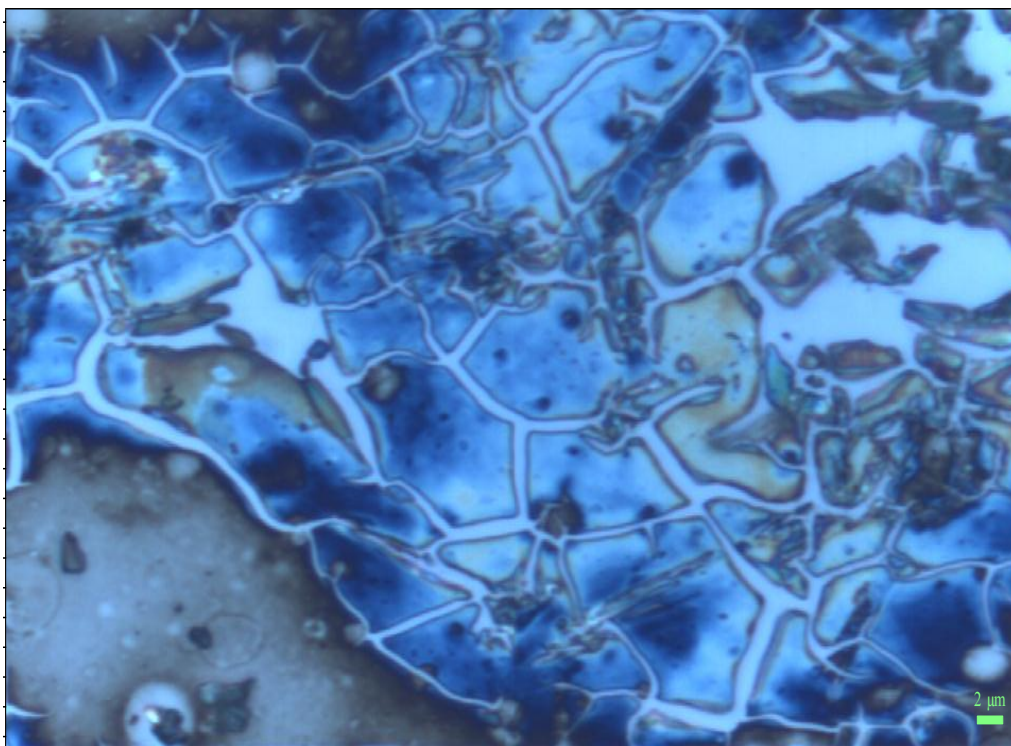


Fig. 75 Imagen obtenida del microscopio óptico de la muestra de la serie MC-1 (aumento 100X).

Se observa claramente que la película generada en la muestra con tratamiento térmico en dos etapas (perteneciente a la serie MC-1) es colorida (azul) lo que nos hace pensar que la película generada en su mayoría es proveniente del complejo de cobre generado al adicionar etilendiamina a la solución precursora de cobre. Sin embargo hasta ahora no lo podemos asegurar.

Debido a que obtuvo un buen resultado aceptable en la muestra con un tratamiento térmico a 500 °C, se decidió examinar más a detalle la superficie de ésta empleando la técnica de SEM. En la Fig. 76 y 77 se presentan las imágenes de la superficie de esta muestra. En la Fig. 76 observamos que la superficie de la película generada presenta algunos sitios sin depósito, pero en general se observa un buen recubrimiento y éste es continuo.

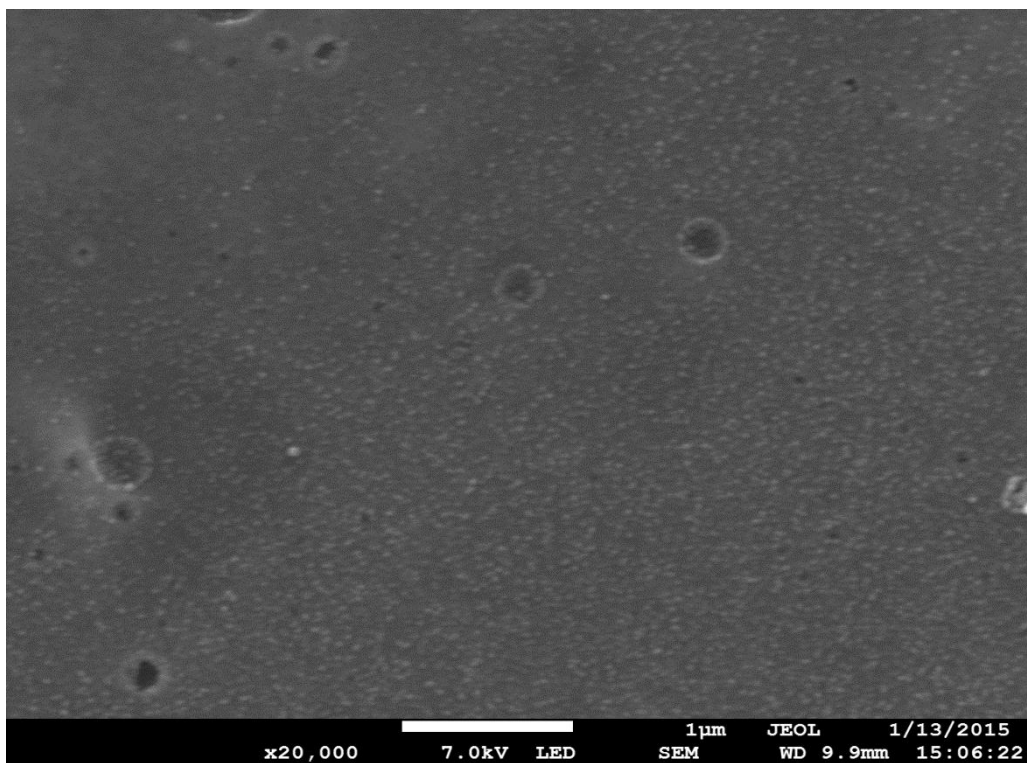


Fig. 76 Micrografía de la superficie de la muestra perteneciente a la serie Si/S (imagen de SEM).

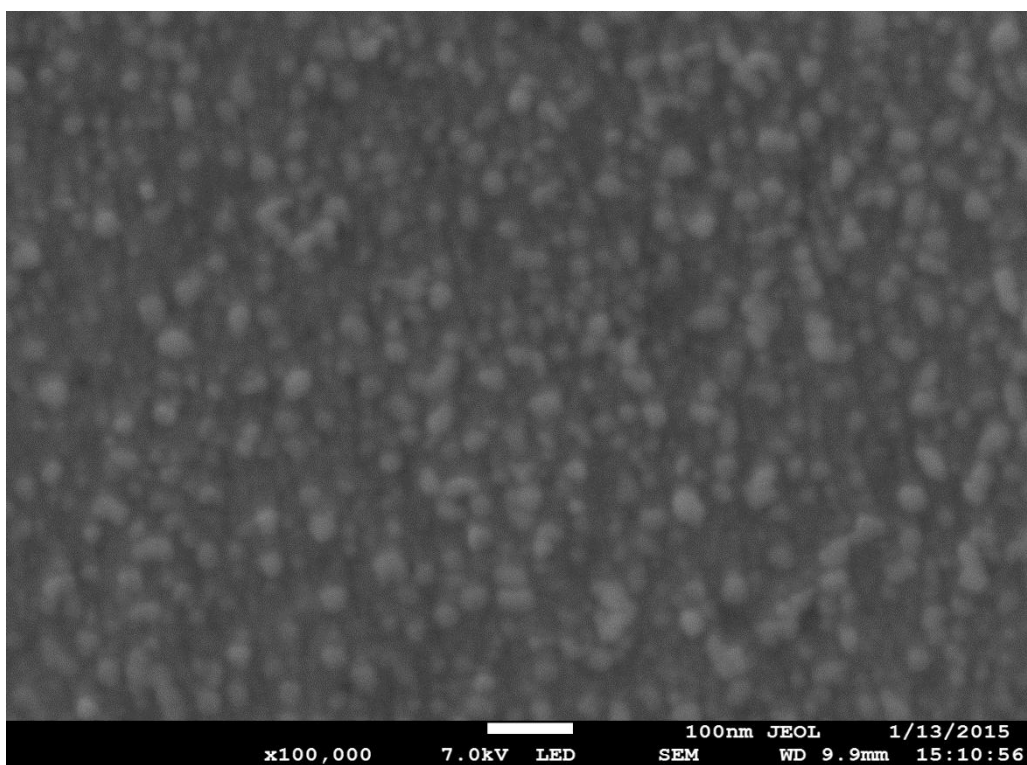


Fig. 77 Micrografía de la superficie de la muestra perteneciente a la serie Si/S (imagen de SEM).

Al realizar un acercamiento observamos que el material es granular y homogéneo lo que es un buen resultado. Por otro lado las partículas generadas son de tamaños muchos menores a 100 nm, lo que indica que por esta técnica también se pueden obtener nanopartículas.

4.9.2 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.

Las muestras sintetizadas son analizadas por mediciones de reflectancia difusa, lo anterior es con el objetivo de estimar el valor de la banda prohibida del material obtenido. Los resultados de la estimación de E_g se presentan en la Fig. 78 y 79, en el primer gráfico se observa en el cuadro rojo el rango de energía en el cual conduce el substrato de silicio, pero a diferencia de gráficos anteriores el valor de la banda prohibida del material sintetizado difícilmente puede ser estimado, ya que el cambio en el % de reflectancia no es muy grande. Esto lo asociamos a que las partículas depositadas son muy pequeñas por lo que suponemos que el espesor de las películas es muy delgado (de apenas unos nm). Esto se corrobora en las imágenes tomadas por SEM,

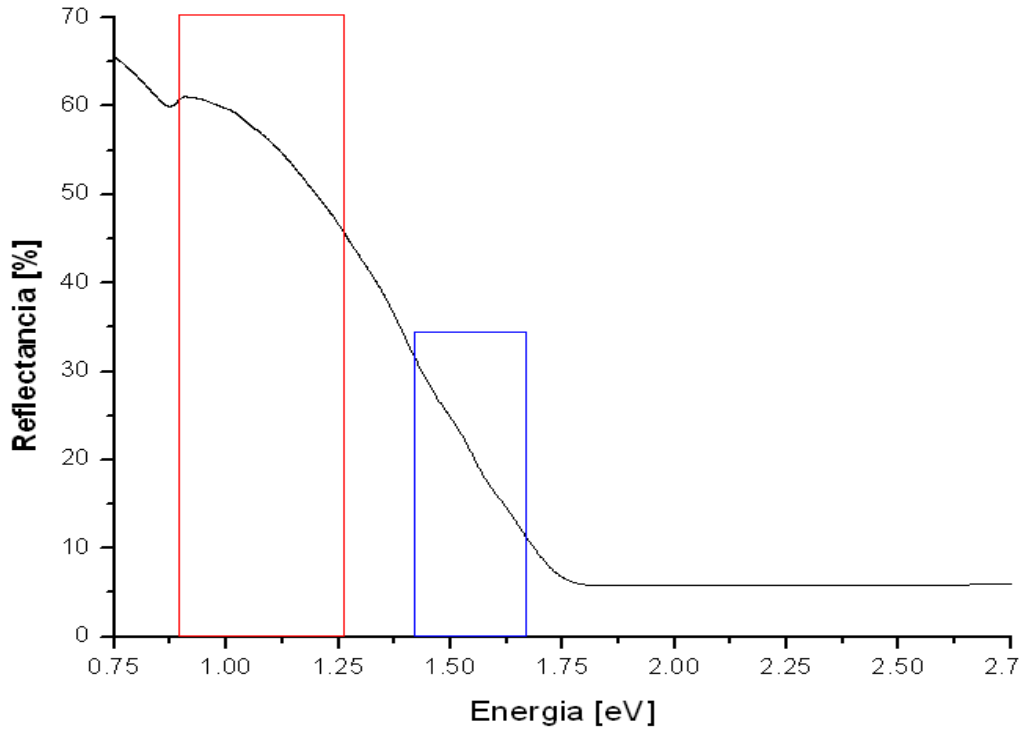


Fig. 78 Si/S. El intervalo en el cuadro rojo es asociado a la presencia de silicio ($E_g=1.15$ eV) y a la formación de SnS ($E_g= 1.2$ a 1.5 eV) mientras que en el intervalo indicado en el cuadro azul es asociado a la formación de Cu_2SnS_3 ($E_g= 1.3$ a 1.6 eV).

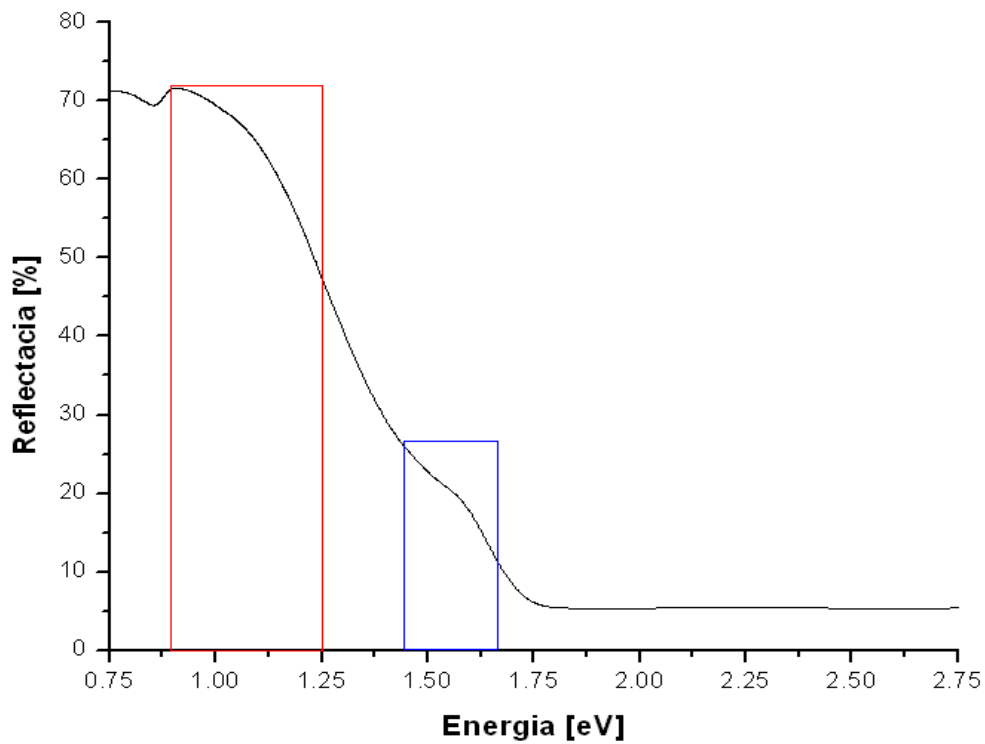


Fig. 79 MC-1. El intervalo en el cuadro rojo es asociado a la presencia de silicio ($E_g=1.15$ eV) y a la formación de SnS ($E_g= 1.2$ a 1.5 eV) mientras que en el intervalo indicado en el cuadro azul es asociado a la formación de Cu_2SnS_3 ($E_g= 1.3$ a 1.6 eV).

Por otro lado se observa que de la muestra perteneciente a la serie MC-1 se obtiene una contribución más definida del material sintetizado, ya que el cambio en el % de reflectancia es más pronunciado, lo que facilita el establecer un rango más exacto para el valor de E_g del material (E_g [1.44, 1.66] eV). Lo anterior sin descartar la contribución de la posible formación de compuestos binarios.

4.9.3 Caracterización por espectroscopia Raman.

Las muestras también fueron analizadas por espectroscopia Raman con el objetivo de determinar algunos compuestos formados. Los resultados son buenos ya que se observan para ambas muestras contribuciones del compuesto ternario deseado. En las Fig. 80 y 81 se observan los espectros correspondientes a las muestras de las series Si/S y MC-1.

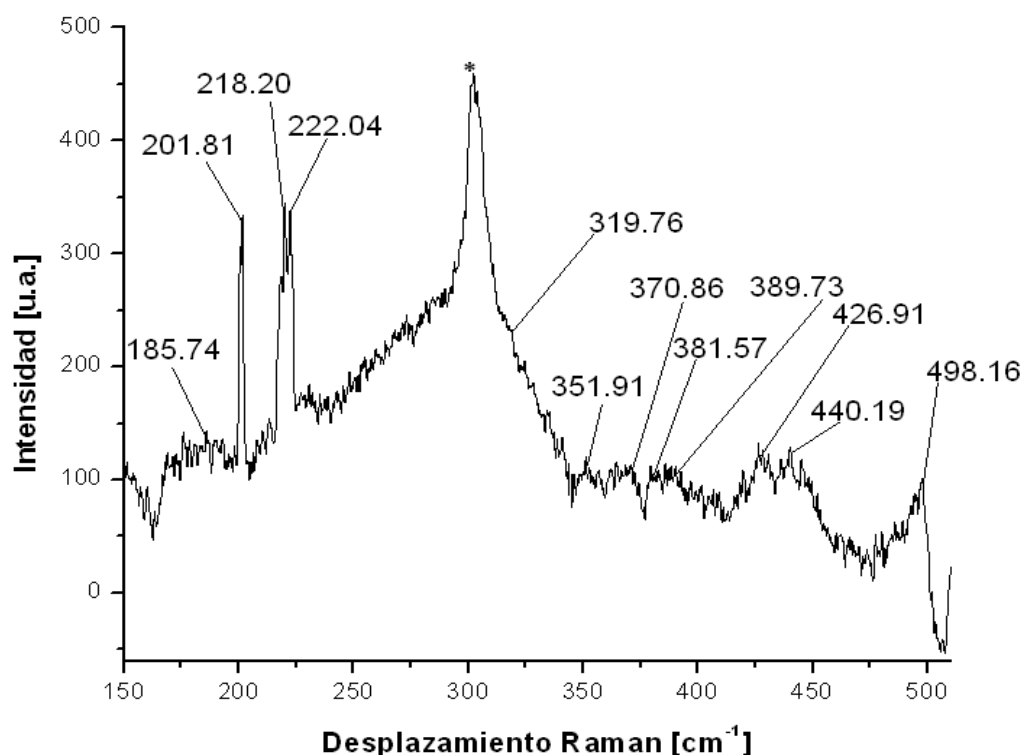


Fig. 80 Espectro Raman de una muestra de la serie Si/S. La señal marcada con * es asociada al sustrato de silicio.

En el espectro correspondiente a la muestra de la serie Si/S se observa una gran cantidad de señales, sin embargo como sabemos las señales a frecuencias de 185, 201, 218 y 222 cm^{-1} son asociadas a la formación de sulfuros de estaño^{22, 26}, también se marca con un * la señal típica del substrato de silicio (303 cm^{-1}). Las señales a 319, 370 y 381 cm^{-1} son asociadas a la formación del compuesto Cu_2SnS_3 , pero los desplazamientos a 351 y 389, 426, 440, 498 cm^{-1} indican la presencia del compuesto Cu_2SnS_4 y así como la movilidad del cobre respectivamente^{20-21, 24-25, 41}.

