

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO
SOBRE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y
FOTOELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnS₂
CREADAS POR BAÑO QUÍMICO”**

TESIS DE MAESTRÍA

**Que para obtener el grado de
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Presenta:

ABDÓN ALEJANDRO CASTELLANOS POSADAS

Asesores:

DRA. MARÍA ELENA HERNÁNDEZ TORRES

DR. JUSTO MIGUEL GRACIA Y JIMÉNEZ

Puebla, Pue. Abril de 2015

BUAP



**MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del Estudiante: ING. QUIM. ABDÓN ALEJANDRO CASTELLANOS
POSADAS

Matrícula: 212470791

Nombre del Asesor: DRA. MARÍA ELENA HERNÁNDEZ TORRES

Nombre del Coasesor: DR. JUSTO MIGUEL GRACIA Y JIMÉNEZ

Título de la Tesis:

ESTUDIO DEL EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO SOBRE LAS
PROPIEDADES ELÉCTRICAS Y FOTOELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE
SnS₂ CREADAS POR BAÑO QUÍMICO

Por medio de la presente, los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de esta tesis de maestría, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con su impresión definitiva y que el estudiante presente su defensa y examen de grado en horario y lugar que se indica más abajo.**

Presidente: Dr. Heriberto Hernández Cocolletzi

Firma: 

Secretario: Dr. Manuel Sánchez Cantú

Firma: 

Vocal (1) Dr. Nicolás Rutilo Silva González

Firma: 

Vocal (2): Dra. María Elena Hernández Torres

Firma: 

FECHA DE EXAMEN: 24 de abril de 2015

HORA: 11 hrs.

DÍA DE LA SEMANA: Viernes

LUGAR: Facultad de Ingeniería Química

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	4
CONCEPTOS GENERALES.....	4
1.1 Semiconductores	4
1.2 Disulfuro de estaño	7
1.3 Celdas solares	8
1.4 Depósito por Baño Químico	11
1.5 Técnicas de caracterización.....	13
1.5.1 Absorción óptica	14
1.5.2 Espectroscopía Raman.....	16
1.5.3. Corriente en oscuro y fotosensibilidad.....	17
1.5.4 Microscopía electrónica	19
1.5.4.1 Microscopía electrónica de barrido.....	21
1.5.4.2 Espectroscopía de energía dispersada de rayos-X.....	21
CAPÍTULO II	23
CRECIMIENTO Y TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS PELÍCULAS	23
2.1 Limpieza de sustratos	23
2.2 Crecimiento de películas.....	24
2.3 Tratamiento térmico	27
CAPITULO III	29
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	29
3.1. Introducción.....	29
3.2. Microscopía electrónica de barrido	29
3.3. Espectroscopia de energía dispersada de Rayos-X	33
3.4. Absorción óptica.....	37
3.5. Espectroscopía Raman	44
3.6. Corriente en oscuro y fotocorriente	52
CONCLUSIONES.....	57
BIBLIOGRAFÍA	58

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la principal fuente de generación de energía eléctrica es la quema de combustibles fósiles lo cual trae consigo una serie de problemas ambientales entre los que destaca la producción de gases de efecto invernadero [1]. Por este motivo surge la necesidad de buscar nuevas formas de producir esta energía, las cuales no dañen al ambiente, para satisfacer las necesidades energéticas que demanda una sociedad que aumenta día con día.

Una de las alternativas que se encuentra actualmente en desarrollo es la utilización de celdas fotovoltaicas comúnmente denominadas “celdas solares”, las cuales captan la energía proveniente del sol y la convierten en energía eléctrica. Las celdas fotovoltaicas se clasifican por generaciones. Las de primera generación se introdujeron comercialmente a principios de los años 1980's, construidas a partir de obleas de silicio, las cuales aún son la fuente principal de obtención de este tipo de energía. No obstante, el silicio no absorbe la luz con mucha eficiencia; una manera de aumentarla es disminuyendo su espesor pero el grosor de las obleas no se puede reducir más allá de cierto valor (0.4 a 0.5 mm); además son frágiles, por lo que se complica el proceso de producción desde la fabricación hasta la instalación final del panel solar. Por lo anterior, las tecnologías de la primera generación no han permitido avances significativos [2].

Los materiales de la segunda generación han sido desarrollados para incrementar las necesidades de suministro de energía y reducir la complejidad y costos de producción. Los materiales con más éxito en la segunda generación han sido las películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) depositadas sobre telurio de cadmio (CdTe) o bien las de CuInGaSe (CIGS), las cuales se depositan sobre un sustrato tal como el vidrio, la cerámica o inclusive el plástico, debido a que una de las características más significativas de las celdas de segunda generación es la reducción del grosor de la película (menor que 0.3 mm), con la ventaja que permite fabricar celdas solares flexibles [3, 4].

Entre los científicos y fabricantes existe una tendencia hacia las tecnologías de la segunda generación, pero la implementación y comercialización ha sido difícil. Entre otras razones porque a pesar de la gran conversión (15.8 %) [3] que se obtiene con el CdS/CdTe y el CdS/CIGS, la Asociación Europea de la Industria Fotovoltaica y el Consejo Europeo de Energías Renovables pretenden excluir al Cd de los dispositivos opto eléctricos entre los que se encuentran las celdas fotovoltaicas, en cumplimiento de la disposición de la restricción de sustancias peligrosas (RoHS, Restriction of Hazardous Substances) [4, 5]. Esto como resultado de que en la fabricación de las películas de CdS se generan residuos (2000 a 4000 ppm) [6] que contienen al Cd^{2+} el cual puede reaccionar con la luz y generar cadmio en estado atómico (Cd). El cadmio es un metal pesado, poco común y muy tóxico, con toxicidad similar a la del mercurio. La exposición al cadmio (100 ppm) puede causar cáncer de pulmón, próstata, riñones y vejiga, lesión pulmonar, enfisema, bronquitis, fragilidad de los huesos, edema pulmonar, dificultad respiratoria, anemia, rinitis y lesiones renales [7]. No obstante en Abril de 2010, y para fomentar las energías renovables, el Parlamento Europeo aprobó una exención a la prohibición de uso del cadmio a favor de la industria de las energías renovables. Sin embargo, es evidente e imperativa la búsqueda de alternativas de semiconductores que puedan sustituir a los compuestos de cadmio, tales como el CdTe, CdS, CdSe [8], con eficiencias lo más cercanas o mejores a las obtenidas usando tales materiales, las cuales son de 13.4% para el caso de CdS [9], 16.5% para CdTe [10].

Por otro lado, el SnS_2 es un semiconductor que puede cristalizar en fase hexagonal u ortorrómbica [11] dependiendo de las condiciones de síntesis. Los cristales de SnS_2 son altamente fotosensibles, lo anterior es de suma importancia ya que la fotosensibilidad se presenta en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético y, por tanto, se puede utilizar como ventana óptica. Este compuesto ha mostrado eficiencias de conversión de radiación solar a eléctrica importantes. El SnS_2 es de bajo costo, no tóxico y abundante en la naturaleza, tiene una banda prohibida (E_g) de 2.35 eV [11, 12], característica que lo hace importante para la posible sustitución del CdS, ya que es 6 meV menor

que la E_g del CdS. Esto es, si el CdS crecido por baño químico sobre el CdTe o el CIGS funciona eficientemente en celdas solares, entonces como su banda de energía prohibida es cercana a la del SnS_2 se espera que éste tenga propiedades equivalentes a las del calcogenuro de cadmio.

Por otro lado, cuando se propone reemplazar a un semiconductor en algún proceso, es necesario determinar si las propiedades del material que se usará para el reemplazo son las adecuadas. Es decir, si las propiedades activas en el proceso del nuevo semiconductor son similares a las del material que se reemplazará. Por tal motivo, en este trabajo se propuso crecer películas delgadas de SnS_2 por baño químico y estudiar sus propiedades ópticas, estructurales, eléctricas y fotoeléctricas con y sin tratamiento térmico, este parámetro experimental se variará con la finalidad de mejorar las propiedades de transporte y así la fotocorriente.

Este trabajo de tesis se presenta en el siguiente orden:

En el capítulo I se describen las propiedades y conceptos generales del SnS_2 , método de crecimiento y técnicas de caracterización.

En el capítulo II se hace la descripción del crecimiento del material por el método de baño químico, así como de los dispositivos experimentales que se utilizaron para la caracterización. Además, se presentan los resultados obtenidos en función del tratamiento térmico y de las condiciones de crecimiento, es decir, los resultados de microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersada de Rayos X, espectroscopía Raman, corriente en oscuro, fotocorriente, resistividad y sensibilidad de las películas.