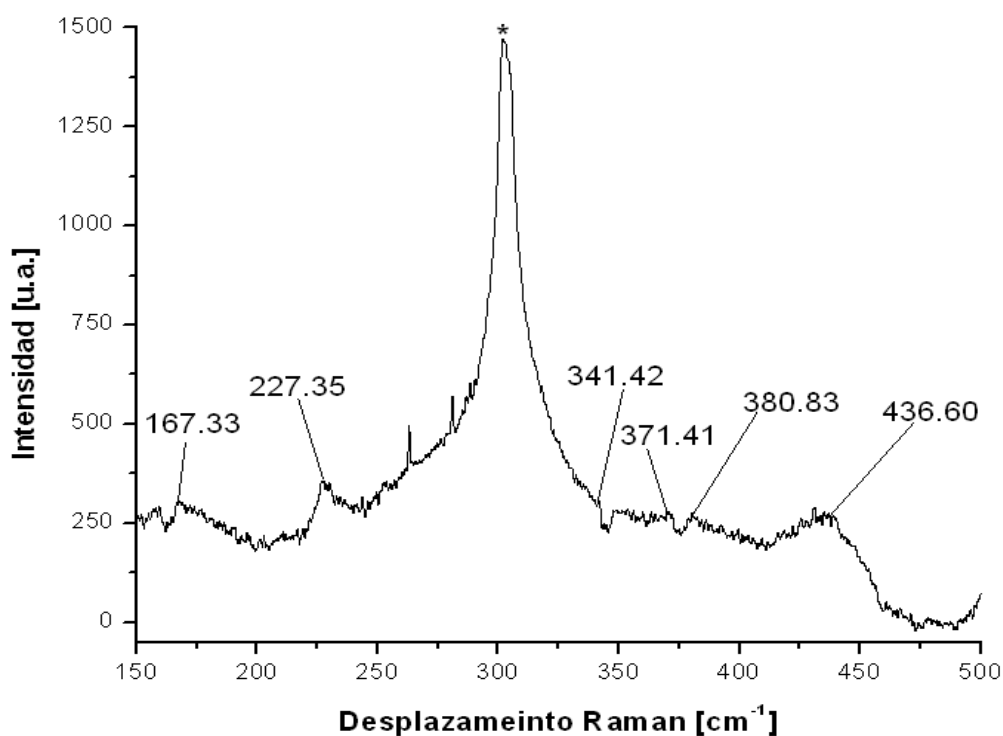


Fig. 81 Espectro Raman de una muestra de la serie MC-1. La señal marcada con * es asociada al substrato de silicio.

Por el contrario en el espectro de la muestra correspondiente a la serie MC-1 no se observan tantas señales correspondientes a la formación de sulfuros de estaño ya que solo hay dos señales definidas (a frecuencias de 167 y 227 cm^{-1}), por otra parte, la señal a 341 cm^{-1} podrían asociarse a la presencia del compuesto deseado (pero se desvía en 3 nm de la reportada en la literatura a 338 nm) así como los desplazamientos a 370 y 380 cm^{-1} . Sin embargo observamos que éstas son muy débiles y predominan las señal asociada a la

movilidad del cobre (436 cm^{-1}), lo que se asocia incluso a cobre que no reacciona adecuadamente y que aún se encuentre coordinado con etilendiamina, tal y como se esperaba al observar la muestra por microscopía óptica.

4.9.4 Análisis elemental utilizando Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).

En esta sección solo se analiza la composición de la muestra perteneciente a la serie Si/S, esto debido a que la película es homogénea y presenta resultados interesantes, la muestra de la serie MC-1 como se observa contiene muy probablemente restos del complejo de cobre lo que no es un buen resultado. La composición de la muestra obtenida es determinada empleando la técnica de EDS. La muestra analizada es perteneciente a la serie Si/S, los resultados indican que se tiene un exceso de estaño sobre el sustrato, sin embargo la relación entre azufre y cobre es 3:2 respectivamente lo que concuerda con la estequiometría de la fórmula del compuesto Cu_2SnS_3 , ya que la proporción entre el cobre y el azufre es la antes mencionada. Sin embargo hay que tomar en cuenta que el estaño está en exceso (casi 6 veces más de lo debido) por lo que es de esperar que se formen compuestos binarios (sulfuros de estaño) tal y como se observó en los espectros de Raman. Los resultados con los % atómicos se puede observar en la Tabla 27.0

Tabla 27.0 Resultados del análisis elemental por EDS.

Elemento	% Atómico
C	30.19
N	14.37
O	33.01
S	5.13
Cu	3.76
Sn	13.54
Total	100

También hay que recordar que la señal correspondiente al silicio se presenta en un rango entre 1.5 y 2.0 KeV, por lo que hay que considerarla para no confundirse. En la Fig. 82 se presenta el espectro obtenido por EDS. En este se identifican los elementos presentes en la muestra analizada.

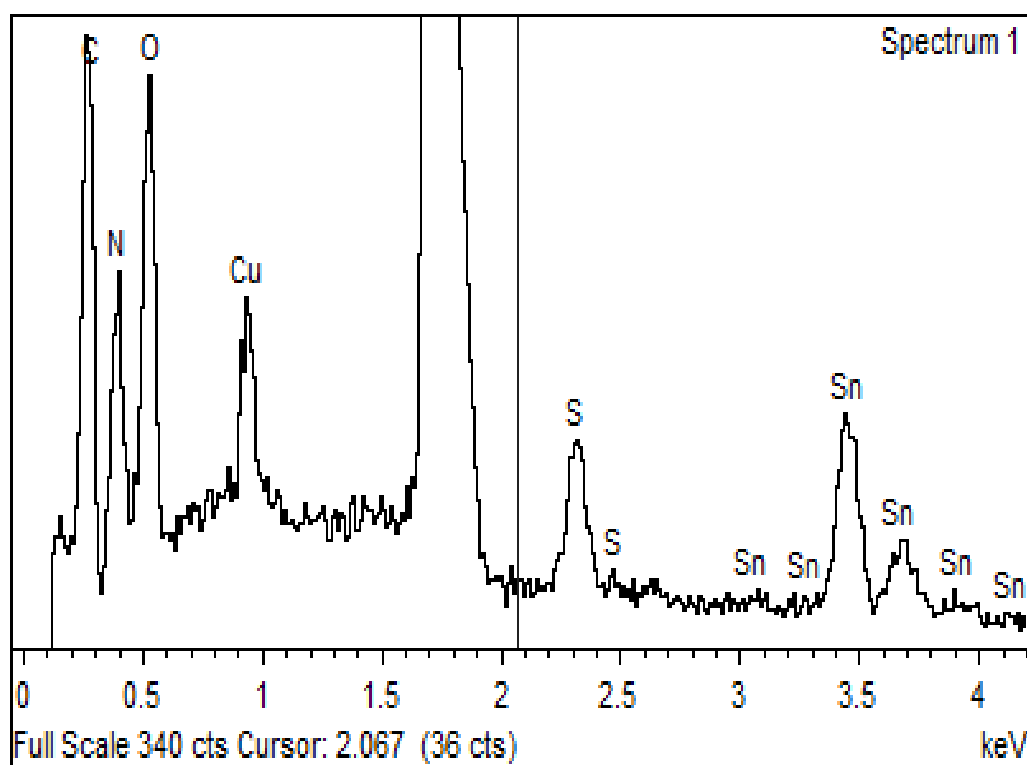


Fig. 82 Espectro EDS de la capa depositada (muestra de la serie Si/S).

Posteriormente y con base en los resultados obtenidos, la muestra perteneciente a la serie Si/S fue sumergida en HCl al 30% por 30 segundos para tratar de eliminar el exceso de estaño y se volvió a caracterizar.

4.9.5 Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3 (muestra después de limpiar con HCl).

Después de limpiar con HCl se procedió a examinar la uniformidad de la película generada correspondiente a la serie Si/S. En la Fig. 83 se presenta una imagen tomada con el microscopio óptico, en la que se observa que pese a proceso de limpieza con ácido, la película generada permanece íntegra, lo que indica que el compuesto presenta cierta resistencia a la corrosión. Sin embargo también se puede observar que la muestra presenta relieve en comparación con las imágenes tomadas en la sección anterior.

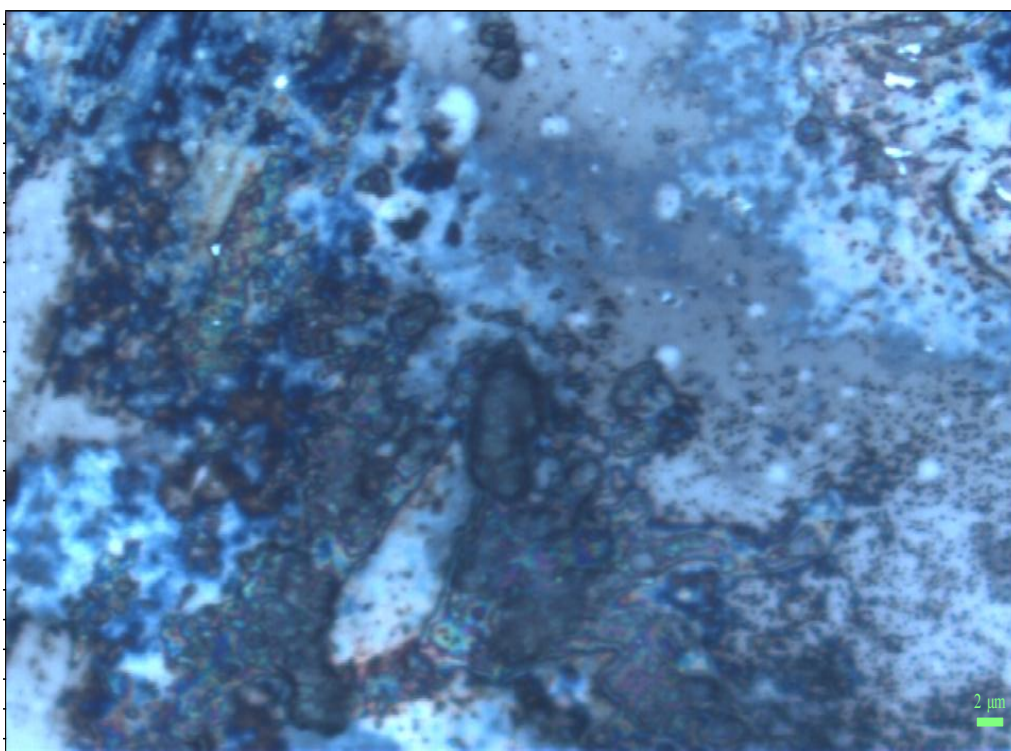


Fig. 83 Imagen obtenida del microscopio óptico de la muestra de la serie Si/S después de limpiar con HCl (aumento 100X).

Debido a esto se analiza a detalle la muestra empleando la técnica de SEM. En las Fig. 84 y 85 se observan algunas imágenes de la superficie del depósito generado. En éstas se visualiza que la superficie sigue siendo granular tal y como se había establecido en la sección anterior, solo que ya no se observan tan aglomeradas como antes y pese a esto la distribución de las partículas es regular, con lo que podemos decir que se sigue teniendo un depósito homogéneo.

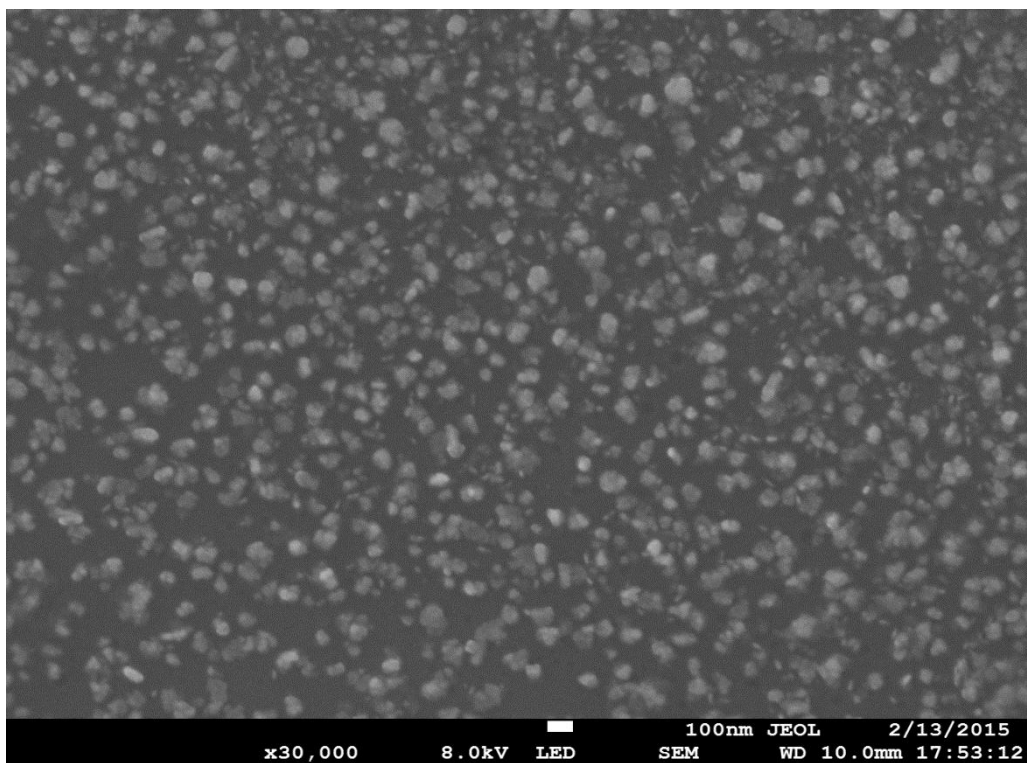


Fig. 84 Superficie de la muestra perteneciente a la serie Si/S (imagen de SEM).

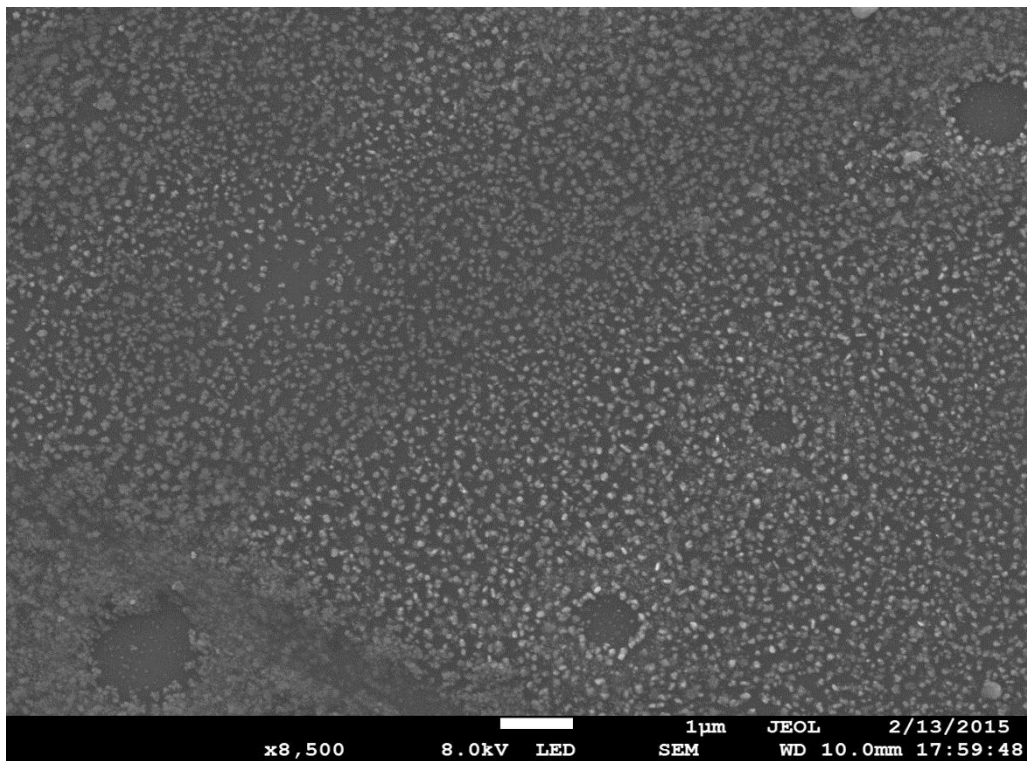


Fig. 85 Superficie de la muestra perteneciente a la serie Si/S (imagen de SEM).

4.9.6 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis de la muestra Si/S después de limpiar con HCl.

Debido al proceso de limpieza al que fue sometida la muestra se procedió a estimar el valor de la banda prohibida del material, los resultados se presentan en la Fig. 86, en ésta se observa que la contribución del material sintetizado es más definida que en el primer análisis.

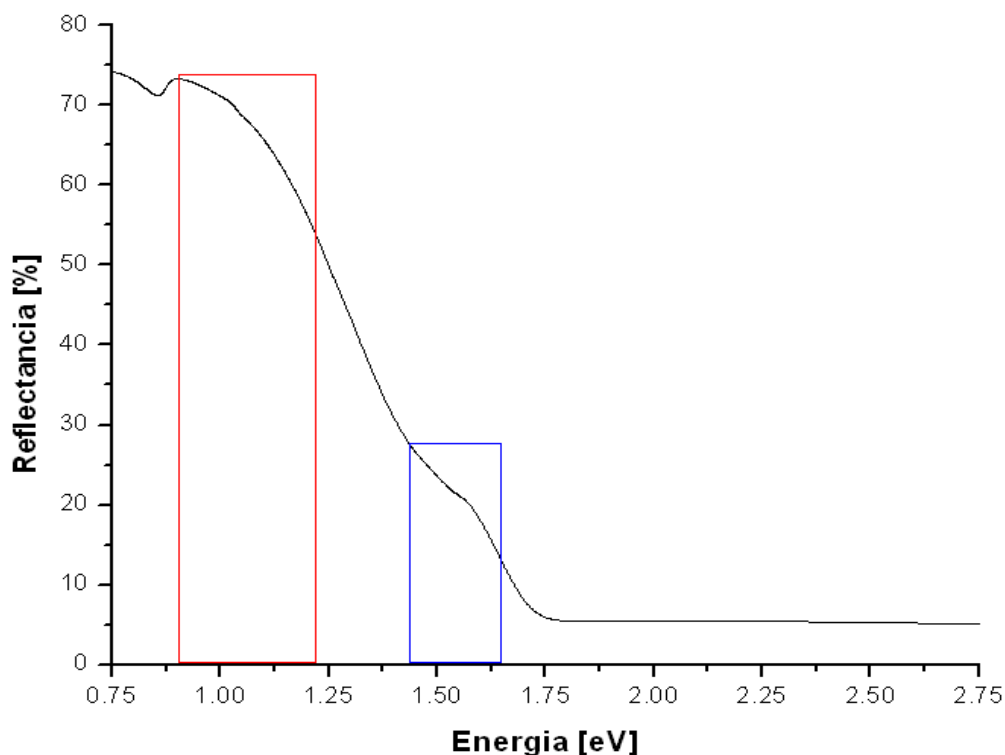


Fig. 86 Si/S después de limpiar con ácido. El intervalo en el cuadro rojo es asociado a la presencia de silicio ($E_g=1.15$ eV) y a la formación de SnS ($E_g= 1.2$ a 1.5 eV) mientras que en el intervalo indicado en el cuadro azul es asociado a la formación de Cu_2SnS_3 ($E_g= 1.3$ a 1.6 eV).