El capítulo III describe el análisis y discusión de los resultados obtenidos. Finalmente, se presentan las conclusiones y la bibliografía.

CAPÍTULO I

CONCEPTOS GENERALES

1.1 Semiconductores

Los semiconductores están formados por elementos o compuestos que no son aislantes eléctricos, pero que tampoco presentan el grado extremadamente alto de conductividad que caracteriza a los metales. Éstos tienen una resistividad comprendida entre 10^{-4} y 10^{10} ohms-cm [13]. Al clasificar a los materiales por la magnitud de su resistividad es difícil distinguir a los semiconductores de los metales; sin embargo, al obtener las relaciones entre la temperatura y la resistividad esta diferencia se hace evidente. Ya que con el aumento de la temperatura la resistividad de algunos metales es proporcional a la temperatura, es decir, la conductividad de un metal a una temperatura T_1 es mayor que su conductividad a una temperatura T_2 ($T_2 > T_1$), mientras que en los semiconductores esta relación es distinta. En los semiconductores la conductividad disminuye al disminuir la temperatura y cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto, en determinadas condiciones los semiconductores se comportan como aislantes [14]. A medida que aumenta la temperatura dentro de unos cuantos kT (k constante de Boltzmann) se propicia la generación de más portadores de carga haciendo que el valor de la resistividad disminuya.

Otra forma de diferenciar a cada uno de los sólidos es clasificarlos en base a la distribución de las bandas de energía que poseen. En la formación de estas bandas se toma en cuenta que en los átomos libres los electrones solo pueden ocupar ciertos niveles de energía obedeciendo al principio de exclusión de Pauli, el cual establece que en cualquier átomo dos electrones no pueden ocupar el mismo estado simultáneamente, es decir, no pueden tener los mismos números cuánticos. Entonces, dos electrones en cada orbital se pueden diferenciar por tener al menos espín opuesto. Por lo tanto, si se tiene un gran número de átomos

de la misma especie unidos (del orden del número de Avogrado), en cumplimiento del principio de exclusión, ocurrirá un reacomodo de estados que generarán las bandas correspondientes (Figura 1.1a). Lo mismo sucede para todos los niveles atómicos y de la misma manera en que los niveles están separados, en los sólidos las bandas pueden estar separadas.

Para un metal la última banda no queda completamente llena y como consecuencia los electrones pueden moverse libremente por toda la estructura del sólido. En los aislantes el número de electrones dentro de un cristal es el necesario para llenar completamente los estados de energía denominados en conjunto como banda de valencia, sobre esta existe una serie de estados energéticos totalmente vacíos denominados banda de conducción. Entre la banda de valencia y de conducción se encuentra una región de energía que es tan grande que es prácticamente imposible excitar térmicamente a los electrones para que puedan transitar de una banda a otra. En cambio, si la diferencia energética entre estas dos bandas es relativamente pequeña [15], existirá una elevada probabilidad de que un electrón transite de la banda de valencia a la banda de conducción siendo excitado térmicamente, entonces se dice que se trata de un semiconductor [12].

Para crear portadores de carga en un semiconductor se le debe suministrar alguna forma de energía (térmica o luminosa), cuando un haz de luz incide en el semiconductor, si la energía recibida es mayor que la energía de banda prohibida, se excita un electrón de la banda de valencia y puede transitar a la banda de conducción, generándose simultáneamente un hueco en la primera banda (Figura 1.1b). Una vez que el electrón libera la energía que había absorbido para transitar a la banda de conducción regresa a su estado inicial en la banda de valencia ocupando nuevamente el hueco que había dejado dando paso a la recombinación (Figura 1.1c).

Un semiconductor en el que a causa de algún mecanismo de excitación se generan igual cantidad de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia se llama intrínseco. Por otro lado, si la concentración de

electrones es mayor que la de huecos, entonces se dice que el semiconductor está dopado y es tipo n, si ocurre lo contrario éste será tipo p. Como se muestra en la figura 1.2 el dopamiento del cristal de silicio se logra impurificando con átomos de distintos elementos a los del compuesto inicial, los cuales deben tener al menos un electrón de valencia de más con respecto al átomo que van a reemplazar como el caso del Antimonio que tiene 5 para generar un dopamiento tipo n o un electrón menos como en el caso del Boro con 4 para el dopamiento tipo p.

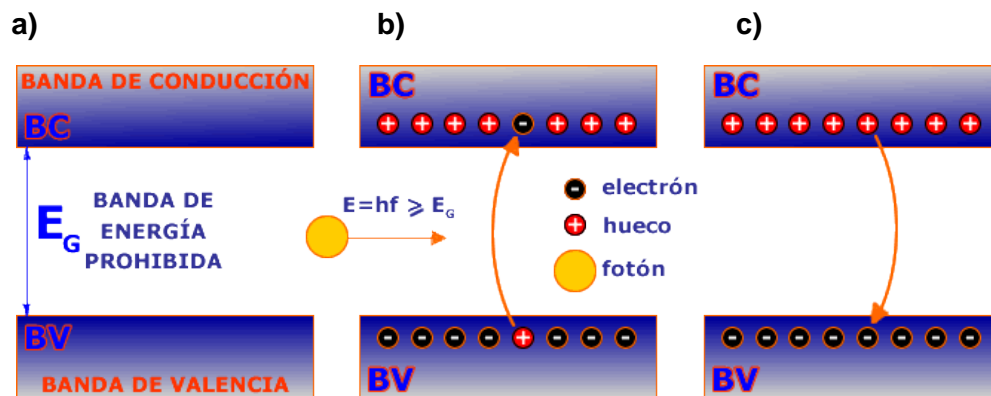


Figura 1.1 Bandas de energía, generación de portadores de carga y recombinación en un semiconductor.

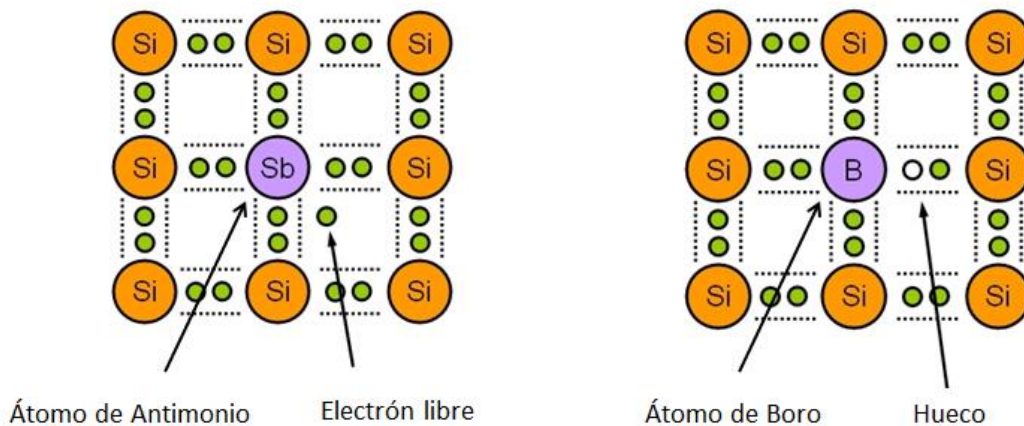


Figura 1.2. Tipos de impurezas en un semiconductor, el átomo de Boro es aceptor (tipo p) y el Antimonio es donador (tipo n).

1.2 Disulfuro de estaño

En los últimos años se han realizado estudios profundos sobre las propiedades eléctricas, ópticas, fotoeléctricas y de estructura cristalina de los compuestos pertenecientes al tipo MX_2 donde M es un metal y X es un calcógeno perteneciente al grupo VIA (S, Se, Te), uno de los compuestos pertenecientes a este tipo es el disulfuro de estaño (SnS_2) [16].

La estructura de este compuesto es muy similar a la del CdI₂, que se compone por capas de átomos de estaño entre dos capas de azufre formando una especie de sándwich, los átomos de S forman densas capas hexagonales mientras que los átomos Sn están dispuestos en capas con la misma estructura hexagonal para dar una secuencia de apilamiento S-Sn-S, S-Sn-S. Cada átomo de Sn está rodeado por tres átomos de S de cada capa formando un octaedro siendo ésta la celda base unida fuertemente por un enlace iónico pero débilmente acoplado a otra celda mediante las fuerzas de Van Der Waals. Si existen perturbaciones de las estructuras más simples del cristal, que se asocian con rotaciones regulares de las capas moleculares, lleva a la formación de diferentes politipos del material [17].

El SnS_2 es un semiconductor que tiene transición de banda directa (el borde de la banda de valencia coincide con el borde de la banda de conducción) y puede llevar a la formación de semiconductores tipo **n** o **p** en caso de que se haga un dopamiento.

Existe una gran variedad de métodos para crecer SnS_2 , entre las que podemos mencionar a la síntesis hidro-termal [18], absorción y reacción en capas iónicas sucesivas (SILAR, por sus siglas en inglés) [19], depósito químico en fase vapor (CVD) [20], rocío pirolítico [20, 21] y baño químico, entre otras. Así mismo se han utilizado diversos precursores para la obtención de los iones que formaran al material entre los que se encuentran cloruro de estaño IV ($SnCl_4$) [22], lingotes de Sn [23] o cloruro de estaño II ($SnCl_2$) [18] para el caso de los iones de Sn y sulfuro de hidrogeno (H_2S) [22], tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) [23], tiourea

[SC(NH₂)₂] [20], sulfuro de sodio (Na₂S) [18] y disulfuro de carbono (CS₂) [24] en el caso del S.

Debido a que el SnS₂ tiene una banda prohibida (2.35 eV) propiedad que lo hace interesante para reemplazar al CdS (2.42 eV) en diversos dispositivos optoelectrónicos [23, 25]. El SnS₂ es un semiconductor que puede cristalizar en fase hexagonal u ortorrómbica (Figura 1.3) [26] dependiendo de las condiciones de síntesis.

Los cristales de SnS₂ son altamente fotosensibles, lo anterior es de suma importancia ya que la fotosensibilidad se presenta en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético y, por tanto, se puede utilizar como ventana óptica para la absorción de luz solar en dicha región. Este compuesto ha mostrado eficiencias de conversión de radiación solar a eléctrica cercanas al 25 % [27]. El SnS₂ es de bajo costo, no es un material tóxico y sus precursores (S y Sn) son abundantes en la naturaleza.

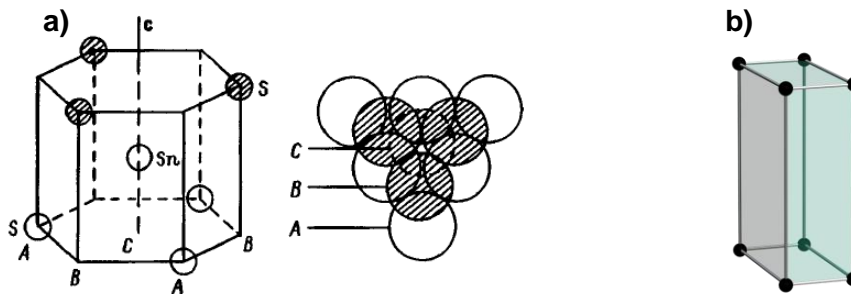


Figura 1.3. Estructura hexagonal (a) y ortorrómbica (b) del disulfuro de estaño.

1.3 Celdas solares

Para el aprovechamiento de la energía solar se emplean celdas fotoeléctricas, también llamadas fotoceldas o celdas fotovoltaicas (Figura 1.4), éstas son dispositivos optoelectrónicos que permiten transformar la energía luminosa (fotones) en eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. Las celdas solares

están compuestas de un material que presenta un efecto fotoeléctrico interno, éste es un proceso que da lugar a la formación de portadores de carga (electrón-hueco) bajo la excitación con luz de energía apropiada. En presencia de un campo eléctrico los portadores de carga son puestos en movimiento, resultando una corriente eléctrica [11].

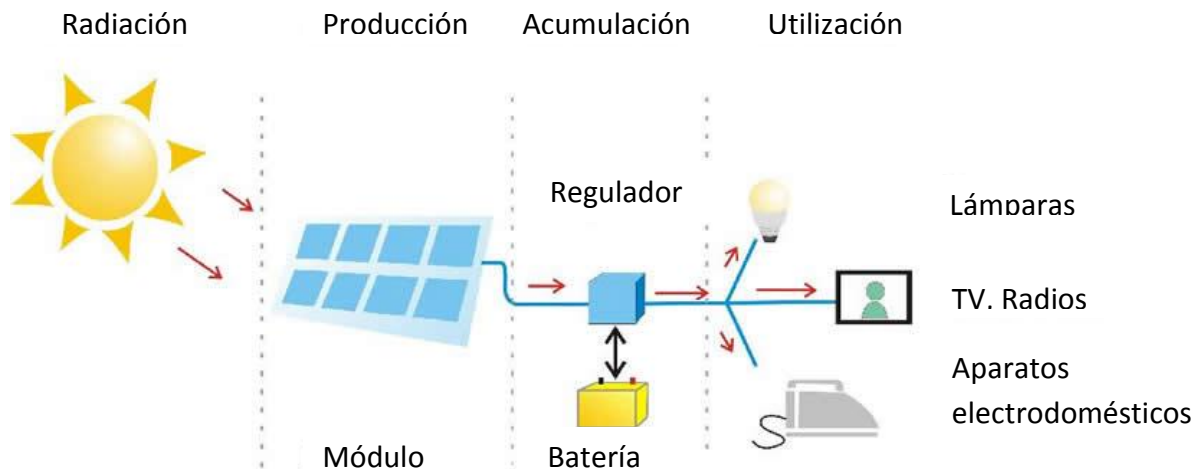


Figura 1.4. Conversión de energía solar en energía eléctrica.

Su funcionamiento se basa en la diferencia de potencial que surge en una unión *p-n*. En una celda convencional de silicio, tal unión se logra poniendo en contacto silicio cristalino de alta pureza o dopado con elementos de diferente tipo. Cuando se trata de un semiconductor intrínseco las concentraciones de electrones y huecos siempre son las mismas, ya que la excitación luminosa o térmica genera un electrón y un hueco [12], si al semiconductor se le adicionan impurezas, éstas pueden proporcionar un exceso de electrones o huecos en relación al material sin impurezas. Cuando se forma un contacto a nivel atómico entre ambos tipos de semiconductor, cierto número de los electrones en exceso migran hacia la región de huecos, formando pares electrón-hueco y dando origen a una barrera de potencial interna que impide cualquier posible migración posterior [13].

Los paneles fotovoltaicos son un conjunto de celdas conectadas entre sí las cuales deben de tener los mismos parámetros eléctricos (aunque puede haber pequeñas variaciones) para que no se generen perturbaciones que afecten la eficiencia de ésta. El panel tiene varias capas que recubren a las celdas; la estructura del panel es la siguiente:

La cubierta superior es un vidrio templado especial, resistente a los golpes y con una superficie exterior sumamente lisa para evitar que se adhiera la suciedad, la cubierta inferior que no interviene en el proceso de conversión solo tiene la función de proteger contra agentes externos, entre las dos cubiertas y envolviendo las celdas está el material encapsulante, que debe ser transparente a la radiación solar, los materiales que se utilizan son siliconas, polivinilo y mayor frecuentemente EVA (etil-vinil-acetileno) [28].

El grosor de las celdas puede variar entre los 0.25 y 0.35 mm, su geometría es generalmente cuadrada con una superficie de aproximadamente 100 cm^2 , las partes más importantes de una celda solar son las capas del semiconductor las cuales pueden estar hechas de diferentes materiales como Si monocristalino que es de las más utilizadas aunque también existen otros materiales como CdTe, CuInGaSe, GaAs, CuInSe₂.

Por otro lado la estructura típica de las celdas solares está formada por los siguientes componentes: un vidrio que contiene un óxido conductor transparente, una película que actúa como ventana óptica o reflector de la radiación IR produciendo una especie de efecto invernadero para concentrar la mayor parte de la radiación solar que incide, el semiconductor base dopado con un tipo de portador mayoritario, y un contacto metálico para transportar los electrones que viajan de la banda de valencia a la banda de conducción al ser excitados por la energía solar [29].

El funcionamiento de una celda solar es el siguiente: cuando los fotones emitidos por la luz del sol penetran en la celda y llegan a la superficie del silicio, los fotones ceden su energía a los electrones ubicados en la banda de valencia, provocando la generación de portadores de carga (electrones y huecos), y para

producir el flujo de portadores, es necesario aplicar una diferencia de potencial entre los semiconductores que forman a la celda (Figura 1.5). Esto propicia que los electrones se muevan en una dirección y los huecos en dirección contraria completando el circuito eléctrico.