Sin embargo el rango de estimación de la banda prohibida del material no se ve afectado, lo que nos indica que se ha establecido de manera adecuada el valor para este parámetro.

4.9.7 Caracterización por espectroscopia Raman.

La caracterización Raman de esta muestra perteneciente a la serie Si/S se realizó de tal manera que se examinaron varias zonas del sustrato, los espectros obtenidos se presentan en la Fig. 87. En estos espectros se observa que si bien todavía existen compuestos binarios en el depósito generado, los picos correspondientes al compuesto ternario son mucho más definidos que en el análisis anterior.

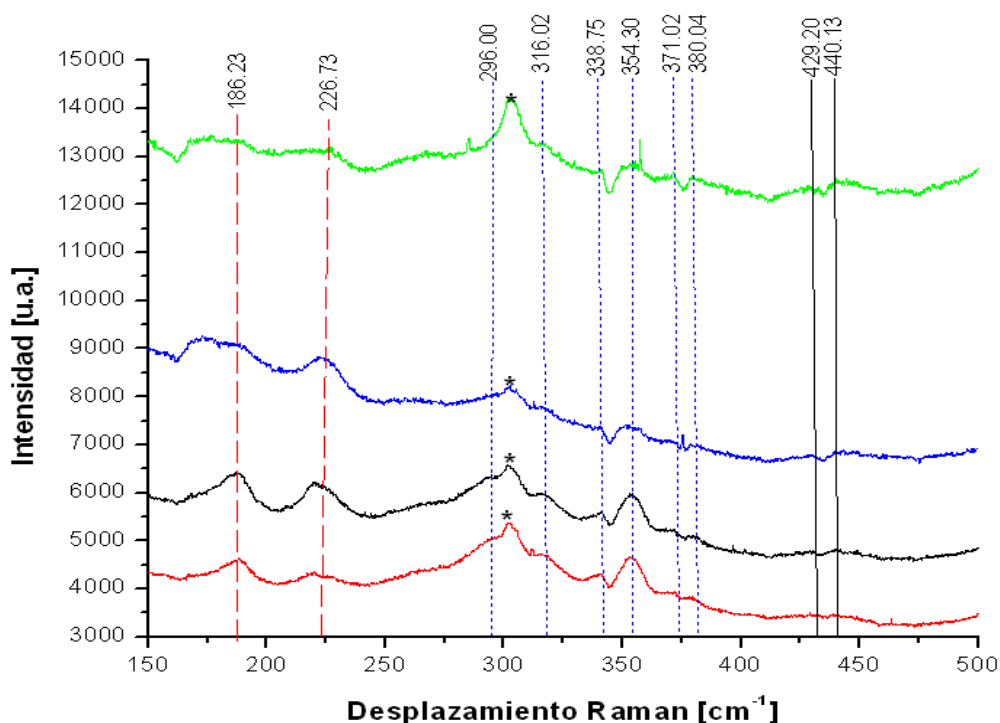


Fig. 87 Espectro Raman de una muestra de la serie Si/S. La señal marcada con * es asociada al sustrato de silicio, cada espectro Raman corresponde a una sección de la muestra. Las frecuencias señaladas con líneas punteadas y azules corresponden al compuesto Cu_2SnS_3 , las frecuencias señaladas con líneas rojas y guiones indican la formación de SnS y las líneas continuas y negras corresponden a contribuciones del cobre en forma Cu_{2-x}S .

Por otro lado observamos que las señales asociadas a la movilidad del cobre (frecuencias a 249 y 440 cm^{-1}) son muy débiles, lo que nos indica que el compuesto ternario sintetizado se formó correctamente. Los desplazamientos a 316, 338, 354, 371 y 380 cm^{-1} son asociados a la formación del compuesto Cu_2SnS_3 , sin embargo el “hombro”

presente a 296 cm^{-1} puede asociarse tanto al compuesto mencionado como al compuesto Cu_3SnS_4 y dado que no es definido también podría ser asociado a alguna contribución del sustrato^{20-21, 24-25, 41}.

Sin embargo como se observó, la mayoría de las señales son asociadas al Cu_2SnS_3 , lo que indica que su distribución en la superficie del sustrato es homogénea.

4.9.8 Análisis elemental utilizando Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDS).

Debido a que se observaron mejoras en los resultados obtenidos por espectroscopia Raman, la muestra fue analizada por EDS. Ésta examinó dos zonas de la muestra, en la primera se observa que la relación atómica puede ser ajustada a la fórmula de la muestra teniendo un exceso de estaño del 100% respecto a lo que debería de tenerse (el cual es menor que en la sección pasada). Las proporciones de Cu:S son de aproximadamente 2:3 respectivamente. Los resultados de este análisis para la primera sección de la muestra se presentan en la Tabla 28.0

Tabla 28.0 Resultados del análisis elemental por EDS.

Elemento	% Atómico
C	60.14
N	-4.89
O	29.02
S	6.17
Cu	4.39
Sn	5.16
Total	100

El espectro de EDS se presenta en la Fig. 88 en éste se observa que la presencia de nitrógeno es mínima comparada con la de los elementos restantes. Por lo que al pedir el

conteo de este elemento el aparato lo compensa asignado un número negativo que indica la deficiencia de este elemento.

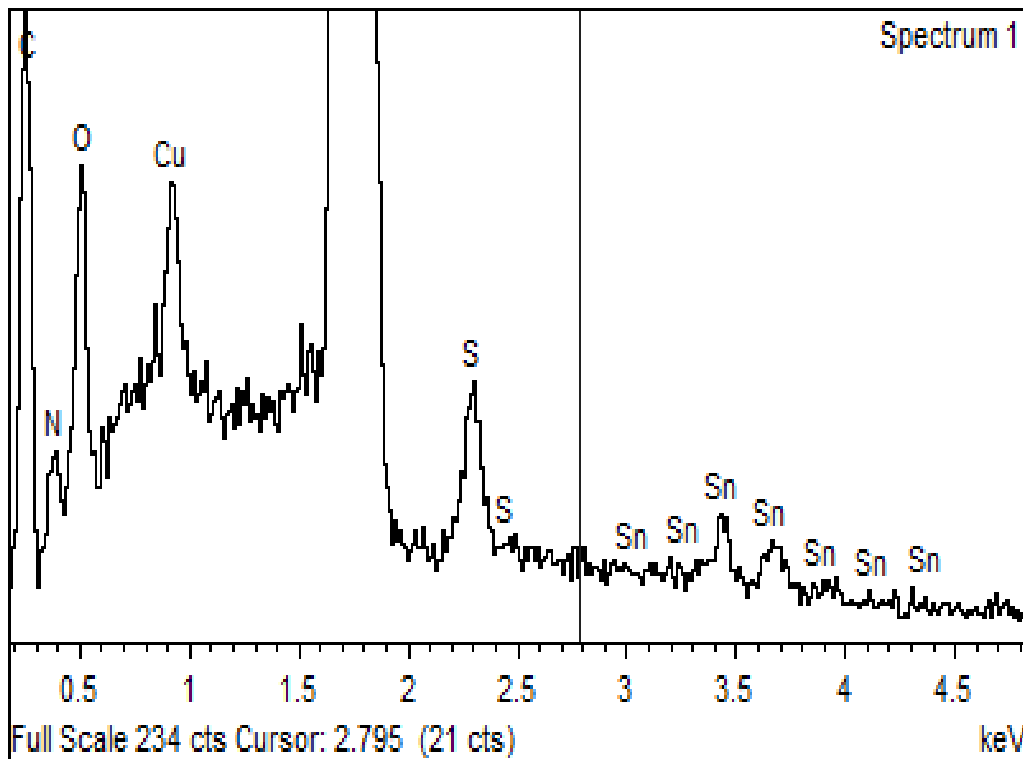


Fig. 88 Espectro EDS de la capa depositada (muestra de la serie Si/S) después de ser lavada con ácido.

La segunda sección de la muestra analizada de igual manera puede ser ajustada a la relación estequiometría de la fórmula del compuesto de interés, pero igualmente presenta un exceso de estaño y azufre. Lo que justifica la formación de sulfuros de estaño.

La Tabla 29.0 muestra el % atómico de los elementos existentes en la muestra la relación existente entre elementos es la siguiente: $\text{Cu/Sn} = 1.3$; $\text{S/Sn} = 1.51$

Tabla 29.0 Resultados del análisis elemental por EDS.

Elemento	% Atómico
C	55.19
N	6.82
O	23.05
S	5.90
Cu	5.14
Sn	3.90
Total	100

En la Fig. 89 se presenta el espectro de EDS correspondiente al análisis de la segunda parte del depósito generado en el sustrato.

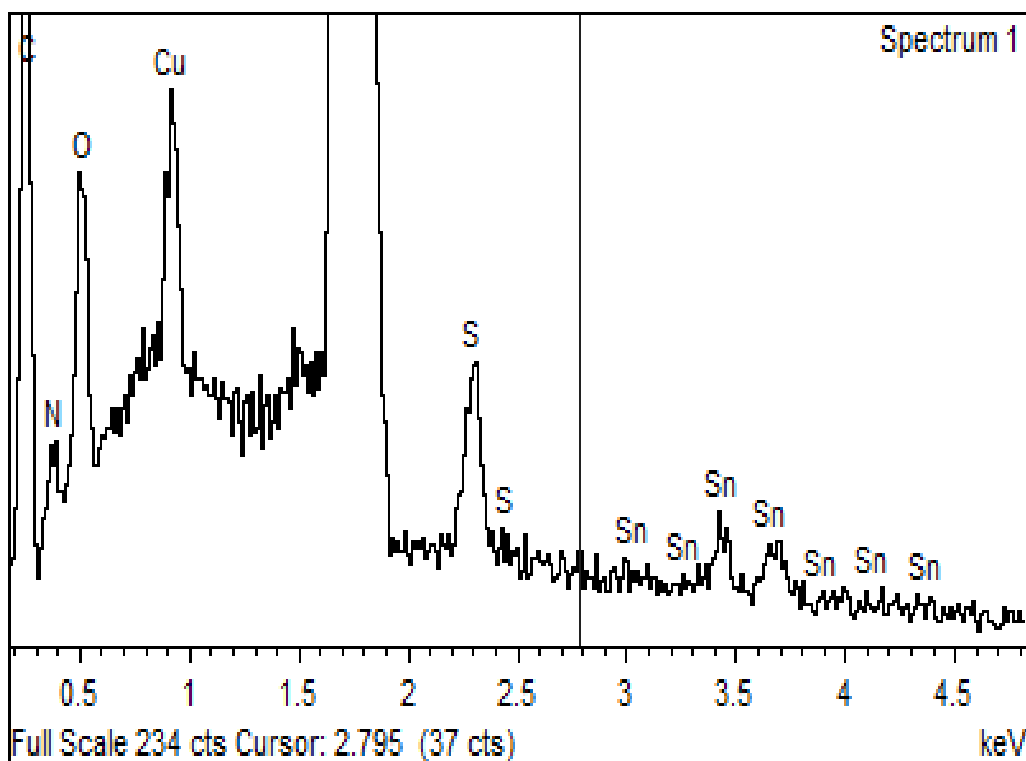


Fig. 89 Espectro EDS de la capa depositada (muestra de la serie Si/S) después de ser lavada con ácido.

4.9.9 Caracterizaciones por Difracción de Rayos X (DRX).

Con base en los resultados obtenidos hasta ahora podemos decir que el compuesto de interés se ha obtenido, pero para corroborar de procedió a analizar la muestra por difracción de rayos X empleando una técnica para películas. El difractograma fue obtenido realizando la medición en ángulo rasante en un intervalo de 5 a 60°. Este espectro es presentado en la Fig. 90 y se aprecia que existen diferentes compuestos binarios, este difractograma respalda los resultados obtenidos anteriormente por SEM y Raman.

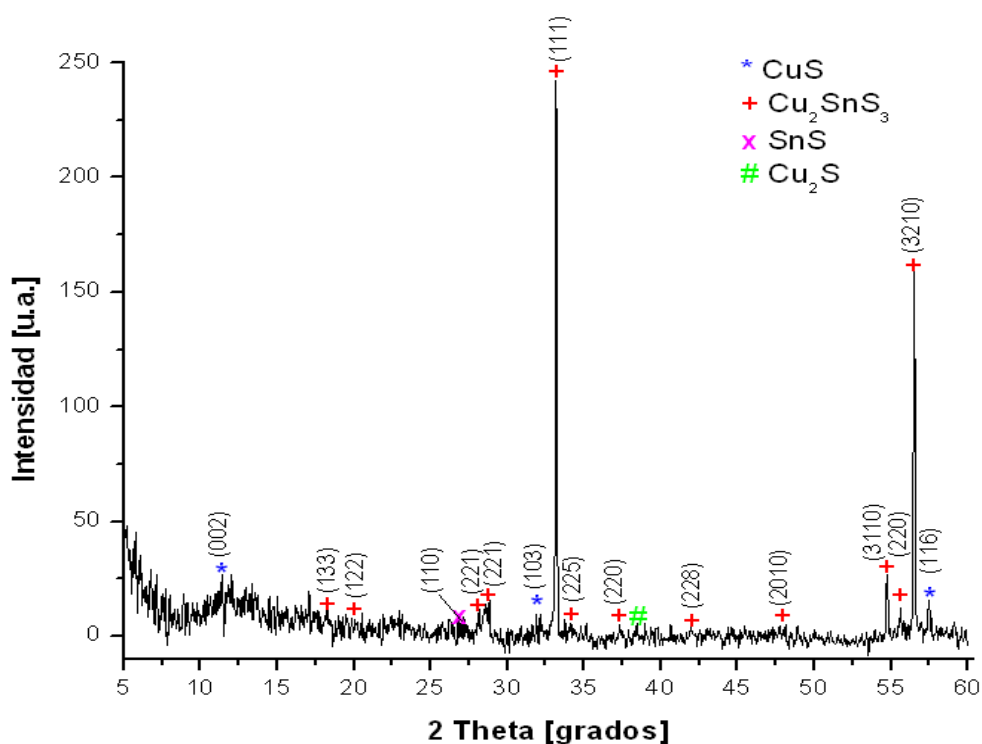


Fig. 90 Difractograma de la capa depositada (muestra de la serie Si/S) después de ser lavada con ácido.

Sin embargo los picos asociados a los compuestos binarios son muy pequeños, lo que indica que la mayor parte de la muestra es del compuesto ternario Cu_2SnS_3 .

Las señales asociadas al compuesto CuS son las siguientes: $2\theta = 11.41^\circ$, 32.06° y 57.36° correspondientes al compuesto orientado en los siguientes planos: (002), (103) y (116)

respectivamente., por otro lado solo se obtiene un ángulo de reflexión asociado a la presencia del Cu_2S el cual es señalado con un # verde y es $2\theta = 38.36^\circ$ sin embargo no se encontró reportado el plano de alineación de este compuesto. Para el SnS solo se encontró una señal a $2\theta = 26.83^\circ$ que corresponde al compuesto alineado en el plano (110). Por último se observa que los demás picos ($2\theta = 18.20^\circ, 20.04^\circ, 28.08^\circ, 33.13^\circ, 34.09^\circ, 37.30^\circ, 41.95^\circ, 47.86^\circ, 54.65^\circ, 55.62^\circ$ y 56.49°) corresponden al compuesto aliado en los planos (133), (122), (221), (221), (111), (225), (220), (228), (2010), (3110), (220) y (3210), por otro lado se visualiza que este compuesto presenta diferentes geometrías y es por esto que se observan tantos planos de alineación, orientándose más hacia el plano (111)^{4-5, 9-10, 12, 33}.

4.12 Determinación de los espesores de las películas generadas.

En esta sección se encuentran reportados los espesores de las películas generadas con respecto al número de ciclos de inmersión. Cabe resaltar que las muestras sintetizadas con tiourea y azufre presentan espesores muy parecidos por lo que solo se encontraran de manera general los perfiles de las películas generadas. En la Tabla 32.0 se presenta la información obtenida de las películas generadas.

Tabla 32.0 Espesor promedio de las películas generadas.

Numero de ciclos de inmersión	Espesor de la película generada
3	46.86
7	110
8	345
10	859

Como se observa que empleando esta metodología de baño químico se puede variar el espesor de las películas generadas por medio de la variación de los ciclos de inmersión. En la Fig. 99 se presenta el patrón de difracción de la película y que contiene el compuesto

Cu_2SnS_3 . También en la Fig. 100 se observa un gráfico que muestra la variación del espesor promedio de las películas generadas vs el número de ciclos de inmersión

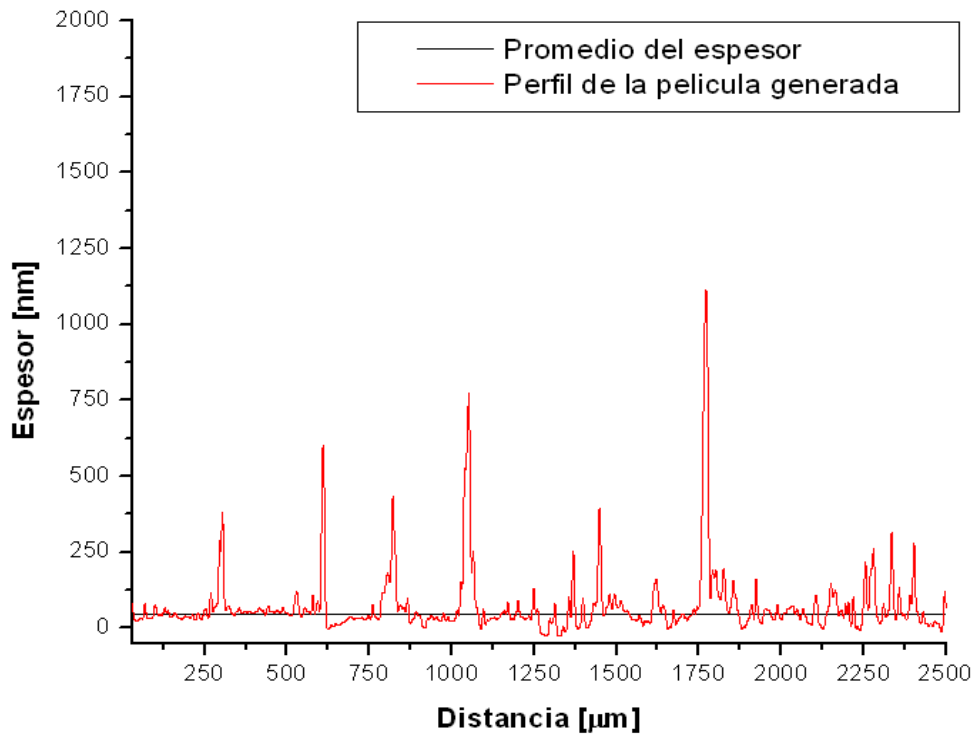


Fig. 99 Patrón de difracción de las películas generadas con 3 ciclos de inmersión (serie Si/S).

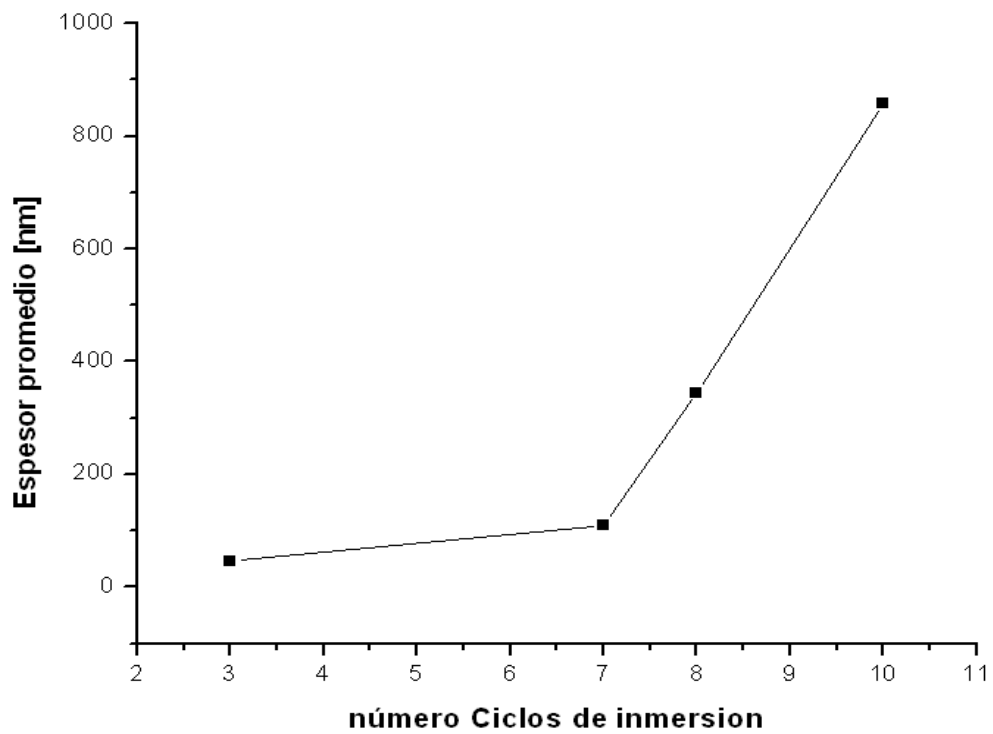


Fig. 100 Espesor promedio de las películas generadas.

5 Conclusiones.

Como se visualizó a lo largo de este trabajo se fueron realizando modificaciones a la metodología de síntesis y se observó que se obtuvieron buenos resultados. Es por esto y con base en los resultados obtenidos que se puede concluir que con la variación a la técnica de baño químico empleando azufre, se logró lo siguiente:

- Obtener en un proceso de síntesis total el compuesto Cu_2SnS_3 con propiedades fotoactivas empleando el método de baño químico.
- También se logró establecer los parámetros ideales de síntesis (tratamiento térmico en dos etapas a temperaturas de 270 y 500°C por una hora cada uno) del compuesto Cu_2SnS_3 .
- Por otro lado se logró optimizar el tiempo de síntesis de estos compuestos a solo 15 minutos como máximo, lo que abarataría su producción a escala industrial.
- Se caracterizó el compuesto Cu_2SnS_3 empleando técnicas como DRX, SEM, FTIR, espectroscopia Raman y ultravioleta-visibles. Lo que indica que el método de depósito por baño químico es ideal para obtener compuestos del sistema Cu-Sn-S.

Adicionalmente se logró:

1. obtener depósitos de capas con diferentes espesores (en un rango de 45 a 859 nm en promedio)
2. Obtener películas delgadas del mismo compuesto y con distribución homogénea.
3. Sintetizar compuestos del sistema Cu-Sn-S empleando precursores económicos y abundantes.
4. Disminuir el impacto ambiental en la síntesis de los compuestos para celdas solares al no recurrir a un proceso de sulfuración (uso del H_2S).

Mientras que empleando tiourea solo se logra obtener depósitos homogéneos y combinación de compuestos binarios y ternarios, por lo que emplear este precursor de azufre no es una buena opción.

Referencias.

1. Vicini, R. A., & Micheloud, O. M. (2012). *Smart grid: fundamentos, tecnologías y aplicaciones*. CengageLearning. Cap. 4
2. Anuar, K., Ho, S. M., Tan, W. T., Atan, S., Kuang, Z., Haron, M. J., & Saravanan, N. (2009). Effect of deposition period and bath temperature on the properties of electrodeposited Cu_4SnS_4 films. *Solid State Science and Technology*, 17(2), 226-237.
3. Bouaziz, M., Amlouk, M., & Belgacem, S. (2009). Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 sprayed thin films. *Thin Solid Films*, 517(7), 2527-2530.
4. Su, Z., Sun, K., Han, Z., Liu, F., Lai, Y., Li, J., & Liu, Y. (2012). Fabrication of ternary Cu-Sn-S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Journal of Materials Chemistry*, 22(32), 16346-16352.
5. Li, Y., Wang, Z., & Ding, Y. (1999). Room temperature synthesis of metal chalcogenides in ethylenediamine. *Inorganic Chemistry*, 38(21), 4737-4740.
6. M. Portis, Alan, (1974) *electrónica de semiconductores*. España, (Edit. McGraw Hill) Cap. 1
7. Calahorra Valenzuela, Cristobla, (1994). *Química general, introducción a la química teórica*. España, (Edit. Universidad de salamanca), 545 pp
8. Eco-tel, (2014), *¿Cómo funcionan los paneles solares* Disponible en: http://www.esco-tel.com/Paneles_solares_como_funcionan.html
9. Kassim, A., Nagalingam, S., Tee, T. W., Sharif, A. M., Abdullah, D. K., Elas, M. J., & Min, H. S. (2009). Effect of Deposition Period and pH on Chemical Bath Deposited Cu_4SnS_4 Thin Films. *Philippine Journal of Science*, 138(2), 161-168.
10. Avellaneda, D., Nair, M. T. S., & Nair, P. K. (2010). Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(6), D346-D352.
11. Chen, X. A., Wada, H., Sato, A., & Mieno, M. (1998). Synthesis, electrical conductivity, and crystal structure of $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ and structure refinement of Cu_2SnS_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 139(1), 144-151.
12. Adelifard, M., Mohagheghi, M. M. B., & Eshghi, H. (2012). Preparation and characterization of Cu_2SnS_3 ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications. *Physica Scripta*, 85(3), 035603.
13. Kumar, S., Sharma, T. P., Zulfequar, M., & Husain, M. (2003). Characterization of vacuum evaporated PbS thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 325, 8-16.
14. Oja, I., Nanu, M., Katerski, A., Krunk, M., Mere, A., Raudoja, J., & Goossens, A. (2005). Crystal quality studies of CuInS_2 films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 480, 82-86.
15. Soliman, M., Kashyout, A. B., Shabana, M., & Elgamal, M. (2001). Preparation and characterization of thin films of electrodeposited CdTe semiconductors. *Renewable Energy*, 23(3), 471-481.

16. Kassim, A., Tee, T. W., Abdullah, A. H., Nagalingam, S., & Min, H. S. (2010). Deposition and characterization of Cu_4SnS_4 thin films by chemical bath deposition method. *Macedonian journal of chemistry and chemical engineering*, 29(1), 97-103.
17. Kassim, A., Ho, S. M., Tan, W. T., Atan, M. S., Kuang, D., Haron, M., & Saravanan, N. (2008). Effects of solution concentration on the properties of Cu_4SnS_4 thin films. *Materials science*, 14(2), 101-105.
18. Kassim, A., Tee, T. W., Sharif, A. M., Abdullah, D. K., HARON, J., SOON MIN, H. O., & Saravanan, N. (2009). Influence of bath temperature and pH value on properties of chemically deposited Cu_4SnS_4 thin films. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 54(3), 256-259.
19. Fernandes, P. A., Salomé, P. M. P., Sartori, A. F., Malaquias, J., da Cunha, A. F., Schubert, B. A., & Ribeiro, G. M. (2013). Effects of sulphurization time on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorbers and thin films solar cells obtained from metallic precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 115, 157-165.
20. Nagaoka, A., Yoshino, K., Taniguchi, H., Taniyama, T., & Miyake, H. (2012). Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals from Sn solutions. *Journal of Crystal Growth*, 341(1), 38-41.
21. Khare, A. (2012). Synthesis And Characterization of Copper Zinc Tin Sulfide Nanoparticles and Thin Films (Doctoral dissertation, UNIVERSITY OF MINNESOTA).
22. Yoo, H., & Kim, J. (2010). Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using sulfurization of stacked metallic films. *Thin Solid Films*, 518(22), 6567-6572.
23. Yoo, H., & Kim, J. (2011). Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film growth. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(1), 239-244.
24. Wang, K., Shin, B., Reuter, K. B., Todorov, T., Mitzi, D. B., & Guha, S. (2011). Structural and elemental characterization of high efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells. *Applied Physics Letters*, 98(5), 051912-051912.
25. Fontané, X., Calvo-Barrio, L., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E., Pérez-Rodríguez, A., Morante, J. R., & Siebentritt, S. (2011). In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layers for solar cell applications. *Applied Physics Letters*, 98(18), 181905.
26. Fernandes, P. A., Salomé, P. M. P., & Da Cunha, A. F. (2009). Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Thin solid films*, 517(7), 2519-2523.
27. Wei, M., Du, Q., Wang, D., Liu, W., Jiang, G., & Zhu, C. (2012). Synthesis of spindle-like kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles using thiorea as sulfur source. *Materials Letters*, 79, 177-179.
28. E. Presh et al col. *Determinación estructural de los compuestos orgánicos*. España, 2005, (Edit. Masson) pp. 13-17
29. Cristal structure (s.f.) recuperado el 28 de marzo del 2015 en: <http://pveducation.org/pvc/drom/materials/SnS>

30. Bagheri-Mohagheghi, M. M., Shahtahmasebi, N., Alinejad, M. R., Youssefi, A., & Shokoooh-Saremi, M. (2008). The effect of the post-annealing temperature on the nano-structure and energy band gap of SnO₂ semiconducting oxide nano-particles synthesized by polymerizing-complexing sol-gel method. *Physica B: Condensed Matter*, 403(13), 2431-2437.
31. Volobujeva, O., Raudoja, J., Mellikov, E., Grossberg, M., Bereznev, S., & Traksmaa, R. (2009). Cu₂ZnSnSe₄ films by selenization of Sn-Zn-Cu sequential films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(3), 567-570.
32. Mellikov, E., Altosaar, M., Krunk, M., Krustok, J., Varema, T., Volobujeva, O., & Bereznev, S. (2008). Research in solar cell technologies at Tallinn University of Technology. *Thin Solid Films*, 516(20), 7125-7134.
33. Bouaziz, M., Boubaker, K., Amlouk, M., & Belgacem, S. (2010). Effect of Cu/Sn concentration ratio on the phase equilibrium-related properties of Cu-Sn-S sprayed materials. *Journal of phase equilibria and diffusion*, 31(6), 498-503.
34. Amlouk, A., Boubaker, K., & Amlouk, M. (2010). A new procedure to prepare semiconducting ternary compounds from binary buffer materials and vacuum-deposited copper for photovoltaic applications. *Vacuum*, 85(1), 60-64.
35. Bouaziz, M., Ouerfelli, J., Srivastava, S. K., Bernede, J. C., & Amlouk, M. (2011). Growth of Cu₂SnS₃ thin films by solid reaction under sulphur atmosphere. *Vacuum*, 85(8), 783-786.
36. Tan, Y., Lin, Z., Ren, W., Long, W., Wang, Y., & Ouyang, X. (2012). Facile solvothermal synthesis of Cu₂SnS₃ architectures and their visible-light-driven photocatalytic properties. *Materials Letters*, 89, 240-242.
37. Chen, X., Wang, X., An, C., Liu, J., & Qian, Y. (2003). Preparation and characterization of ternary Cu-Sn-E (E= S, Se) semiconductor nanocrystallites via a solvothermal element reaction route. *Journal of crystal growth*, 256(3), 368-376.
38. Ericson, T., Kubart, T., Scragg, J. J., & Platzer-Björkman, C. (2012). Reactive sputtering of precursors for Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 520(24), 7093-7099.
39. Grenet, L., Bernardi, S., Kohen, D., Lepoittevin, C., Noël, S., Karst, N., & Mariette, H. (2012). Cu₂ZnSn(S_{1-x}Se_x)₄ based solar cell produced by selenization of vacuum deposited precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101, 11-14.
40. Pienack, N., Puls, A., Näther, C., & Bensch, W. (2008). The Layered Thiostannate (dienH₂) Cu₂Sn₂S₆: a Photoconductive Inorganic-Organic Hybrid Compound. *Inorganic chemistry*, 47(20), 9606-9611.
41. Yin, X., Tang, C., Sun, L., Shen, Z., & Gong, H. (2014). Study on phase formation mechanism of non-and near-stoichiometric Cu₂ZnSn(S, Se)₄ film prepared by selenization of Cu-Sn-Zn-S precursors. *Chemistry of Materials*, 26(6), 2005-2014.
42. Ge, J., Wu, Y., Zhang, C., Zuo, S., Jiang, J., Ma, J., & Chu, J. (2012). Comparative study of the influence of two distinct sulfurization ramping rates on the properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Applied Surface Science*, 258(19), 7250-7254.

43. Lin, X., Kavalakkatt, J., Kornhuber, K., Levchenko, S., Lux-Steiner, M. C., & Ennaoui, A. (2013). Structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film absorbers from ZnS and Cu_3SnS_4 nanoparticle precursors. *Thin Solid Films*, 535, 10-13.
44. Kittel, C. (1995). *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté.

Abreviaciones.

CTS	Compuesto ternario del sistema Cu-Sn-S (Copper- Tin-Sulfur).
Eg	Banda prohibida (Bandgap).
SEM	Microscopia electrónica de barrido (ScanningElectronMicroscopy).
EDS	Análisis elemental empleando espectroscopia de rayos X de energía dispersa (EnergyDispersiveSpectrometer).
FT-IR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.
CBD	Depósito por baño químico (Chemical Bath Deposition).
Uv	Ultravioleta.
Vis.	Visible.
pH	Potencial de iones hidronio.
eV	Energía expresada en unidades de electrón-volt.
ν	Frecuencia.
M	Molar.
L	Litros.
mL	Mililitros.
°T	Temperatura.
°C	Grados centígrados.
Fig.	Figura.
g	Gramos.
En	Etilendiamina.
DRX	Difracción de Rayos X.
h	horas.
ST	Movimiento de tensión en los compuestos sintetizados.

δ movimiento de flexión en los compuestos sintetizados.

CZTS Compuesto cuaternario del sistema Cu-Zn-Sn-S

μm micrómetro.

Glosario

Banda prohibida Brecha energética que tienen que vencer los electrones para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción en un material semiconductor.

Compuesto binario Semiconductor formado por dos elementos.

Compuesto ternario Semiconductor formado por tres elementos.

Difractograma Espectro obtenido por mediciones de rayos X.

Fotoactivo Material que al contacto con la luz tiene la propiedad de generar un flujo de corriente o una diferencia de potencial.

In-situ Expresión que se refiere a que el material obtenido es generado en el momento, por lo que no se necesita un proceso adicional.

Ligante Molécula que es capaz de coordinarse con un metal de transición interna.

Morfología Forma externa del depósito o película generado (a).

Pico Rayleigh En el espectro Raman de un material es el pico en el cual a su alrededor se da el fenómeno de transiciones stock y anti-stock (en el caso del silicio se toma como referencia para ubicar el cero en la escala Raman).

Precursor Sustancia que proporciona un material que se va a utilizar en la síntesis del compuesto CTS.

Perfil de las películas Grafico que asemeja el corte transversal de un depósito generado.

Perfilómetro Equipo que sirve para determinar el espesor de un material o depósito generado, mediante la aplicación de una fuerza.

Reflectancia Es la propiedad de un material para reflejar la luz.

Relación atómica Expresa la cantidad de cada elemento de un compuesto respecto a otro elemento del mismo.

Sulfuración Proceso mediante el cual se inyecta ácido sulfhídrico a un material con el objetivo de mejorar sus propiedades o sintetizar un compuesto.

Transmitancia Cantidad de energía que atraviesa un cuerpo por unidad de tiempo.

% atómico cantidad de cada elemento presente en una muestra expresado en porcentaje.

Anexo I

Metodología de síntesis I

3.3.1 Metodología I.

Después de realizar las pruebas de solubilidad y con base en los precursores que estaban disponibles en el laboratorio, se realizaron los primeros experimentos. Para esto se decidió que se prepararía una solución con CuCl y S a una concentración 0.005 M y 0.04 M respectivamente. Estos precursores son adicionados a un reactor que contiene etanol y que posteriormente son acomplejados adicionando 0.25 mL de etilendiamina. En otro reactor, se prepara una solución de SnCl_2 con una concentración 0.02 M , estas concentraciones son requeridas para sintetizar el compuesto Cu_2SnS_3 , ya que éste presenta propiedades optoelectricas muy interesantes⁴⁻⁵ (principalmente una banda prohibida cercana a 1.5 eV).

Preparadas las soluciones, se lavan los sustratos de vidrio en acetona utilizando un equipo de ultrasonido por un tiempo de 10 min . Transcurrido este tiempo son secados a temperatura ambiente y usados para realizar depósitos sobre éstos. Se fijó un tiempo de inmersión de 20 segundos en total se realizaron 17 ciclos de inmersión siguiendo la siguiente secuencia:

Sn-S-Cu-S

Al finalizar la síntesis, se dio tratamiento térmico a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora en atmosfera inerte. A esta serie de experimentos se le dio el nombre de HP-3B.

4.1 Resultados de la metodología I.

Las placas sintetizadas por la metodología I, después de ser tratadas a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ con atmosfera de nitrógeno, son analizadas mediante el uso de un microscopio óptico utilizando un aumento de 100 X con el objetivo de analizar su morfología, durante este proceso se recaban imágenes de las muestras con y sin tratamiento térmico. Las imágenes obtenidas son comparadas con el objetivo de corroborar si el proceso de tratamiento térmico ayuda a obtener depósitos más homogéneos o las muestras siguen presentando aglomerados. Un ejemplo de los resultados asociados a una muestra sin tratamiento térmico y con éste proceso, son mostradas en la en la Fig. 5A Y 5B respectivamente.

Cabe resaltar que los resultados de las muestras obtenidas empleando esta metodología son muy similares.

Por otro lado en las tablas 12.0 se indican las condiciones de síntesis de las muestras antes mencionadas.