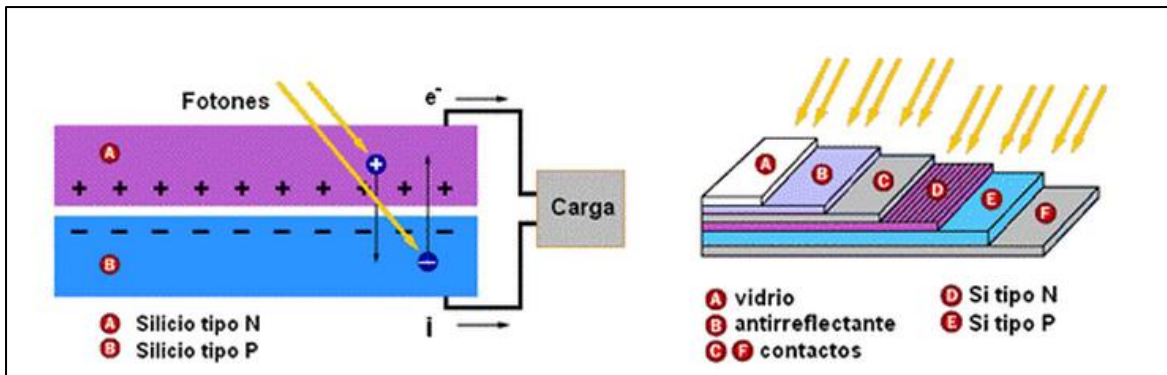


Figura 1.5. Proceso de generación de portadores y componentes de una celda solar.

1.4 Depósito por Baño Químico

El método de depósito por baño químico CBD (Chemical Bath Deposition) se basa en la precipitación controlada de un compuesto insoluble en solución acuosa o no acuosa, generalmente alcalina, por medio de la liberación lenta de iones metálicos [30]. La técnica es utilizada para obtener películas sólidas de gran área mediante inmersión de un sustrato en la solución. Para controlar la cinética de formación de la película se deben controlar los siguientes parámetros: velocidad de agitación, tiempo de depósito, pH, concentración de precursores y temperatura de reacción. Entre las ventajas de esta técnica se encuentran:

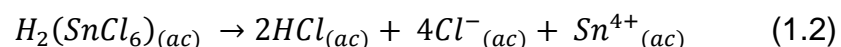
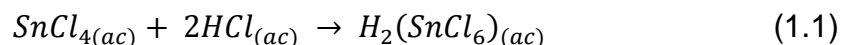
- Las temperaturas de crecimiento son mucho más bajas que las requeridas en otros métodos como la evaporación al vacío o el CVD, no superando los 100 °C lo que evita oxidación y corrosión cuando se utilizan sustratos metálicos.

- Permite el uso de sustratos de puntos bajos de fusión como el vidrio y medios de ebullición bajos como las soluciones acuosas.
- La estequiometría del compuesto es alcanzada por el producto de solubilidad, lo cual permite el control de la razón atómica de los compuestos.
- Se pueden introducir impurezas durante el crecimiento (proceso de *dopado*).
- Permite la utilización de sustratos de diversas formas y tamaños.
- El proceso es simple, reproducible a gran escala y de bajo costo ya que no requiere instrumentos sofisticados.

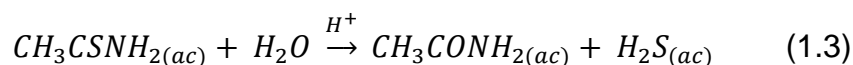
El crecimiento de películas por DBQ se lleva a cabo en una serie de etapas (reacciones) como son: la adsorción de átomos a la superficie del sustrato, seguida de la difusión superficial a lo largo del área del sustrato que este sumergida en la solución, formación de los centros de nucleación y crecimiento que se lleva a cabo ion por ion (átomo por átomo) en el cual adsorben sucesivamente iones de Sn y S para la formación de nuevas capas. Cada una de estas etapas, depende individualmente de la etapa previa y al mismo tiempo de los parámetros de depósito antes mencionados. El conjunto de todas estas etapas determina el modo de crecimiento y finalmente la morfología y las propiedades fisicoquímicas de la capa depositada [24, 31].

Para la formación del SnS₂ se consideraron los precursores cloruro de estaño IV pentahidratado (SnCl₄·5H₂O) y tioacetamida (CH₃CSNH₂), la síntesis se puede explicar mediante las siguientes reacciones:

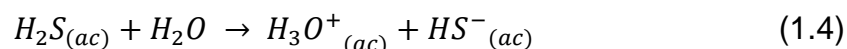
La solución de tetracloruro de estaño, agua y ácido clorhídrico origina al ácido cloroestánico que posteriormente se disocia para dar origen a los iones de estaño [32].



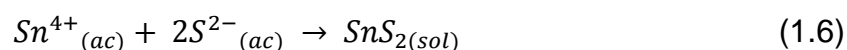
La incorporación de la tioacetamida en agua forma al ácido sulfhídrico y acetamida [33].



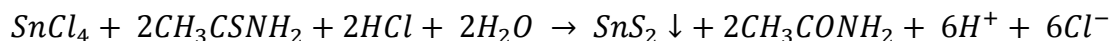
El sulfuro de hidrógeno se disocia en agua formando los iones S^{2-}



Tras obtener iones de azufre y estaño, éstos se combinan para formar el disulfuro de estaño.



La reacción general para la formación de disulfuro de estaño es la siguiente:



Ya que el crecimiento de la película sólo se produce por la reacción química en la interface entre el sustrato y la solución se pueden obtener las películas delgadas con una buena estructura y composición homogénea, sin embargo, por lo general es difícil de evitar una reacción secundaria no deseada en la mayor parte de la solución que hacen que la estructura sea aleatoria u obtener una película no estequiometrica [34].

1.5 Técnicas de caracterización

Cada vez que se implementa una técnica de crecimiento, resulta necesario caracterizar las muestras obtenidas. En este caso, las películas de SnS_2 se caracterizaron mediante técnicas no destructivas y otras destructivas ya que por su posible aplicación éstas son necesarias. Las destructivas son corriente voltaje

en oscuro y con luz, resistividad y sensibilidad, debido a que requieren de contactos metálicos sobre la muestra. Y las no destructivas son la absorción óptica, Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y la espectroscopia de Energía dispersiva de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés).

1.5.1 Absorción óptica

La importancia de la absorción óptica radica en que permite conocer el coeficiente de absorción, bandas de impurezas y la energía de banda prohibida (E_g) de los semiconductores, tanto de banda directa como de indirecta. En el proceso de absorción un fotón excita a un electrón que se encuentra en un estado de baja energía y transita a un estado de mayor energía, así en este proceso pueden ocurrir transiciones banda-banda, entre impurezas, impureza-banda, etc. La absorción se expresa en términos del coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ el cual se define como la razón relativa de la disminución en la intensidad de luz $I(h\nu)$ a lo largo del camino de propagación. Esta puede obtenerse a través de un experimento de transmisión, ya que se puede determinar por la siguiente relación:

$$\alpha(h\nu) = -\frac{1}{x} \ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right) \quad (1.7)$$

Donde $\alpha(h\nu)$ es el coeficiente de absorción, x es el grosor de la película, I_T es la intensidad del haz transmitido e I_0 es la intensidad del haz incidente.

La absorción fundamental o transición banda-banda ocurre cuando un semiconductor absorbe un cuanto de energía y los electrones de la banda de valencia adquieren una energía igual o mayor que la de la banda prohibida transitando a la banda de conducción, en este proceso por cada electrón liberado se genera un hueco. Dependiendo de la estructura de bandas de energía, la absorción fundamental da origen a dos formas de transiciones electrónicas:

directas e indirectas. Las transiciones directas se tienen cuando la estructura de bandas del semiconductor es tal que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción están localizados en el mismo punto del vector de onda \mathbf{k} de la zona de Brillouin [35], ver figura 1.6. Por otro lado, se ha probado teóricamente que el coeficiente de absorción para un semiconductor de banda directa, como es el caso del SnS_2 , se expresa de la siguiente forma:

$$\alpha = cte(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.8)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía del electrón y E_g es la energía de banda prohibida [36].