Tabla 12.0 Parámetros de síntesis del Cu_2SnS_3

Clave de la serie	T° de síntesis (°C)	T° de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento (h)	Ciclos de inmersión	observaciones
HP-3B	18	250	1	17	Deposito uniforme

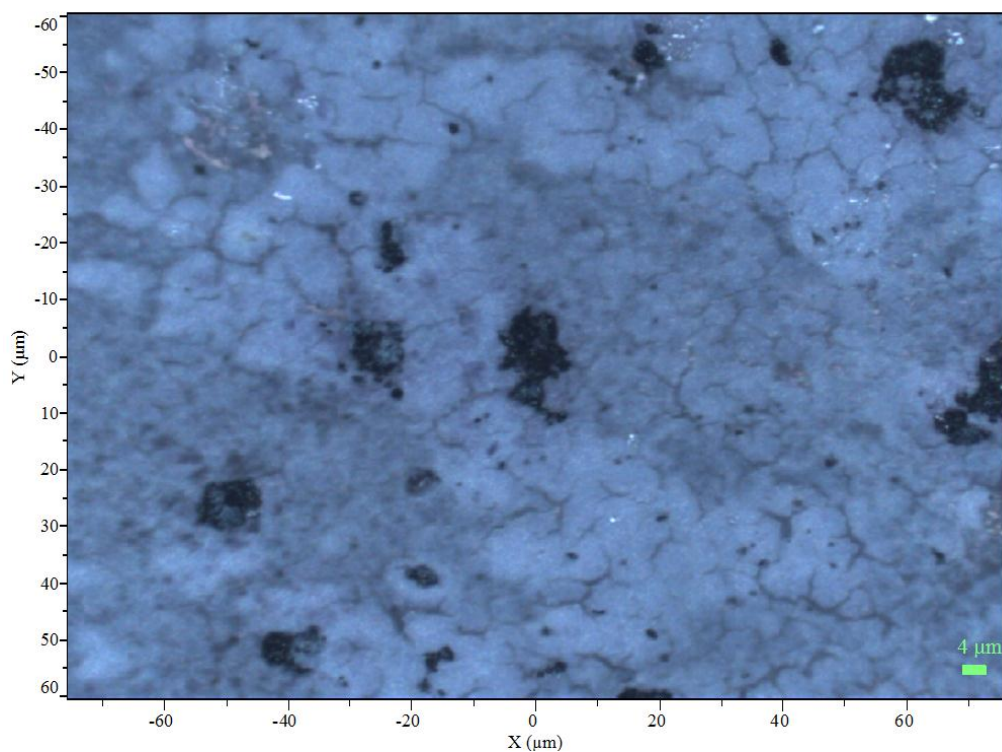


Fig. 5A Imagen obtenida del microscopio óptico de la muestra sin tratamiento térmico de la serie HP-3B (aumento de 100X).

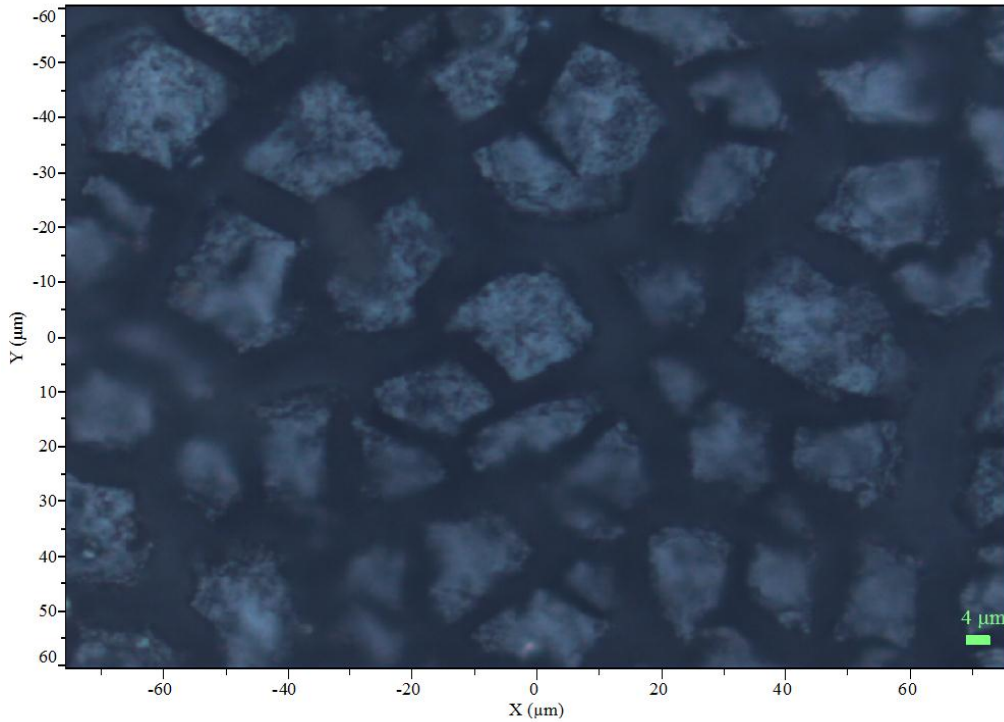


Fig. 5B Imagen obtenida del microscopio óptico de la muestra con tratamiento térmico de la serie HP-3B (aumento 100 X).

Como se observa cuando se examina la morfología de las muestras de la serie HP-3B con tratamiento térmico, la superficie de éstas no presenta aglomerados y la distribución es más homogénea en comparación con la muestra sin tratamiento térmico. Esto nos indica que para que las muestras tengan una distribución regular de los componentes se necesita calentar.

4.1.1 Caracterización por espectroscopia Uv/Vis (Determinación de la banda prohibida del material).

Después de obtener la formación de capas relativamente homogéneas, se procede a analizar el material depositado sobre el sustrato de vidrio mediante mediciones de transmitancia. Para este fin se emplea la ecuación (1) que relaciona el coeficiente de absorción del material (α) con mediciones de transmitancia y reflectancia¹².

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{T} \right) \quad \text{Ecuacion (1)}$$

En esta ecuación d es el espesor de la película generada, R y T son las mediciones de reflectancia y transmitancia respectivamente. Si consideramos que $1 = T + R$ y un depósito homogéneo, el cociente $1/d$ es en todo momento una constante. Por lo que el coeficiente de absorción óptico del material solo depende de las mediciones de transmitancia, tal y como se muestra en la ecuación (2):

$$\alpha = gLn\left(\frac{T^2}{T}\right) \quad \text{Ecuación (2)}$$

En esta ecuación (2) g representa la constante que describe el espesor de la película generada y los cálculos pueden ser simplificados. Por otro lado para la determinación de la banda prohibida del material, se debe de tomar en cuenta la energía a la que es expuesta el material y realizar mediciones a varias longitudes de onda.

La energía de la radiación incidente (E) puede ser calculada por la ecuación (3), que relaciona la velocidad de la luz (c) y la longitud de onda (λ) (dada en metros). Debe de tomarse en cuenta que la aplicación de esta ecuación involucra el uso de la constante de Planck (h) en electrón-volts por segundo ($eV \cdot s$). Por lo que la energía de la radiación incidente o fotón estará expresada en estas unidades.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ecuación (3)}$$

Para el uso de esta ecuación se adopta por simplicidad el valor de $4.1357 \times 10^{-15} eV \cdot s$ al usar la constante de Planck (h) y un equivalente de $3.0 \times 10^8 m \cdot s$ para indicar la velocidad de la luz. Considerando lo anterior, solo se debe de graficar $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ e interpolar al cero con el eje de las abscisas (x).

Para la determinación de la banda prohibida de la placa perteneciente a la serie HP-3B, se muestra en las Fig. 6 el espectro de mediciones de transmitancia en un rango de 200 a 2500 nm, en el cual se puede comparar la señal del sustrato usado en color negro, la de la película formada antes y después del tratamiento térmico (en color verde y rojo respectivamente). También vemos que el material sin tratamiento térmico (línea verde) transmite mucho más que el material con tratamiento térmico (línea roja), lo cual nos indica que es una buena opción realizar esta acción en el proceso de síntesis.

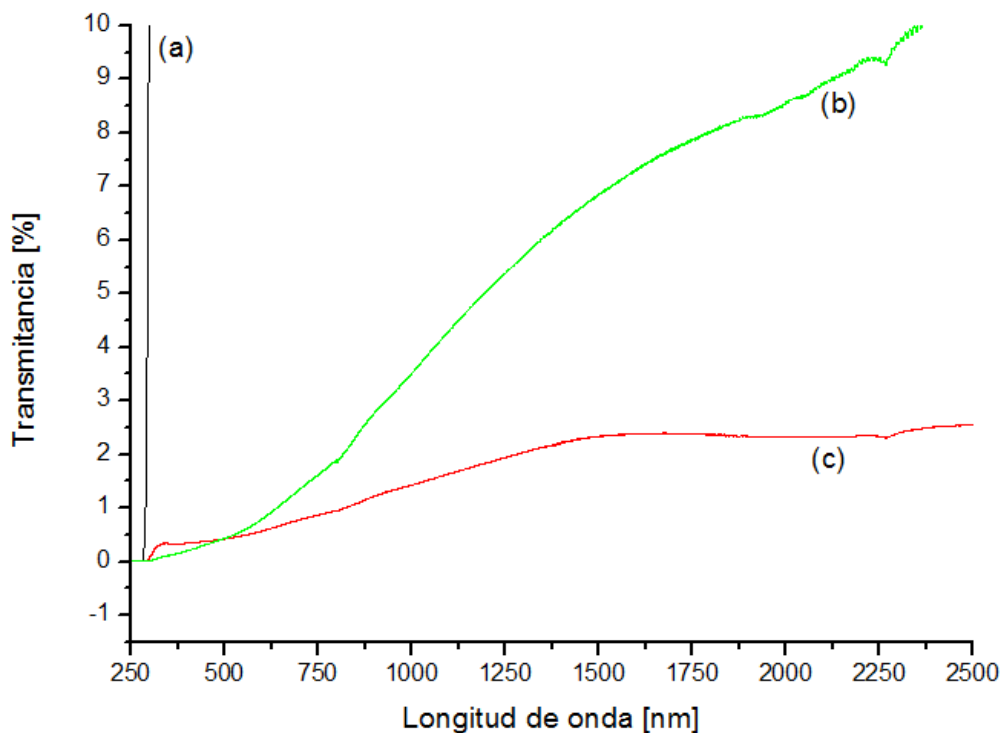


Fig. 6 Mediciones de transmitancia: (a) Espectro originado por el sustrato de vidrio, (b) muestra de la serie HP-3B sin tratamiento térmico, (c) muestra de la serie HP-3B con tratamiento térmico.

Los descensos en las mediciones de transmitancia son asociadas a mayor absorción de energía en el material. Con el objetivo de hacer más exactas estas mediciones, se aplica la ecuación (2) y (3) para determinar la banda prohibida del material (E_g), esta determinación se muestra en la Fig. 7. Como se observa, el material depositado posee un valor de brecha energética de 1.76 eV, este valor es asociado a el compuesto deseado (Cu_2SnS_3) aunque también se asocia a la presencia del compuesto $\text{Cu}_4\text{SnS}_4^{2-9, 12}$. Lo anterior nos indica que no se tiene un solo compuesto ternario distribuido sobre el sustrato.

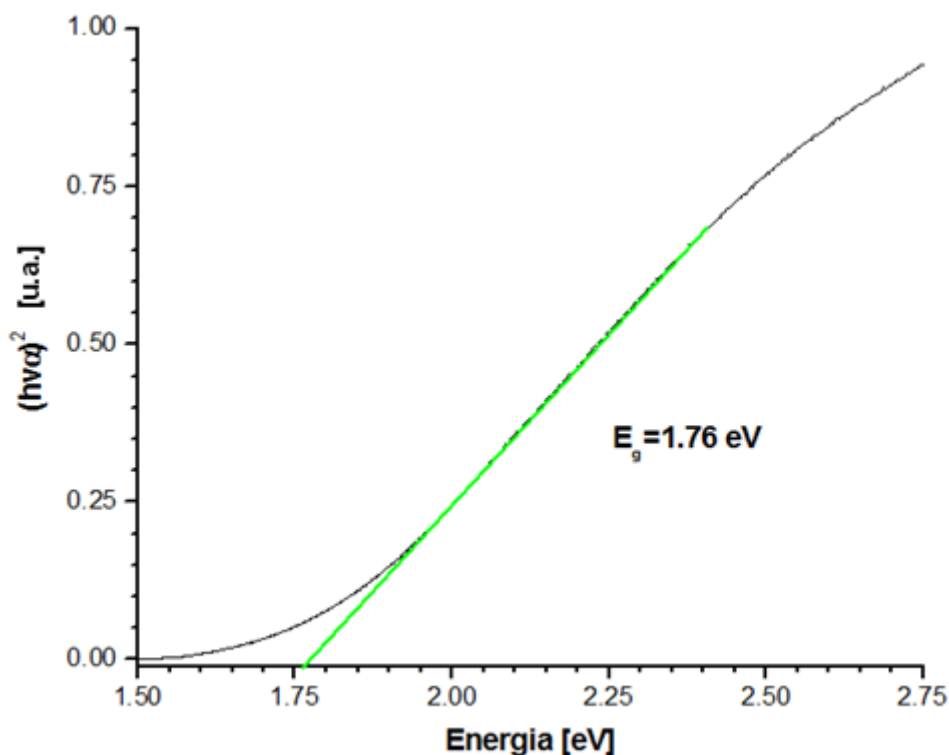


Fig. 7 Serie HP-3B estimación de la banda prohibida (E_g) a partir de datos de transmitancia.

Por otro lado se puede observar que el substrato de vidrio no interviene en las mediciones, ya que absorbe a longitudes de onda de alta energía. Lo que lo hace ideal para este tipo de mediciones.

4.1.2 Análisis por Espectroscopia Raman.

Con base en el análisis realizado con el microscopio óptico, se decidió realizar mediciones de espectrofotometría Raman en un rango de 0 cm^{-1} a 550 cm^{-1} , pero es en el intervalo de 200 cm^{-1} a 400 cm^{-1} donde aparecen las señales típicas de los CTS²⁻¹⁹. Un espectro Raman obtenido de mediciones sobre un depósito generado se presenta en la Fig. 8. Como se observa, a pesar de que el depósito es homogéneo las señales que aparecen a un número de 196 cm^{-1} , 209 cm^{-1} y 220 cm^{-1} , indican la formación de compuestos binarios^{32, 37, 39} (las primeras dos señales asociadas a SnS y la última a SnS₂).

El pico ancho presente a 339 cm^{-1} es asociado a vibraciones E_1 del compuesto Cu_2SnS_3 , esto con base en lo reportado en la literatura^{4,20}.

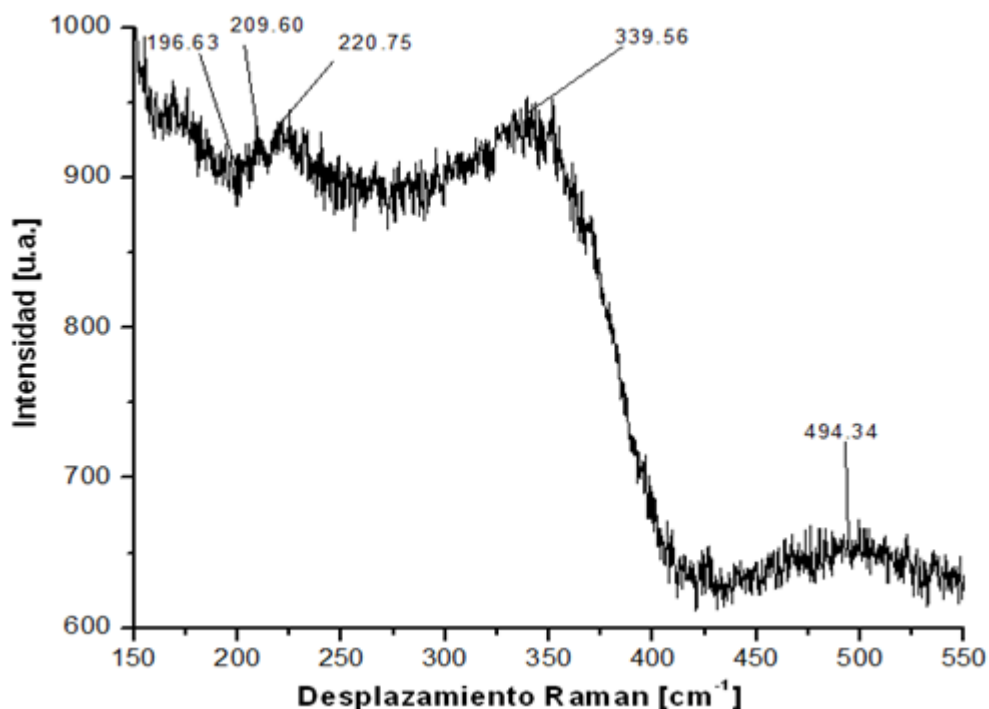


Fig. 8 Espectro Raman (serie HP-3B).

Cabe mencionar que esto no siempre es así ya que en algunas referencias a pesar de que se presenta esta señal, no es asociada a algún compuesto en específico²⁰⁻²⁷. Por otro lado a 494 cm^{-1} se parecía una señal típica que indica la presencia de cobre en el compuesto, algunos autores establecen que se debe a compuestos tipo $\text{Cu}_{2-x}\text{S}_y$ a la formación de aglomerados de sulfuros de cobre²¹⁻²⁴.

Sin embargo a pesar de que se tienen algunas señales típicas que pueden ser asociadas al compuesto ternario Cu_2SnS_3 , debido a que están son muy anchas y a la presencia de compuestos binarios notamos que empleando esta técnica no podemos obtener de manera homogénea el compuesto ternario deseado. A causa de lo anterior se decidió por medio de espectroscopia Raman, determinar el grado de impureza del compuesto. Para esto se toma en cuenta la intensidad máxima del pico de un compuesto binario y se compara con la intensidad máxima del pico que indica la formación del compuesto ternario

(desplazamiento a 220 cm^{-1} y 339 cm^{-1} respectivamente) y obtenemos un resultado de un 38.88 % de impurezas presentes en el depósito generado. Por todo lo anterior se descartó esta metodología de síntesis.

4.1.3 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FT-IR.

Para complementar el análisis realizado por espectroscopia Raman se procedió a analizar los modos vibracionales de los compuestos generados mediante espectroscopia Infrarroja (IR) en un intervalo de 600 a 3800 cm^{-1} . Del espectro de IR se determina las siguientes bandas de vibración molecular características de los compuestos presentes²⁸: ν (M-OH_{st}), 3242 cm^{-1} ; ν (S-H_{st}), 2847 cm^{-1} ; ν (C≡O_{st}), 1806 cm^{-1} ; ν (C≡N_{st}), 1496 cm^{-1} ; ν (S-O_{st}), 889 cm^{-1} ; ν (S-O_{st}), 717 cm^{-1} .

Como se aprecia al complementar esta información con la obtenida por espectroscopia Raman nos damos cuenta que la mayor parte del oxígeno presente en la muestra es causado por la formación de óxidos de azufre y carbono, también probablemente la oxidación de los metales contribuye a que la banda 3242 cm^{-1} sea muy ancha.

En este trabajo se utiliza la notación M para explicar la interacción de algún metal con otro elemento. El espectro obtenido se presenta en la Fig. 9

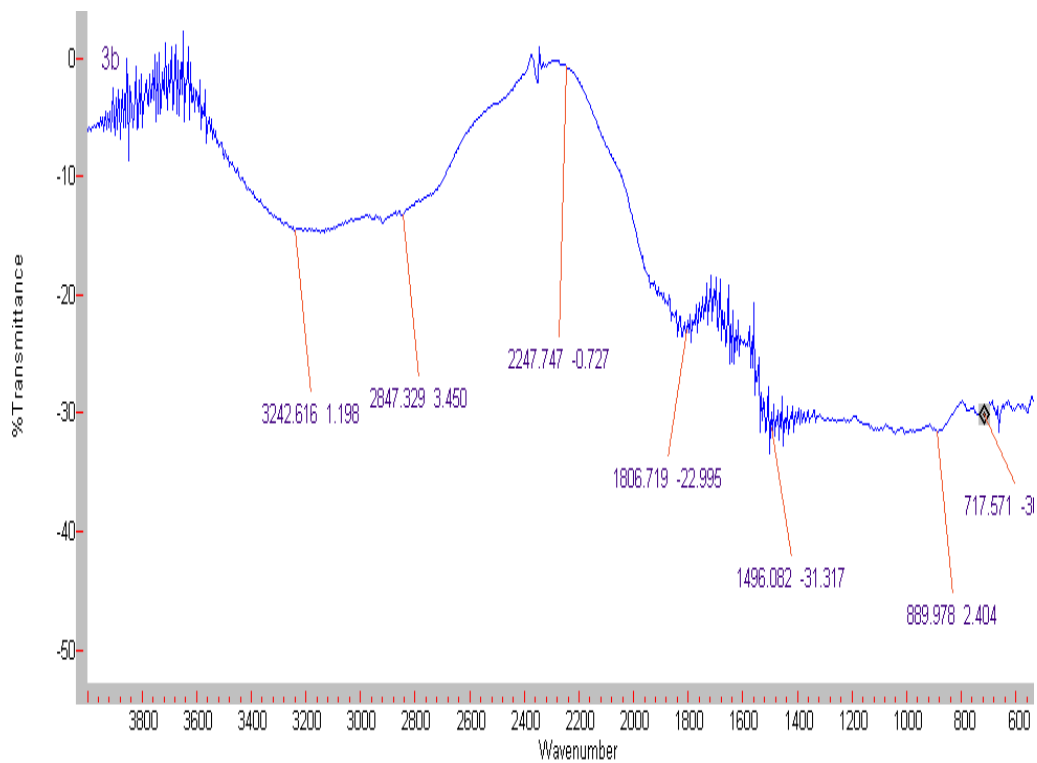


Fig. 9 Espectro FT-IR obtenido de una muestra de la serie HP-3B.

Anexo II

Metodología de síntesis II

3.3.2 Metodología de síntesis II.

En otro diseño de experimento se decidió realizar todas las soluciones por separado. Por lo que ahora se tenían tres soluciones con los precursores, una que contiene CuCl 0.005 M, la segunda con S a una concentración 0.04M y la última con SnCl₂ 0.02 M. por lo tanto se mantuvieron las concentraciones de cada precursor tal como en el primer experimento, y se logró solubilizar el azufre usando Etilendiamina al igual que con el cobre.

En esta ocasión se decidió realizar solo 15 ciclos de inmersión conservando los tiempos de inmersión (20 segundos) así como la secuencia establecida en el experimento anterior. Los parámetros de tratamiento térmico fueron los mismos (250 °C por una hora en atmosfera de N_{2(g)}). A estas muestras se les dio la codificación de serie HP-4B.

4.2 Resultados de la metodología II.

Derivado de aplicación de la metodología II, se obtuvieron las placas de la serie HP-4B, ésta tiene una morfología irregular y el depósito generado no es completamente homogéneo a pesar de que se le dio tratamiento térmico. Por otro lado en las Tablas 13.0 se presentan las condiciones de síntesis.

Tabla 13.0 Parámetros de síntesis del Cu₂SnS₃.

Clave de la serie	T° de síntesis (°C)	T° de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento (h)	Ciclos de inmersión	observaciones
HP-4B	18	250	1	15	Deposito irregular

Pese a esto se examinó por microscopia óptica obteniendo la imagen que se presenta en la Fig. 10 en donde a pesar de que es una toma con solo un aumento de 10 X, observamos que se tiene una distribución irregular de los componentes y aglomerados

grandes. También se observa presencia de cristales blancos que pueden ser asociados a la presencia de cloruro de estaño sin reaccionar.



Fig. 10 Imagen obtenida del microscopio óptico de la muestra HP-4B Deposito generado (Aumento 10 X).

4.2.1 Caracterización por espectroscopia Uv/Vis. (Determinación de la banda prohibida del material).

En esta ocasión se decidió determinar la banda prohibida del material a partir de mediciones de reflectancia difusa, porque el materia sintetizado tiene una apariencia granular y no está depositado sobre toda la superficie del sustrato (solo presenta zonas con aglomerados). También es importante tomar en cuenta que las mediciones de reflectancia no dependen directamente de la cantidad de materia que se deposita lo que permite tener un mejor más preciso de E_g . Para estimar la banda prohibida del material, se procede solo a graficar la reflectancia vs la energía del fotón incidente.

El gráfico obtenido para determinar el valor de E_g es presentado en la Fig. 11 en éste se observa dos zonas en donde existe un cambio de pendiente que indican la presencia de dos materiales generados durante el proceso de síntesis. Uno de estos materiales presenta una banda prohibida en el siguiente rango de energía (eV) [1.06, 1.21] en este valor de banda prohibida se encuentran reportados el silicio y el sulfuro de estaño²⁹. El otro material generado presenta la banda prohibida en el siguiente rango [1.44, 1.59].

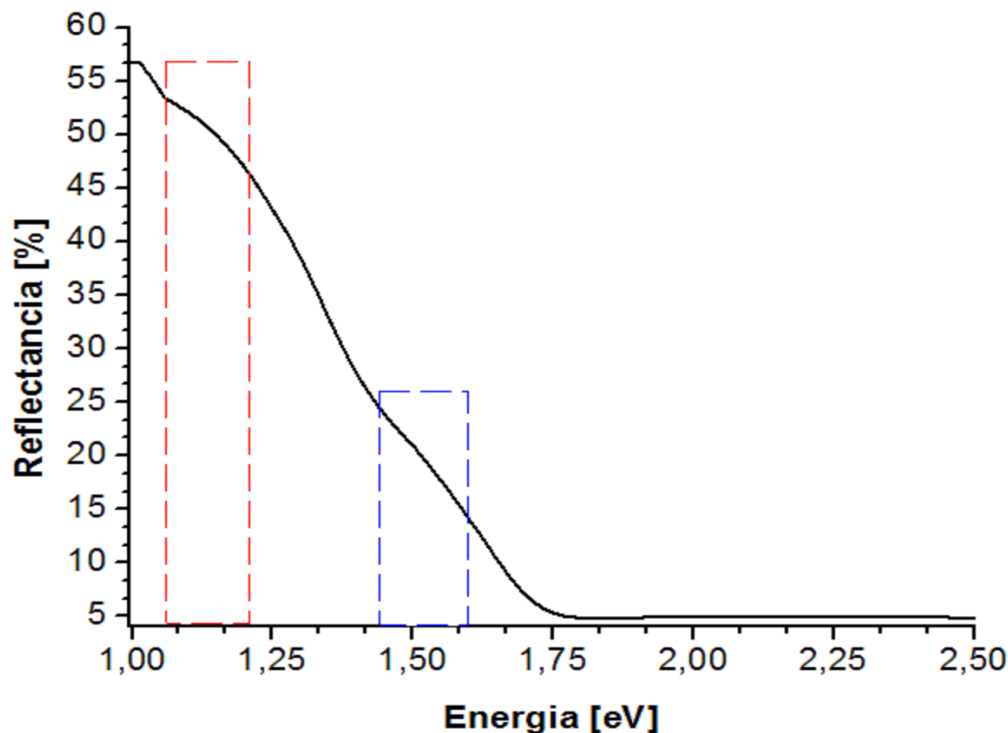


Fig. 11 Serie HP-4B estimación de la banda prohibida (E_g). El intervalo en el cuadro rojo es asociado a la presencia de silicio ($E_g=1.15$ eV) y a la formación de SnS ($E_g= 1.2$ a 1.5 eV). El intervalo indicado en el cuadro azul es asociado a la formación de Cu_2SnS_3 ($E_g= 1.3$ a 1.8 eV).

4.2.2 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FT-IR.

Las muestras sintetizadas por esta técnica y que fueron analizadas por FT-IR muestran resultados similares. Un ejemplo de los espectros obtenidos se muestra en la Fig. 12, en este espectro se pueden observar las siguientes bandas de vibración²⁸: ν (M-OH_{st}), 3593 cm^{-1} ; ν (M-N_{st}), 3229 cm^{-1} ; ν (S-H_{st}), 2711 cm^{-1} ; ν (M=S=Y_{st}), 1937 cm^{-1} ; ν (C=N_{st}),

1793 cm^{-1} . En esta ocasión se observa que la intensidad de la banda a 3593 cm^{-1} la cual es asociada a la oxidación de los metales disminuye su intensidad indicando que se tiene poca cantidad de materia oxidada por lo que es una mejor opción de síntesis, ya que también se observa una banda a 1937 cm^{-1} , que da indicios de la formación de compuestos ternarios.

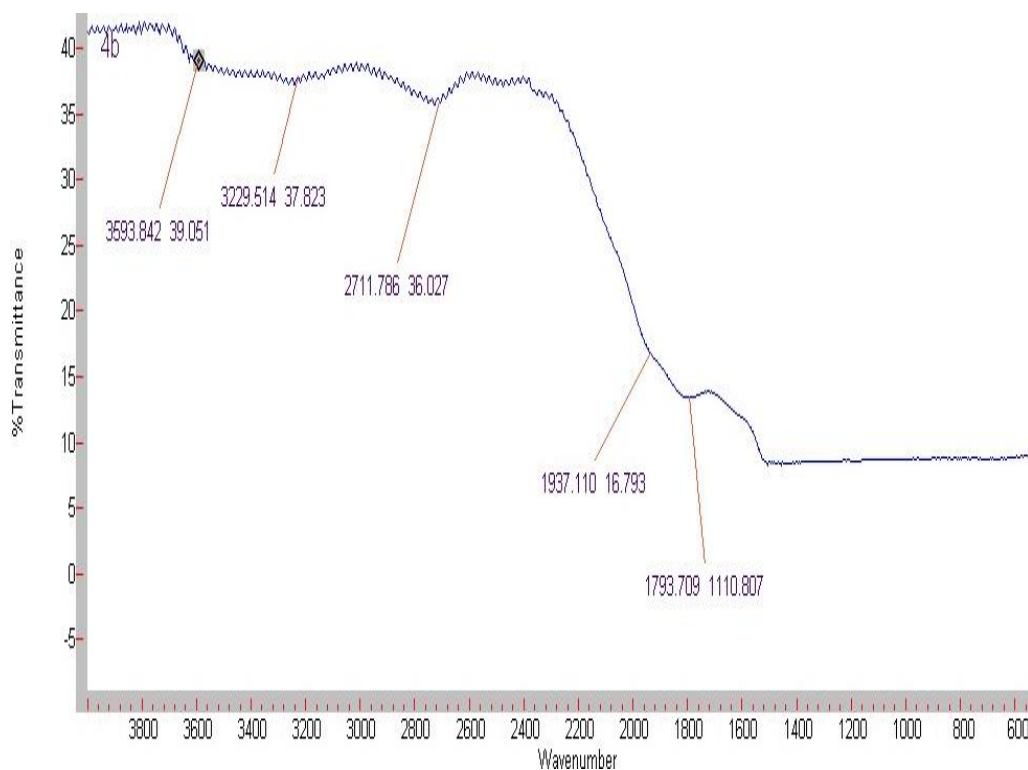


Fig. 12 Espectro FT-IR obtenido para una muestra de la serie HP-4B.

Sin embargo notamos por la presencia de una banda a 3229 cm^{-1} la presencia de cobre coordinado con etilendiamina, lo que no es deseable debido a que podría alterar algunas propiedades en el compuesto deseado.

Anexo III Metodología

de síntesis IV

3.3.4 Metodología de síntesis IV.

En un vaso de precipitados se prepara una solución de CuCl a una concentración de 0.005 M, debido a que el CuCl es poco soluble en etanol, se acompleja y solubiliza empleando 0.12 mL de etilendiamina y agitando por 5 min. En otro vaso de precipitados se prepara una solución 0.04 M de Tiourea y por último se prepara una solución de SnCl₂ 0.02 M. Todas las soluciones son preparadas empleando etanol como disolvente.

Enseguida se lavan los sustratos de vidrio empleando acetona y utilizando un equipo de ultrasonido por un tiempo de 10 minutos. Realizado lo anterior, se procede a realizar 3 ciclos de inmersión siguiendo la siguiente secuencia:

Sn-Tiourea-Cu-Tiourea

En esta metodología se establecen los tiempos de inmersión del sustrato en 5's y 10's para la solución de precursora de cobre y las restantes respectivamente. Las muestras sintetizadas por esta metodología se les asigno la siguiente clave para identificar cada serie PT-1B. Con el propósito de comparar estos resultados con los obtenidos empleando la metodología III, las muestras son tratadas a 260 °C en atmosfera de N_{2(g)} por una hora. En la Tabla 7.0 y 7.1 se indican las cantidades empleadas de cada reactivo.

Tabla 7.0 Cantidades de precursores usadas en las síntesis del Cu₂SnS₃

CuCl				SnCl ₂		
Clave de la serie	Masa (g)	Moles (10 ⁵ mol)	Disolvente usado (10 mL)	Masa (g)	Moles (10 ⁻⁴ mol)	Disolvente usado (10 mL)
PT-1B	0.0049	4.95	Etanol"	0.04	2.01	Etanol

Tabla 7.1 Cantidades de precursores usadas en las síntesis del Cu_2SnS_3

TIOUREA			
Clave de la serie	Masa (g)	Moles (10^{-4}mol)	Disolvente usado (10 mL)
PT-1B	0.0081	1.06	Etanol

3.5.2 Cantidades usadas en las modificaciones a la metodología de síntesis IV

En esta sección se reportan los cambios realizados en la metodología de síntesis IV, que contempla en inicio la sustitución del azufre elemental por tiourea, ya que este compuesto nos da una ventana de trabajo más amplio (con respecto a las temperaturas de tratamiento térmico) que el azufre elemental. En las Tablas 10.0 y 10.1 se encuentran registradas las cantidades usadas de los precursores del compuesto Cu_2SnS_3 . Como se puede apreciar de inicio se realizan variaciones en la cantidad de tiourea con el objetivo de analizar los cambios provocados en las capas.

Tabla 10.0 Cantidades de precursores usadas en las síntesis del Cu_2SnS_3

CuCl				SnCl₂		
Clave de la serie	Masa (g)	Moles (10^{-5}mol)	Disolvente usado (10 mL)	Masa (g)	Moles (10^{-4}mol)	Disolvente usado (10 mL)
PT-1C	0.0049	4.9	Etanol	0.0450	1.99	Etanol
PT-2A	0.0049	4.9	Etanol	0.0463	2.05	Etanol

Tabla 10.1 Cantidades de precursores usadas en las síntesis del Cu_2SnS_3

TIOUREA			
Clave de la serie	Masa (g)	Moles (10^{-4}mol)	Disolvente usado (10 mL)
PT-1C	0.081	1.06	Etanol
PT-2A	0.0304	3.99	Etanol

3.5.3 Variación de parámetros de la metodología de síntesis IV.

Entre los cambios realizados en los experimentos están la variación de la temperatura de síntesis y tratamiento térmico, así como el cambio de los tiempos de tratamiento térmico.

3.5.4 Variación de parámetros de la metodología de síntesis IV usando los nuevos cálculos.

De manera similar que cuando se usó azufre elemental, se recalcularon las cantidades con base en la fórmula del compuesto deseado. Esperando tener mejoras, las nuevas cantidades usadas se indican en la Tabla 11.0 y 11.1

Tabla 11.0 Cantidades de precursores usadas en las síntesis del Cu_2SnS_3

CuCl				SnCl₂		
Clave de la serie	Masa (g)	Moles (10^{-4}mol)	Disolvente usado (10 mL)	Masa (g)	Moles (10^{-5}mol)	Disolvente usado (10 mL)
MT-1	0.0170	1.7	Etanol	0.01401	6.21	Etanol

Tabla 11.1 Cantidades de precursores usadas en las síntesis del Cu_2SnS_3

TIOUREA			
Clave de la serie	Masa (g)	Moles (10^{-4}mol)	Disolvente usado (10 mL)
MT-1	0.0147	1.93	Etanol

3.5.5 Variación de parámetros de la metodología de síntesis IV con las cantidades recalculadas.

Después de recalcular las cantidades de los precursores y ajustar los parámetros de síntesis se realizó una serie empleando tiourea como precursor de azufre, esta síntesis se realizó con tres ciclos de inmersión y dando tratamiento térmico al depósito generado en dos etapas, la primera a $270\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora y la segunda a $500\text{ }^\circ\text{C}$ también por una hora.

4.4 Resultados de la metodología de síntesis IV.

Como se mencionó en el capítulo III correspondiente a la parte Experimental I el método de baño químico se ve modificado al sustituir el azufre por tiourea. De ésta se obtienen los depósitos correspondientes a las series PT-1B para los cuales se fijaron los siguientes parámetros de síntesis: 3 ciclos de inmersión y una temperatura de $260\text{ }^\circ\text{C}$ para el tratamiento térmico. En la Tabla 17.0 se presentan los parámetros de síntesis empleados para generar las películas empleando tiourea.

Tabla 17.0 Parámetros de síntesis del Cu_2SnS_3

Clave de la serie	T° de síntesis (°C)	T° de tratamiento térmico (°C)	Tiempo de tratamiento (h)	Ciclos de inmersión	observaciones
PT-1B	18	260	1	3	Deposito uniforme

El análisis de estas muestras se inicia por microscopía óptica usando un aumento de 100 X, un ejemplo de las imágenes obtenidas se presenta en la Fig. 18 y cómo se aprecia a diferencia de la metodología III (en la cual se obtienen depósitos relativamente homogéneos) en esta ocasión las imágenes presentan aglomerados sobre la superficie del sustrato.

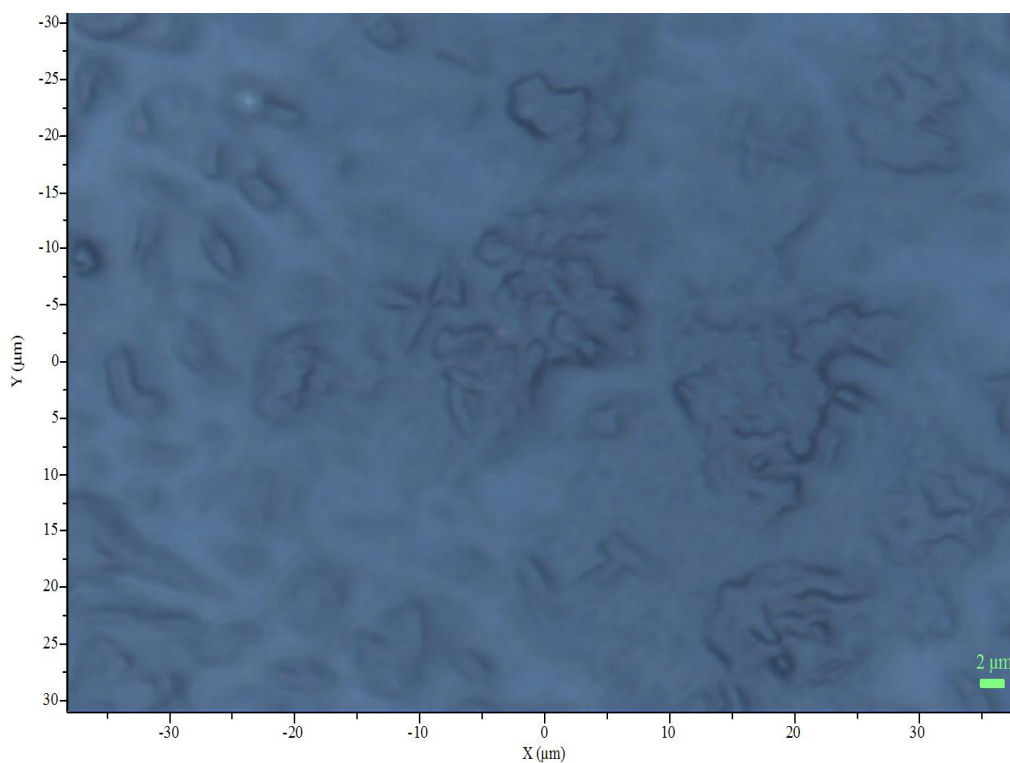


Fig. 18 Imagen obtenida del microscopio óptico de la Serie PT-1B, depósito generado (100 X).