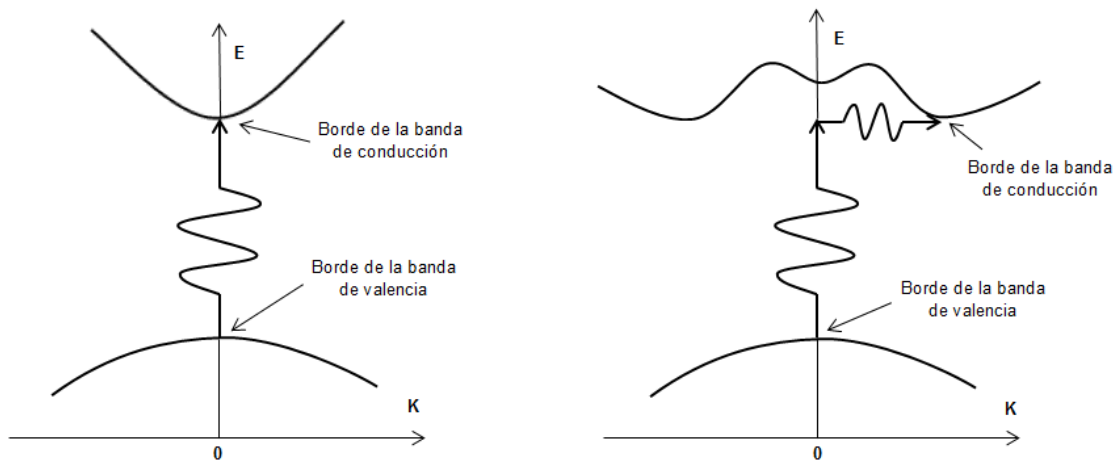


Figura 1.6. Diagrama de bandas en semiconductores: Directa (izquierda) e Indirecta (derecha).

1.5.2 Espectroscopía Raman

En la espectroscopía Raman, la muestra es irradiada por un rayo láser, el proceso involucra al menos dos cuantos de energía actuando simultáneamente en el sistema radiación-materia. La luz dispersada está constituida por dos tipos: una llamada dispersión Rayleigh la cual es intensa y tiene la misma frecuencia que el rayo incidente, y ocurre cuando un cuanto de energía electromagnética se crea al mismo tiempo que otro idéntico es aniquilado. La otra llamada dispersión Raman es débil ($\sim 10^{-5}$ del rayo incidente) [37], ésta es resultado de un proceso inelástico, ya que existe intercambio de energía entre el material y el haz. Existen dos tipos de dispersión Raman (Figura 1.7), en una el material absorbe energía y el haz dispersado tiene menor energía, esta dispersión es denominada Stokes, en la otra dispersión se pierde energía cediéndola al haz y es llamada anti Stokes [38].

Es una técnica útil para estudiar las vibraciones de la red, y debido a que es muy sensible, se puede obtener información de la estructura y calidad cristalina, y por lo tanto de la formación del compuesto [39].

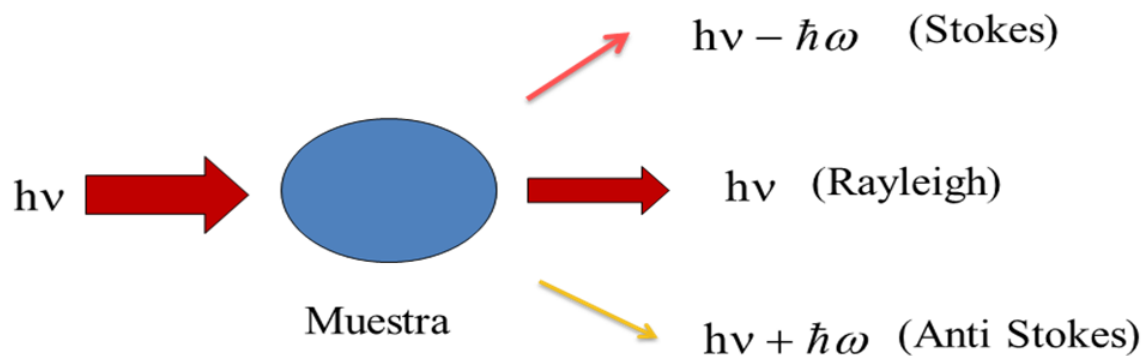


Figura 1.7. Esquema del proceso de dispersión Rayleigh y Raman (con permiso de MEHT [FIQ-BUAP] y JMGJ [IF-BUAP]).

1.5.3. Corriente en oscuro y fotosensibilidad.

En general, en el proceso de conducción de los semiconductores participan ambos tipos de portadores, electrones y huecos. El flujo de portadores requiere que los huecos en el semiconductor se muevan en la dirección del campo eléctrico y que los electrones se desplacen en dirección opuesta. La componente de la corriente de ambos portadores está en la dirección del campo eléctrico, puesto que la corriente es positiva en la dirección de flujo de huecos y opuesta en la dirección de flujo de electrones. La resistencia es una propiedad que aumenta con la longitud y disminuye con el área, por lo que es necesario utilizar una propiedad que sea intrínseca del material y no dependa del tamaño o geometría de la muestra, la cual es la resistividad.

Cualquier semiconductor a temperaturas cercanas a 0 K se comporta como un aislante ya que carece de la presencia de electrones en la banda de conducción. A medida que la temperatura del semiconductor aumenta algunos electrones pueden llegar a recibir la energía necesaria para poder transitar de la banda de valencia a la de conducción. Si bajo esta condición el semiconductor es sometido a la acción de un campo eléctrico, debido a una diferencia de potencial, los electrones y los huecos se moverán produciendo una corriente eléctrica llamada corriente en oscuro. Si existen impurezas, la corriente originada por la temperatura ocurrirá a menores temperaturas (Figura 1.8).

Si el semiconductor se mantiene bajo la influencia de esta diferencia de potencial y adicionalmente se hace incidir un haz de luz pueden crearse portadores de carga adicionales que generarán también una corriente denominada fotocorriente. Si en el material existen impurezas, la longitud de onda que generará la fotocorriente será mayor, es decir, será menos energética que la necesaria para un semiconductor intrínseco (sin impurezas) [40].

Por lo anterior, se dice que la corriente en oscuro es generada por la temperatura ambiente y la fotocorriente es la producida al iluminar el material.

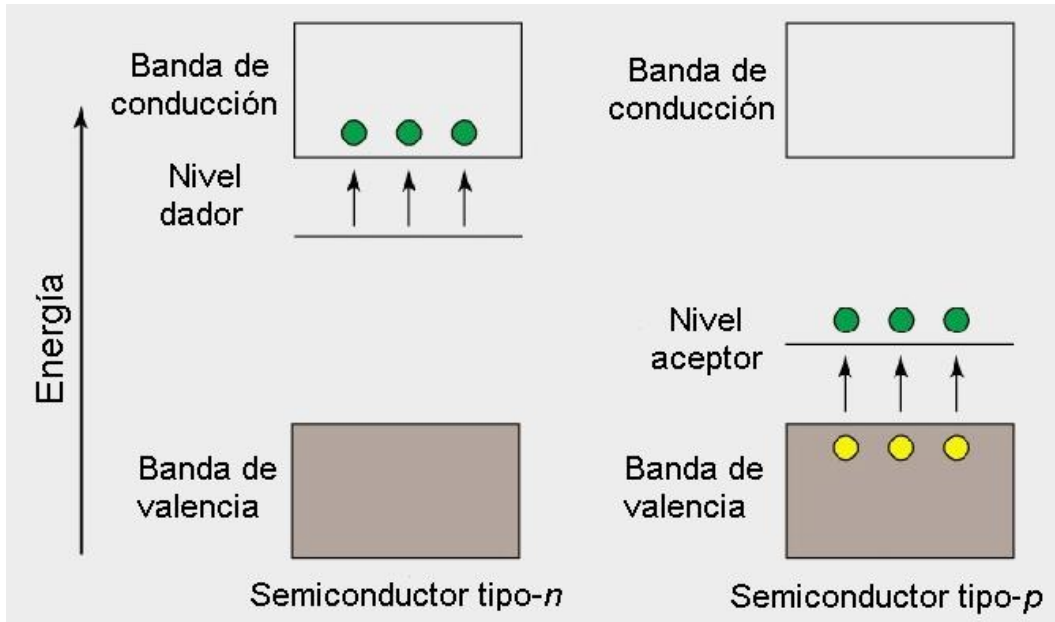


Figura 1.8. Efecto de las impurezas en la generación térmica de portadores en un semiconductor.

Una forma simple para determinar la resistividad, ρ , es la de utilizar un material en forma de paralelepípedo, al cual se suministra un voltaje variable y se mide la corriente generada (Figura 1.9), método conocido como volumétrico [13, 41]. La relación que permite determinar a ρ está dada por:

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (1.9)$$

Donde ρ es la resistividad del material, R es la resistencia en oscuro, A es el área de la sección transversal por donde circula la corriente y l es la longitud.