Sin embargo en contraste con los resultados obtenidos al usar las metodologías con azufre la superficie presenta aglomerados a pesar de esto la distribución de estos es aleatoria, lo que indica una distribución no tan mala del compuesto formado.

4.4.1 Caracterización por espectroscopia Uv/Vis. (Determinación de la banda prohibida del material).

El valor de la banda prohibida del material obtenido empleando tiourea es alto comparado con los obtenidos empleando azufre elemental como precursor. Lo anterior es asociado a la presencia de gran cantidad de compuestos binarios, los cuales fueron detectados en el espectro Raman. Sin embargo, no es tan malo el valor si se compara con el de otros semiconductores como el SnO_2 (3.32-4.11 eV)³⁰. Por lo que es conveniente seguir experimentando hasta mejorar las propiedades del material deseado. La estimación del valor de la banda prohibida del material se observa en la Fig. 19

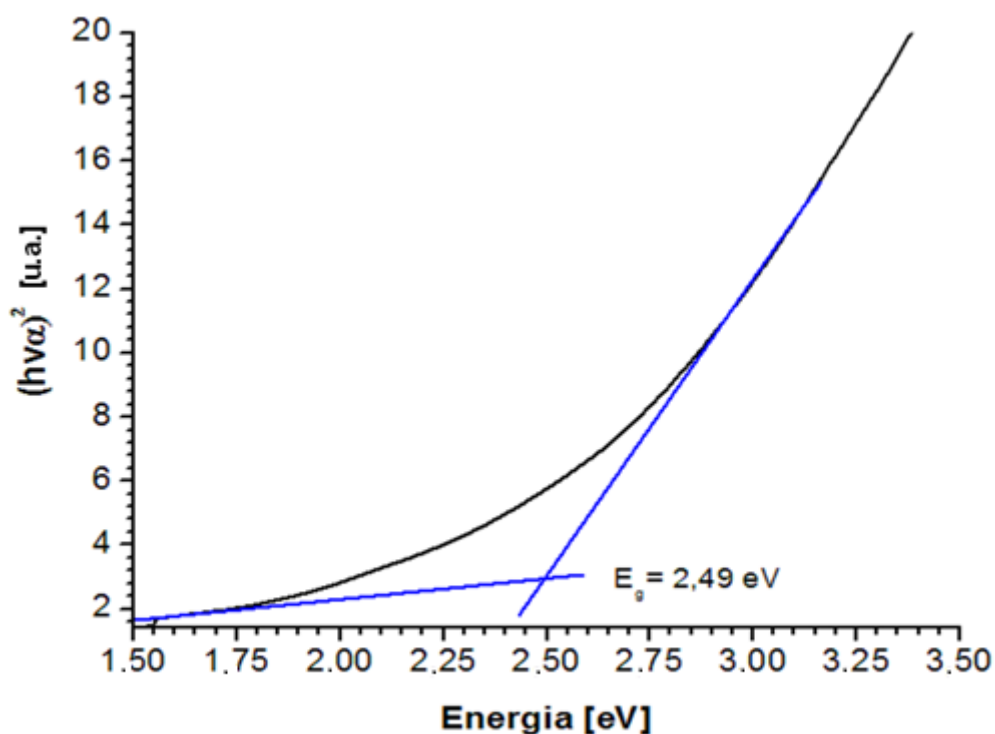


Fig. 19 Serie PT-1B estimación de la banda prohibida (E_g) a partir de datos de transmitancia.

4.4.2 Análisis por Espectroscopia Raman.

Mediante un análisis detallado empleando espectroscopia Raman, se logró determinar que la muestra sintetizada por la metodología IV tiene presencia de compuestos binarios y ternarios, ya que los desplazamientos a 175, 220 y 273 cm^{-1} indican la formación de SnS ^{24,26, 31-32}. Por otro lado se observa la presencia de compuestos ternarios al analizar las señales a 370 y 382 cm^{-1} , sin embargo éstas son asociadas a tanto a la presencia de los compuestos Cu_2SnS_3 , Cu_3SnS_4 ²⁵ y a la interacción del azufre con el sustrato¹⁹. Al analizar la intensidad de cada señal, observamos que la formación de compuestos ternarios es menor en comparación con la de sulfuro de estaño, ya que las señales de éste son más intensas y el depósito generado es examinado en varias zonas de las cuales se obtienen resultados similares.

En promedio se estima que existe un aproximado de 69.66 % de SnS y solo un 16.26 % de los compuestos deseados, el restante (14.04 %) es asociado a la formación de compuestos tipo Cu_{2-x}S ²¹⁻²⁴ los cuales presentan señales típicas en un rango de 400 a 500 cm^{-1} . Todas estas señales se observan en el espectro que se presenta en la Fig. 20.

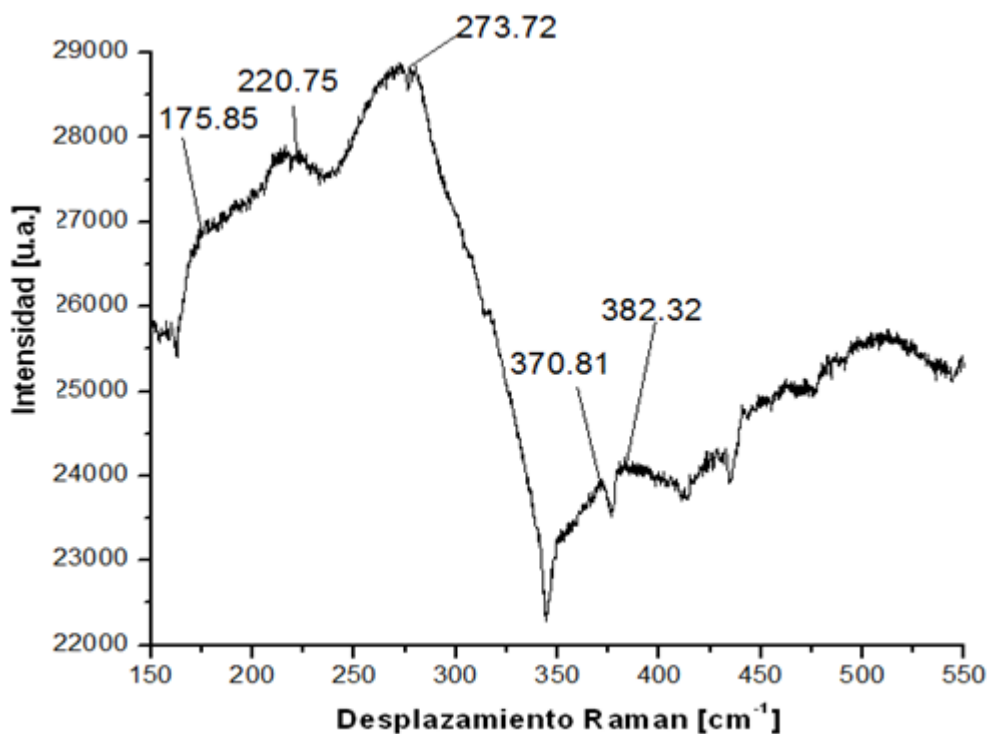


Fig. 20 Espectro Raman (Serie PT-1B).

La formación de compuestos binarios es asociada en gran parte a que la tiourea posee una temperatura de fusión de 182 °C, por lo que la temperatura suministrada durante el tratamiento térmico no es suficiente para que reaccione de manera adecuada y formen compuestos ternarios. Sin embargo se observa la obtención de picos más definidos que los obtenidos por la metodología I.

4.4.3 Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FT-IR.

Los resultados obtenidos por espectroscopia Raman son complementados por espectroscopia infrarroja. El espectro obtenido se presenta en la Fig. 21 en el cual se observa la presencia de las siguientes bandas²⁸: ν (N-H_{st}), 3367 cm⁻¹; ν (M=S_{st}), 2723 cm⁻¹; ν (M=S=Y_{st}), 2489 cm⁻¹; ν (C=O_{st}), 1795 cm⁻¹.

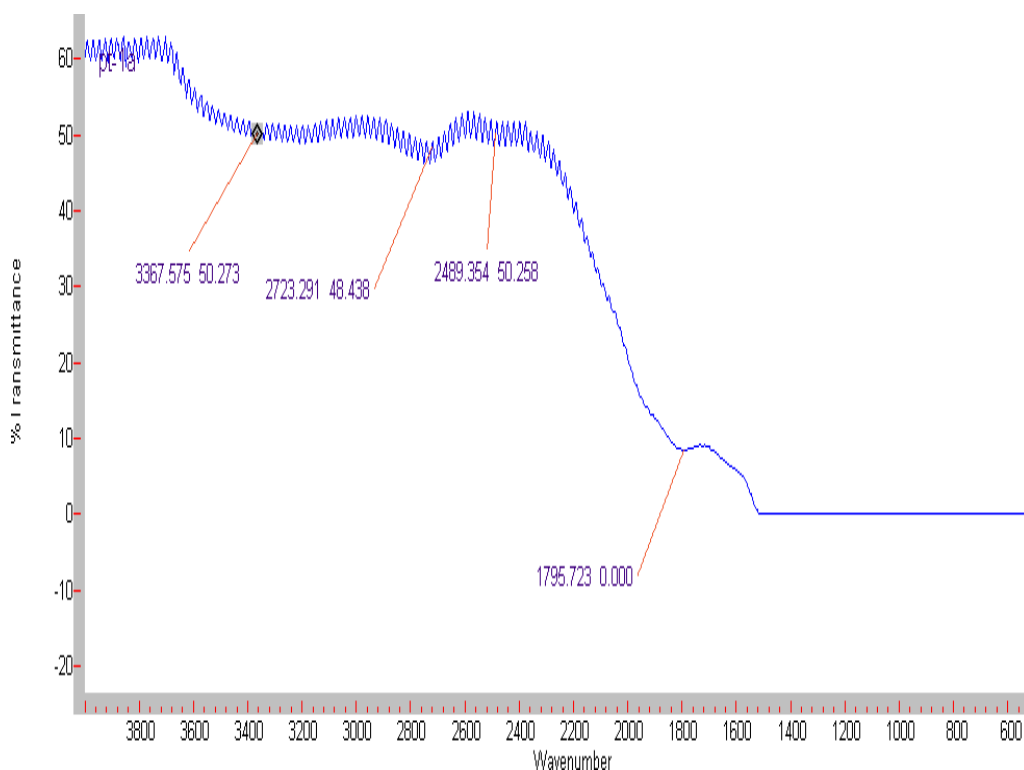


Fig. 21 Espectro FT-IR de la serie PT-1B.

Como se observa las bandas presentes en el espectro FT-IR, corroboran lo determinado por espectrofotometría Raman, ya que se obtienen bandas de tensión asociadas a enlaces metal-azufre y también una banda no muy definida a 2489 cm^{-1} , esto indica la presencia de algún tipo de compuesto ternario, apesar de que estas mediciones por espectroscopia infrarroja respaldan los resultados obtenidos por mediciones por espectroscopia Raman. Con esta técnica es difícil deducir que compuesto ternario se obtuvo si el Cu_2SnS_3 o del Cu_3SnS_4 ²⁵.

4.10 Modificaciones a la metodología de síntesis IV.

En este apartado presentan los resultados obtenidos al modificar las condiciones de síntesis en la metodología IV, entre los cambios realizados se encuentran los siguientes:

- La temperatura de síntesis
- La temperatura de tratamiento térmico
- El tiempo de tratamiento térmico
- Cantidad de precursor de azufre.

Para la variación de estos parámetros se tomó como referencia una temperatura de tratamiento térmico a 270 °C y un tiempo de una hora para este proceso.

En esta sección se agrupan las muestras de tal manera que tengan parámetros de síntesis comunes, no importando el substrato en el que fueron depositadas o el orden de síntesis.

4.10.1 Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu_2SnS_3 .

En la Tabla 30.0 se muestran las condiciones de síntesis de las primeras muestras a analizar.

Tabla 30.0 Parámetros modificados en la síntesis del Cu_2SnS_3

Clave	Ciclos de inmersión	T° / °C (tratamiento térmico)	Tiempo de tratamiento térmico (h)	T° / °C de síntesis	Cambio en los precursores	Sustrato usado
PT-1C	3	200	72	18		Vidrio
PT-2A	3	350	1.5	18	X 3.5 de tiourea	Vidrio

Como se aprecia en estas muestras los cambios son en el tiempo de tratamiento térmico y la cantidad de tiourea usada.

4.10.2 Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3 .

Las muestras sintetizadas pertenecientes a las series PT-2A y PT-1C, son analizadas por microscopía óptica con el objetivo de determinar la morfología de los depósitos generados. En la Fig. 91 y 92 se presentan las imágenes tomadas de la superficie de las películas generadas.

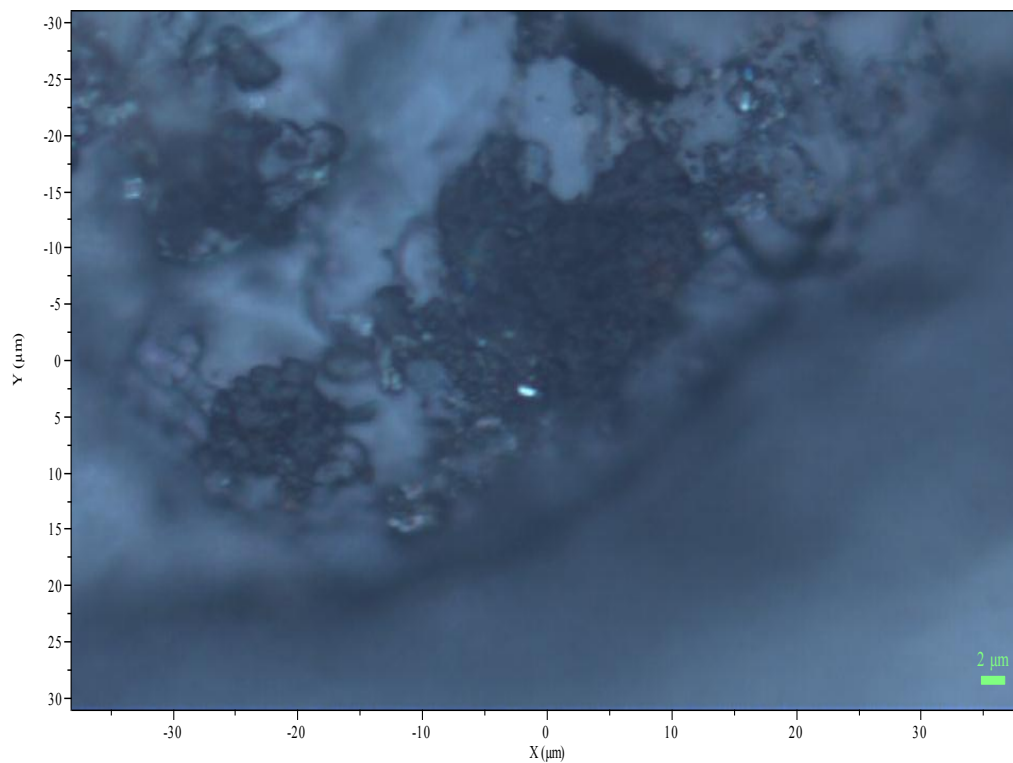


Fig. 91 Imagen obtenida del microscopio óptico de la muestra de la serie PT-2A (aumento 100X.)

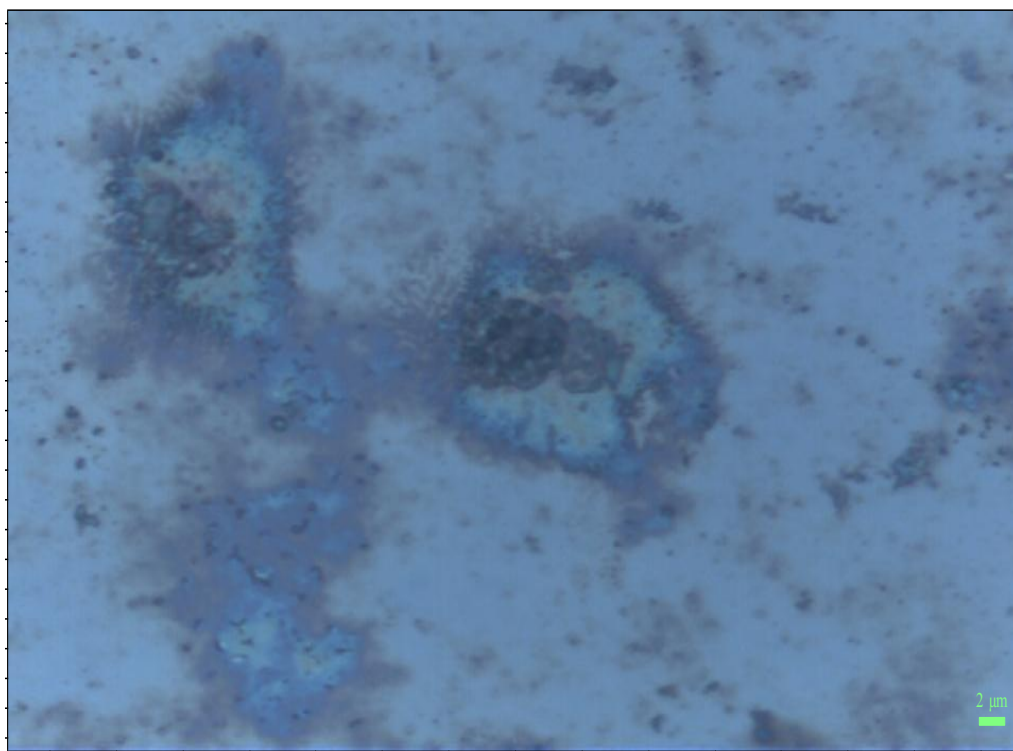


Fig. 92 Imagen obtenida del microscopio óptico de la muestra de la serie PT-1C (aumento 100X).

Se aprecia que la muestra con menos cantidad de azufre (muestra de la serie TP-1C) presenta menos aglomerados, ya que la superficie se nota más lisa. Sin embargo el depósito no se observa que sea homogéneo ya que presenta zonas traslucidas.

4.10.3 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.