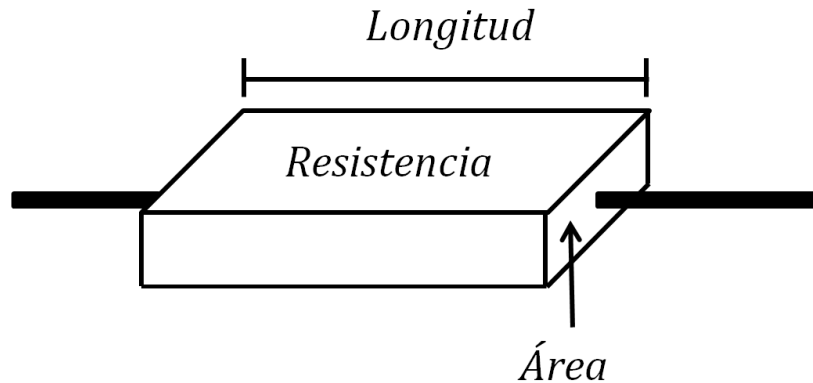


Figura 1.9. Esquema para la medición de resistividad de las muestras.

Por otro lado, también es indispensable determinar cuál es la corriente a través del material cuando es iluminado, y para ello se recurre a otra propiedad llamada fotosensibilidad, en la cual se necesita obtener previamente la corriente de la película tanto en oscuro como al iluminar con una fuente de luz para excitar a los portadores (**n** y **p**). Una vez determinadas las corrientes, la fotosensibilidad se calcula mediante la siguiente relación:

$$S = \frac{R_L - R_o}{R_o} \quad (1.10)$$

Donde R_L es la resistencia de la muestra iluminada y R_o es la resistencia de la muestra en oscuro [21].

1.5.4 Microscopía electrónica

La base de la microscopia electrónica es muy similar a la de la microscopia óptica, sólo que en lugar de utilizar un haz de luz como fuente de excitación, el microscopio electrónico utiliza uno de electrones. Como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra se generan diferentes señales (Figura

1.10), las cuales dan información importante sobre propiedades de la misma [42]. Las señales que se obtiene son las siguientes:

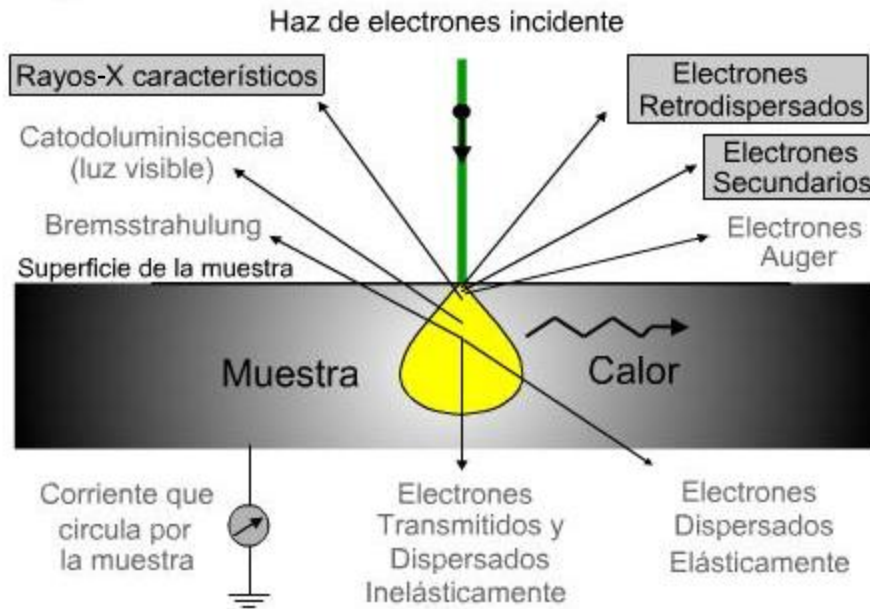


Figura 1.10. Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra.

- Electrones secundarios. A partir de las imágenes generadas con esta señal se obtiene información sobre la morfología de la superficie de la muestra, es decir, forma, tamaño de grano, homogeneidad y defectos, etc.
- Electrones retrodispersados. Esta señales resultado de una interacción de tipo elástico entre el haz de electrones y la muestra, y es muy sensible al número atómico Z de los elementos que constituyen la muestra. De ahí que además de la morfología y topografía, proporciona información sobre variaciones en composición.
- Electrones absorbidos. Proporcionan información sobre la resistividad de la muestra.

- Rayos-X característicos y electrones Auger. Dan información de la composición química de la muestra y del porcentaje atómico. La información de los primeros es de volumen y la de los segundos es de superficie.
- Electrones transmitidos y difractados. Estos atraviesan por completo la muestra y dan información sobre la estructura cristalina.

1.5.4.1 Microscopía electrónica de barrido

Como se mencionó anteriormente al interactuar el haz de electrones con la muestra se generan señales, los electrones secundarios tienen una energía mucho menor a la del haz incidente debido a que al penetrar el haz se producen una gran cantidad de colisiones en el interior de la muestra, por lo que se dice que esta es una técnica volumétrica, pero sólo en el intervalo limitado de 5 a 10 nm por debajo de la superficie.

La característica principal que diferencia este tipo de microscopia de las demás es el hecho de que se hace incidir el haz de electrones de sección transversal pequeña, el cual hace un barrido en la zona de estudio y el detector va recopilando información sobre la intensidad asociada a cada uno de los puntos recorridos con la que posteriormente se genera una imagen de la superficie [38].

1.5.4.2 Espectroscopía de energía dispersada de rayos-X

Se considera que los rayos-X son la principal señal secundaria generada a partir de la incidencia de un haz de electrones sobre un material. De los rayos-X podemos averiguar fácilmente qué elementos constituyen la parte de la muestra que interactúa con el haz de electrones y también podemos cuantificar la cantidad de cada elemento de una manera muy sencilla.

Un haz de electrones de alta energía penetra a través de las capas electrónicas externas e interactúa con los electrones cercanos al núcleo del átomo (paso 1 en la Figura 1.11). Si esta energía se transfiere al electrón, éste es expulsado, dejando un nivel vacío en el lugar donde estaba situado (paso 2 en la Figura 1.11). Cuando esto ocurre, el átomo se queda en un estado de excitación, ya que tiene una mayor energía de la que tendría en estado de equilibrio lo cual se describe como estado ionizado. El átomo ionizado puede volver a su estado de menor energía (estado fundamental) reemplazando el electrón que falta con uno de un nivel exterior (paso 3 en la Figura 1.11), la transición estará acompañada por la emisión de rayos-X (paso 4 en la Figura 1.11), los cuales son característicos del átomo involucrado (Figura 1.11). Por lo tanto, un análisis cualitativo típico implica la obtención de un espectro de intensidad de los rayos X como una función de la energía asociada a los distintos niveles energéticos [43].

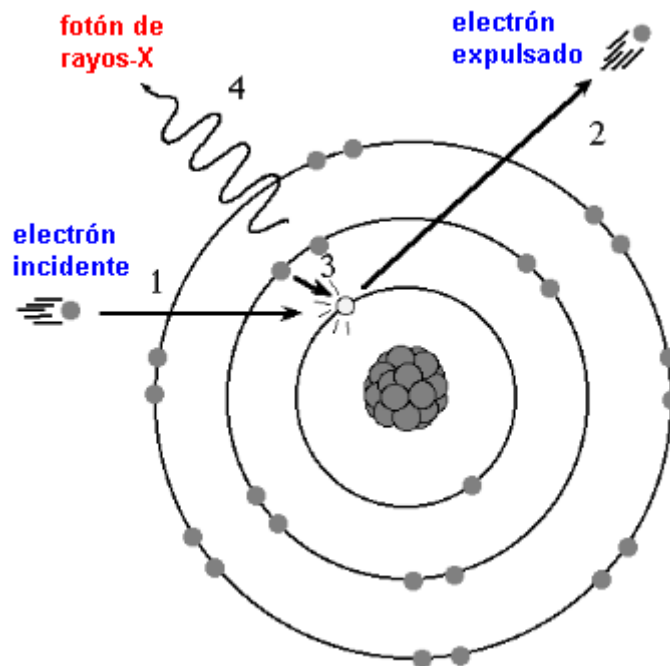


Figura 1.11. Proceso de generación de rayos-X característicos.

CAPÍTULO II

CRECIMIENTO Y TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS PELÍCULAS

2.1 Limpieza de sustratos

La limpieza de los sustratos es una parte fundamental en la síntesis de las películas de SnS_2 , ya que si la superficie no está completamente limpia provocará que los procesos de nucleación y el crecimiento se lleven a cabo en las impurezas y no sobre el sustrato, o bien simplemente no se adhiera la película. Por esto, es necesario realizar un procedimiento de lavado riguroso para asegurar la limpieza de los mismos.

Como sustrato se utilizaron portaobjetos de vidrio lisos de la marca Corning de 75, 25 y 1.1 mm, largo, ancho y espesor, respectivamente. La limpieza consiste en colocar primeramente un portaobjetos dentro de un vaso de precipitado de 150 mL con la finalidad cubrirlo con acetona y el vaso se introduce en una tina ultrasónica por un lapso de 15 min. para quitar la mayor cantidad de impurezas. Posteriormente, el portaobjetos se talla el portaobjetos con esponja suave y jabón, que en un principio era jabón líquido comercial pero debido a la poca adherencia de la película se utilizó jabón Alconox, el cual es especial para lavado de material de laboratorio hecho de vidrio. A continuación, el portaobjetos se sumerge en un recipiente con solución concentrada del mismo jabón, durante 10 min de cada lado y en seguida se coloca en una cápsula de porcelana que contiene una solución de ácido nítrico con agua en una proporción 1:4; al término de cada una de las etapas de lavado los sustratos son enjuagados con abundante agua desmineralizada y desionizada. Para concluir este proceso, los portaobjetos se dejan secar en una estufa a 65 °C y se guardan en un vaso de precipitado tapado con kleen pack para ser utilizados posteriormente [44].

2.2 Crecimiento de películas

Para llevar a cabo el depósito de la película de SnS_2 sobre el sustrato de vidrio se utilizó la técnica de Baño Químico. El sistema de crecimiento está formado por: una parrilla con agitación magnética, un vaso enchaquetado, un recirculador-enfriador-calentador para controlar la temperatura del baño de crecimiento, un vaso de precipitado (50 mL) para la solución de crecimiento y un soporte universal con pinzas de tres dedos con los cuales se soportan los sustratos dentro de un vaso (véase Figura 2.1) [45].

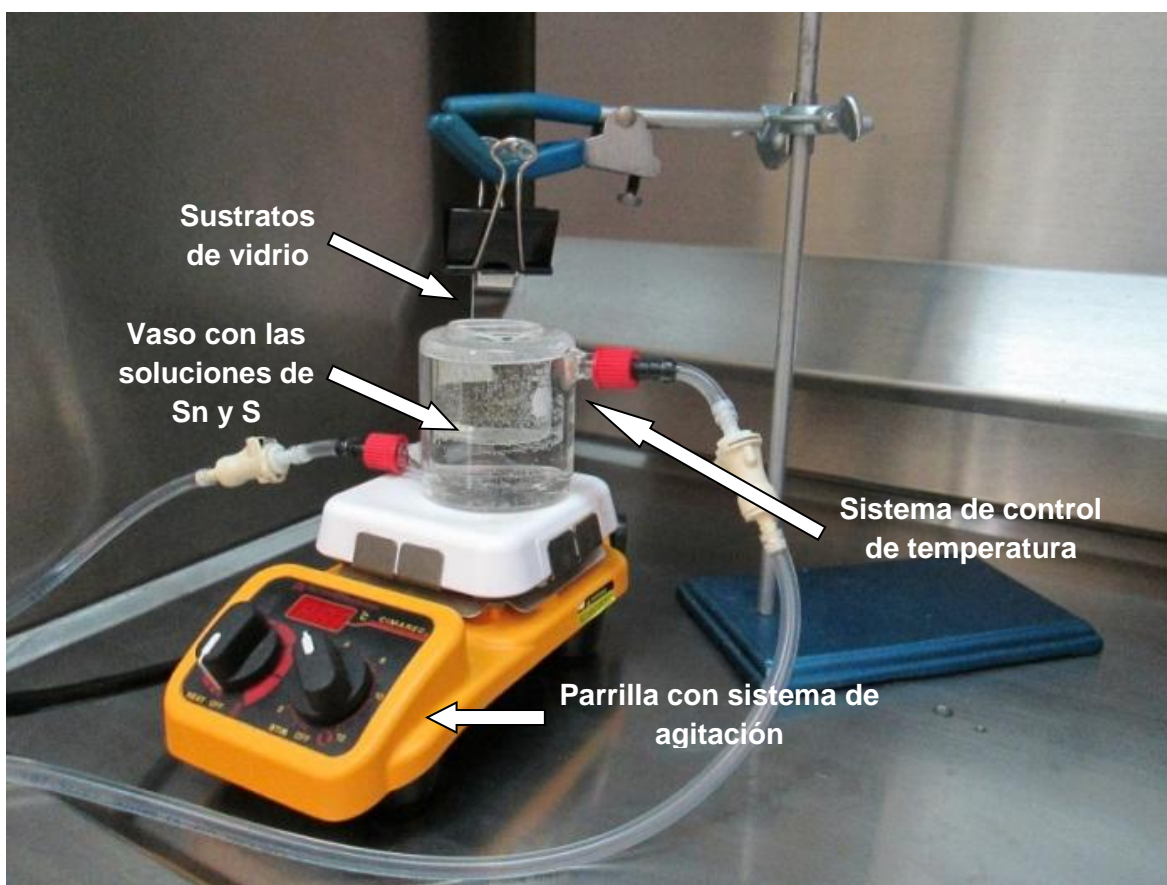


Figura 2.1. Sistema para depósito en baño químico.

La solución de crecimiento se preparó mediante los pasos siguientes: primero se disuelve el cloruro de estaño IV pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich, 98% pureza) en agua desionizada (18.1 MOhm·cm), después se añade ácido clorhídrico (HCl, Productos Químicos Monterrey, 37.3 %), en esta solución se disuelve la tioacetamida (CH_3CSNH_2 , Sigma, 99.2 %). Una vez que los precursores están disueltos y la solución es homogénea se sumerge el vaso de precipitado dentro del vaso enchaquetado, se mide el pH de la solución y se fija la temperatura, estos valores fueron de 0.6 ± 0.05 y $26 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

La síntesis se realizó sumergiendo dos sustratos pegados, quedando solo un lado de cada sustrato expuesto a la solución durante 10 hrs. Al inicio de la reacción la solución de depósito es incolora, durante las primeras horas cambia a blanca lechosa, posteriormente se torna amarilla cristalina hasta que alcanza una tonalidad amarilla intensa y opaca (ver Figura 2.2). Una vez transcurrido el tiempo de depósito se sacan los sustratos, se enjuagan con agua desionizada, se dejan secar y se observa a simple vista que sobre éstos se adhirió la película (Figura 2.3). Nuevamente se mide el pH y la temperatura (0.6 ± 0.04 y $26 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.2$).

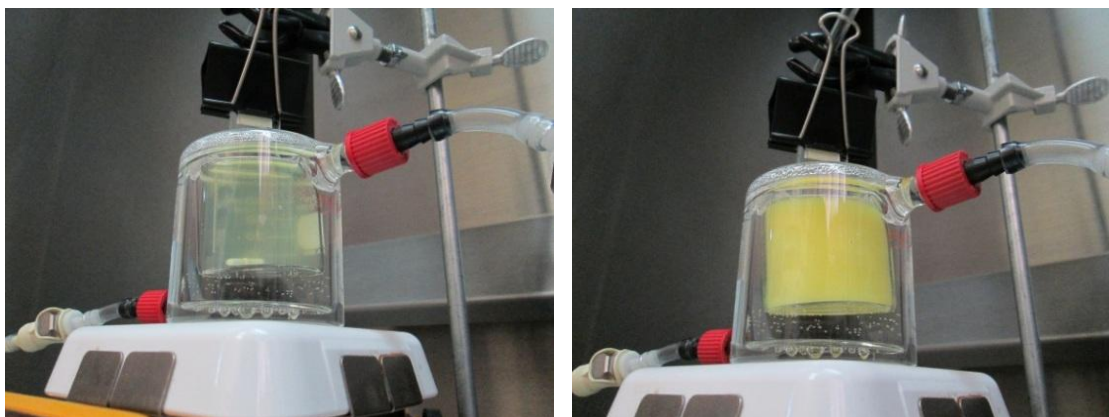


Figura 2.2. Coloración de la solución en la síntesis de disulfuro de estaño, al principio de la reacción (izq) y al final (der).

Para la caracterización de las películas, el sustrato se corta en áreas de 5 X 8 mm².

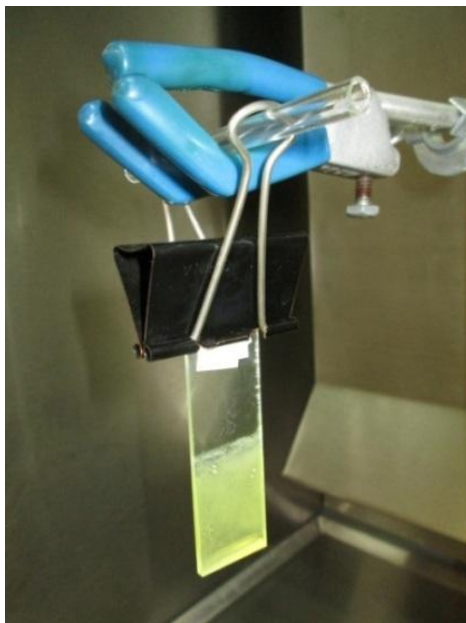


Figura 2.3. Película de disulfuro de estaño depositada durante 10 h.