Para caracterizar de manera más adecuada las muestras obtenidas, se realizaron mediciones de transmitancia, acto seguido los tratados matemáticamente para determinar el valor de la banda prohibida del material. Los gráficos correspondientes a las muestras de las series PT-2A y PT-1C y resultantes de este proceso se presentan en las Fig. 93 y 94 respectivamente.

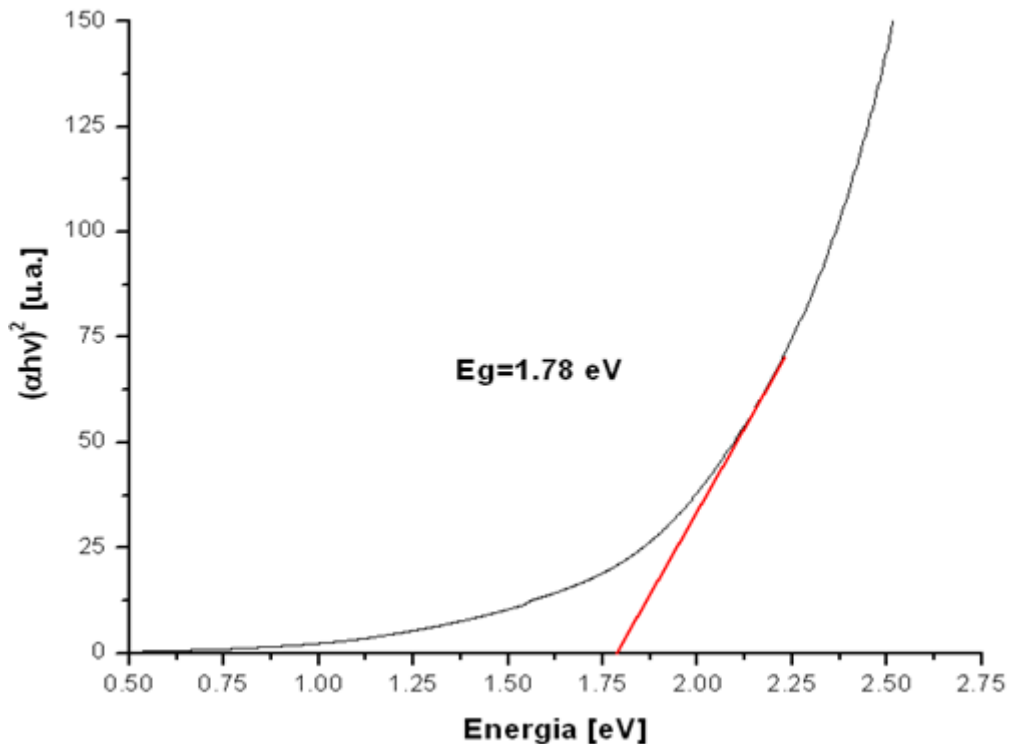


Fig. 93 Estimación de la banda prohibida para una muestra de la serie PT-2^a a partir de datos de transmitancia.

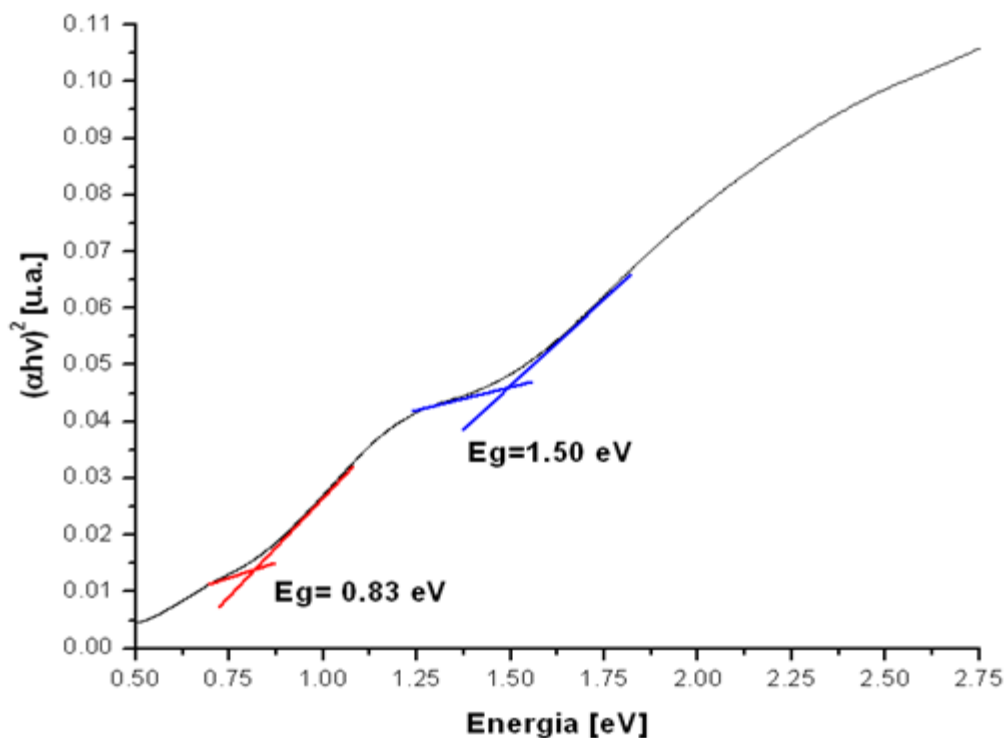


Fig. 94 Estimación de la banda prohibida para una muestra de la serie PT-1C a partir de datos de transmitancia.

Como se visualiza en los gráficos cuando se realiza la síntesis aumentando la cantidad de tiourea y cuando el tratamiento térmico es a temperatura elevada, el valor de E_g es bueno (1.78 eV cercano al óptimo que es de 1.5 eV) y la curva no presenta muchos cambios de pendiente. Por el contrario si la muestra es tratada a temperaturas no tan altas (200 °C) y por un tiempo largo, se obtienen varios valores de la banda prohibida indicando que seguramente se han obtenido varios compuestos, como en el caso de la muestra de la serie PT-1C. Esto es de esperarse ya que la tiourea posee un punto de fusión de 182 °C por lo que a 200 °C los precursores no alcanzan la energía necesaria para formar el compuesto ternario.

4.10.4 Caracterización por espectroscopia Raman.

Para confirmar la formación del compuesto de interés se realizaron análisis empleando espectroscopia Raman, en los espectros de las Fig. 95 y 96 se presentan los resultados obtenidos para las muestras de las series PT-2A y PT-1C respectivamente.

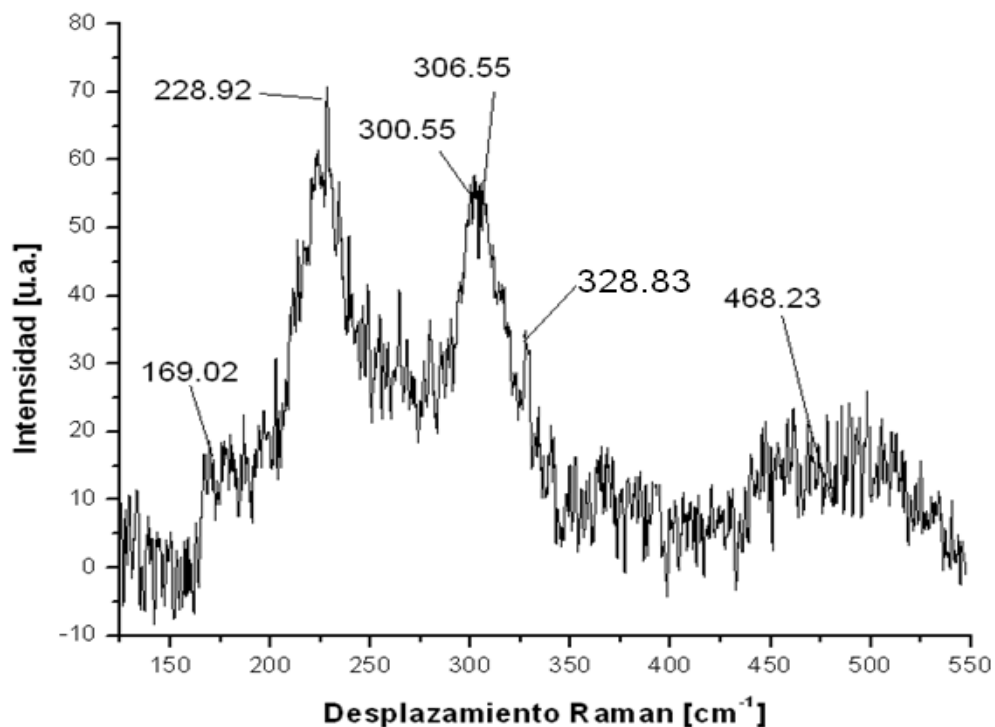


Fig. 95 Espectro Raman (Serie PT-2A).

Como se aprecia en la muestra de la serie PT-2A tiene señales que se asocian a los compuestos binarios (desplazamientos a frecuencias de 169, 228 y 300 cm^{-1} que pueden ser asociadas a el compuesto SnS)²²⁻²⁶ y al compuesto ternario Cu_2SnS_3 (frecuencias a 306)⁴ ambas señales son definidas, por último la señal a 468 cm^{-1} es asociada a la movilidad del cobre en la muestra.

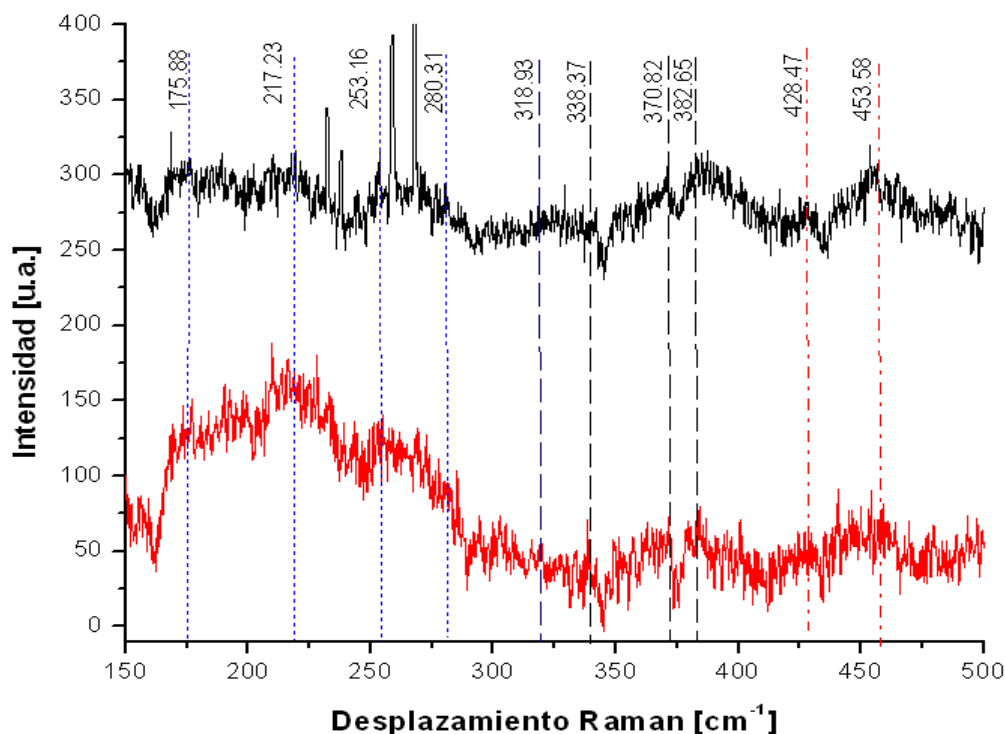


Fig. 96 Espectro Raman (Serie PT-1C).

De la muestra PT-1C, se examinaron dos zonas, como se observa en la Fig.86 los espectros son muy similares y contrario a lo que se observa en la muestra de la serie PT-2A las señales no son muy definidas. Como ya se ha visto antes las señales a frecuencias de 175, 217, 253 y 280 cm^{-1} son asociadas a la formación del SnS y SnS₂ para la última señal^{22, 26}. Por otro lado las señales señaladas en línea con guiones presentes a 318, 338, 370 y 382 cm^{-1} indican la formación del Cu₂SnS₃, por ultimo las líneas rojas con guiones y puntos son asociadas a la movilidad del cobre en la muestra^{1, 23, 37-38, 44}.

Mediante estos resultados se puede establecer que la tiourea hasta este momento no da muy buenos resultados ya que existen varios compuestos binarios depositados.

4.11 Descripción de los cambios realizados en la síntesis del Cu₂SnS₃.

Por último se realizó una síntesis empleando tiourea como agente precursor de azufre bajo las condiciones de síntesis empleadas en la serie Si/S (en la cual se emplea azufre) y que habían dado buenos resultados. En la Tabla 31.0 se muestran las condiciones de síntesis empleadas.

Tabla 31.0 Parámetros modificados en la síntesis del Cu_2SnS_3 .

Clave	Ciclos de inmersión	T° / °C (tratamiento térmico)	Tiempo de tratamiento térmico (h)	T° / °C de síntesis	T° / °C (segundo tratamiento térmico)	Sustrato usado
MT-1	3	270	1	18	500	Silicio

Como puede apreciar el tratamiento térmico fue dividido en dos etapas de una hora cada una.

4.11.1 Análisis de la uniformidad de las películas de Cu_2SnS_3 .

Para comenzar el análisis la muestra fue examinada empleando microscopía óptica, una fotografía de la superficie del depósito se presenta en la Fig. 97, en ésta se observa que la superficie está completamente cubierta por el compuesto sintetizado y la película generada es homogénea.

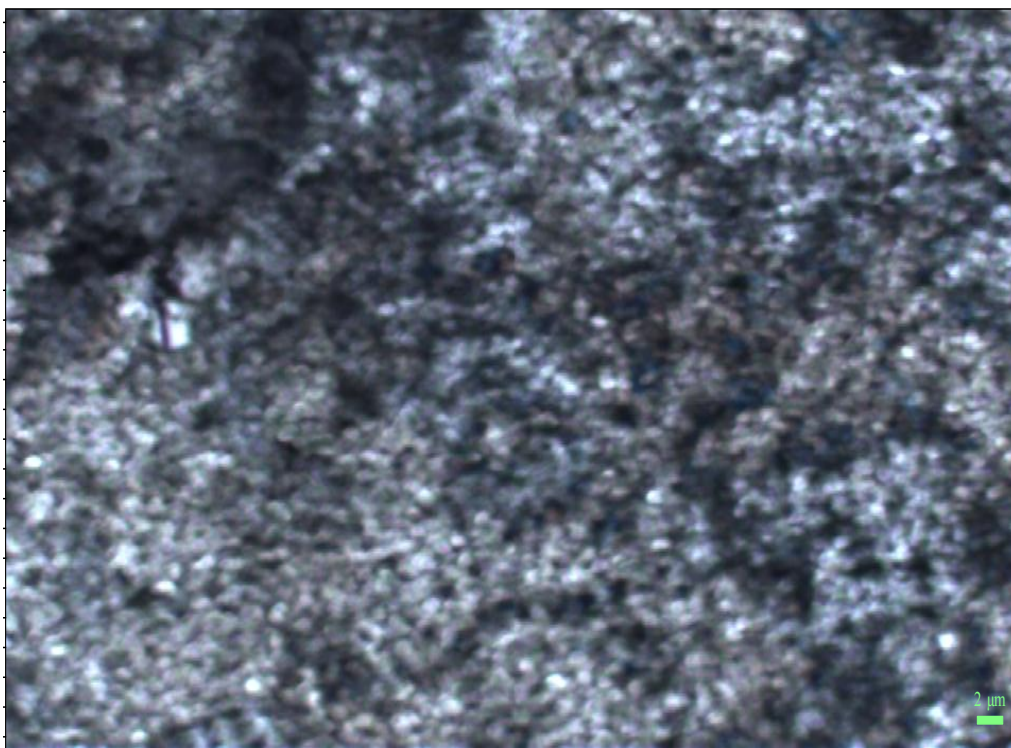


Fig. 97 Imagen obtenida del microscopio óptico de la superficie de una muestra de la serie (MT-1).

4.11.2 Caracterización por espectroscopia Uv-Vis.

Debido a la uniformidad de la película generada, se procedió a estimar el valor de la banda prohibida del material sintetizado, lo anterior es posible al realizar mediciones de reflectancia difusa y graficando contra la energía del fotón incidente. El gráfico resultante se presenta en la Fig. 98

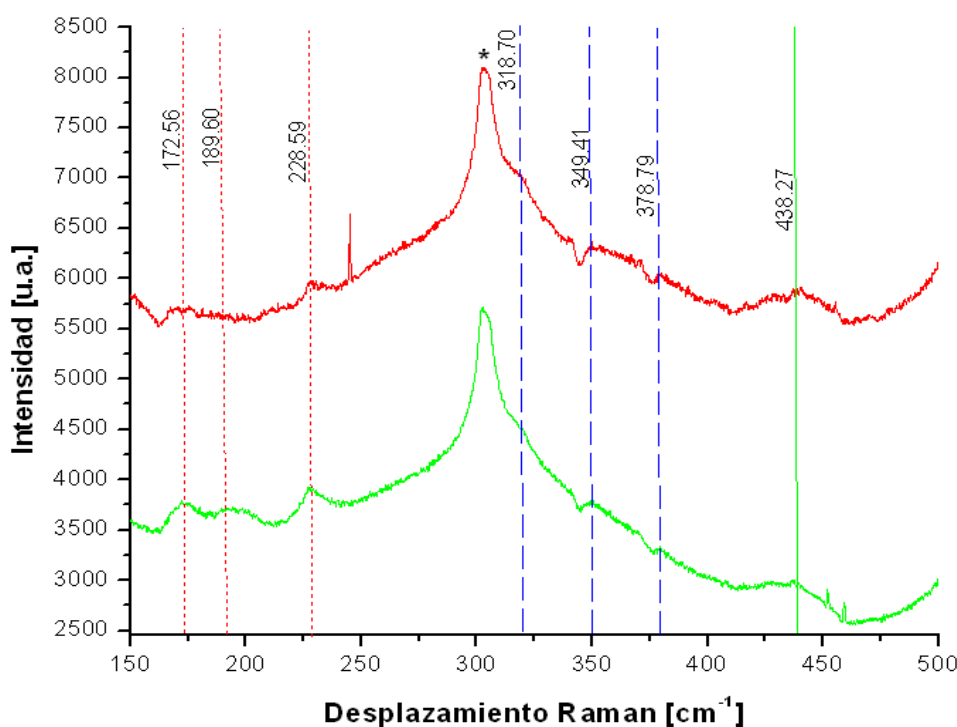


Fig. 98 Espectro Raman (Serie MC-1). La señal con * es asociada al sustrato de silicio.

Como se observa se analizaron dos zonas de la muestra sintetizada y parecen tener los mismos componentes ya que en las líneas rojas y punteadas se observan señales de compuestos binarios, mientras que en las líneas azules se pudo apreciar las señales del compuesto CTS, por último en la línea verde y continua se aprecia la señal de la presencia de cobre en el compuesto. Debido a los resultados obtenidos, mediante esta técnica (empleando tiourea) no es conveniente sintetizar el CTS de interés, al menos no bajo las condiciones de síntesis probadas, por lo que hay que seguir probando.