Para preparar la solución de crecimiento, inicialmente se tomaron como base las concentraciones de 0.0717 M de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 0.0199 M de CH_3CSNH_2 , las cuales fueron usadas en un trabajo previo [33]. Éstas se modificaron debido a que las películas se encontraron fuera de la estequiometría al analizarlas por EDS. Así, las concentraciones se fueron modificando, primero manteniendo constante el precursor de azufre y posteriormente el de estaño para obtener relaciones atómicas con exceso de Sn o S, hasta lograr la estequiométrica. Las molaridades utilizadas para el crecimiento y las relaciones atómicas correspondientes de los compuestos se muestran en la Tabla 2.1.

Para la identificación de las muestras se utilizó la siguiente nomenclatura: la letra inicial corresponde a la primera letra del nombre del tesista que en este caso es Alejandro, el primer número concuerda con el depósito de la película (1,2,3...

etc.), seguido de éste se encuentran una serie de letras que indican si la película ha sido tratada térmicamente (TT) o no (STT) y el último número en caso de que exista hace referencia a la temperatura del tratamiento (100, 200, 300 o 400 °C), así por ejemplo si la etiqueta dice A14TT200 indica que el tesista es Alejandro y que la película corresponde al depósito número 10 además de que ha sido tratada térmicamente a 200 °C.

Tabla 2.1. Concentración de los precursores de Sn y S y relaciones atómicas respectivas.

Muestra	[SnCl ₄ :5H ₂ O] M (10 ⁻²)	[CH ₃ CSNH ₂] M (10 ⁻²)	S/Sn
A14STT	7.17	12.45	1.41
A21STT	7.17	20.79	1.96
A27STT	1.13	20,79	3.19

2.3 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico y caracterización se realizó a las muestras A14 y A21 con relaciones atómicas de 1.41 y 1.96, respectivamente, éste fue a temperaturas de 100, 200, 300 y 400 °C. La muestra con exceso de azufre (A27STT), no se logró depositar en un área suficiente para dividirla y así realizar los análisis propuestos, por esta razón no fue posible caracterizarla variando la temperatura. El sistema de tratamiento (Figura 2.4a) consta de una cámara de tratamiento (tubo de vidrio), un horno tubular marca Thermo Scientific (Modelo 21100) con control de temperatura el cual tiene un intervalo de operación de 50 a 1100 °C, un sistema de vacío y una línea de suministro de gas. Los tratamientos de realizaron en atmósfera de argón.

Una vez colocada la muestra en la cámara (Figura 2.4b), ésta se selló y se bombeó el aire hasta alcanzar un presión de 4×10^{-2} mbar. A continuación se inyectó argón hasta una presión de 40 mbar, se repitió el procedimiento tres veces

para garantizar la ausencia de aire y la existencia sólo de argón. Se enciende el horno programándolo a la temperatura deseada y se toma el tiempo del tratamiento a partir de que llega al valor de interés; transcurridas 2 h de tratamiento se apaga el horno y se deja enfriar libremente hasta temperatura ambiente. A simple vista la muestra presenta un color diferente al observado en la muestra sin tratamiento térmico (color amarillo opaco, Figura 2.4c) intensificándose llegando hasta un tono marrón en las muestras tratadas a 300 y 400 °C (Figura 2.4d).

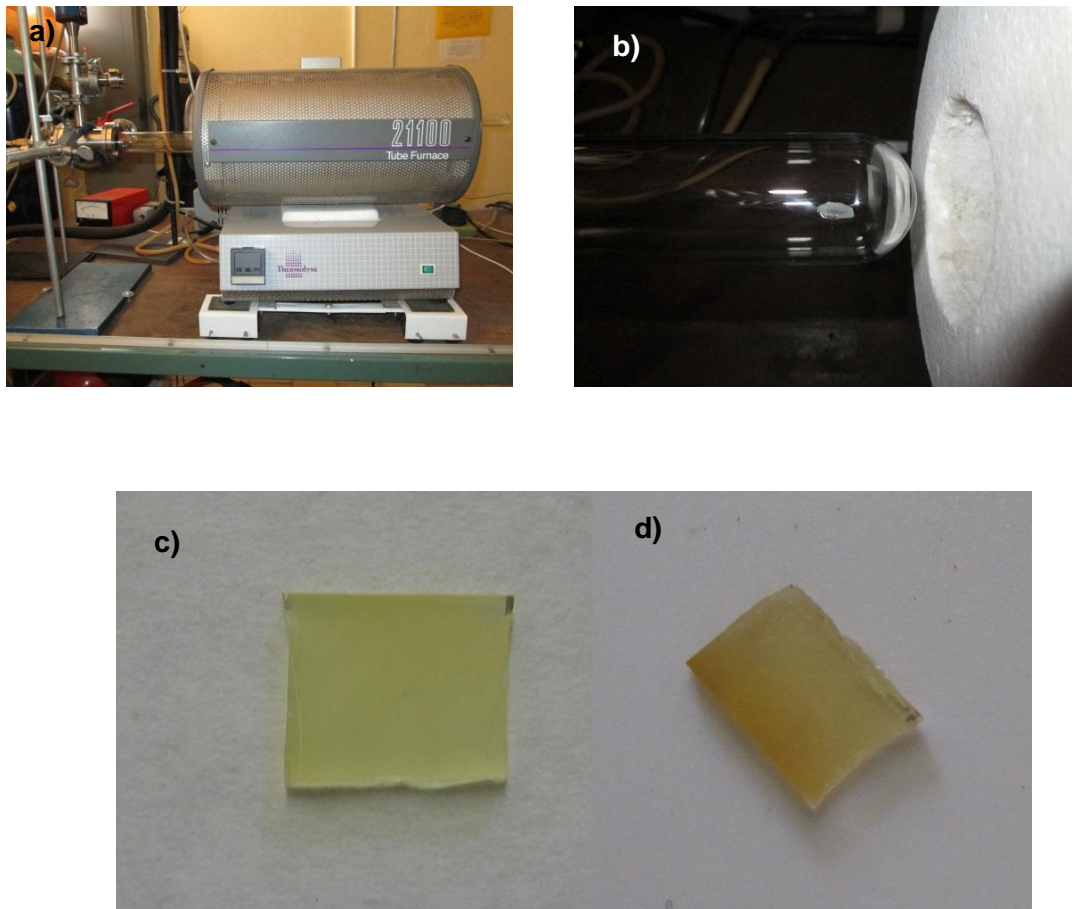


Figura 2.4. a) Sistema de tratamiento, b) Cámara de tratamiento y muestras c) sin y d) con tratamiento térmico.

CAPITULO III

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1. Introducción

Como se mencionó en el capítulo II, los parámetros que se tomaron como variables en la obtención de las películas son la concentración de los compuestos precursores y el tratamiento térmico. Esto con el fin de determinar las modificaciones que presentan las propiedades de la película, tales como absorción óptica, razón atómica, morfología, modos de vibración, resistividad y sensibilidad cuando se varían los parámetros mencionados. Entonces, se presentaran y discutirán los resultados de muestras con cambio de los precursores y los correspondientes a las tratadas térmicamente.

3.2. Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis de la morfología se utilizó un haz con energía de 3 kV para evitar problemas de acumulación de carga en las muestras y obtener imágenes a diferentes ampliaciones.

En las figuras 3.1 y 3.2 se presentan las morfologías de las muestras A14 y A21 con y sin tratamientos térmicos, en ambos casos las imágenes fueron tomadas con una ampliación de 2000X, en ellas se puede observar que la superficie es rugosa conformada por pequeños gránulos en su mayoría de forma esférica de diferentes tamaños que forman aglomerados de mayor tamaño (con forma de coliflor) dando irregularidad a la superficie de la película [46, 47]. También se puede observar que hay pequeñas grietas sobre la película aún sin

tratamiento y conforme va aumentando la temperatura de éste las grietas se van incrementando tanto en tamaño como en número. En general, el resultado de ambas películas antes y después de aplicar el tratamiento térmico es similar, con excepción de las muestras tratadas a 300 y 400 °C pues la superficie de las A21 es más lisa comparada con las tratadas a las mismas temperaturas de la A14.

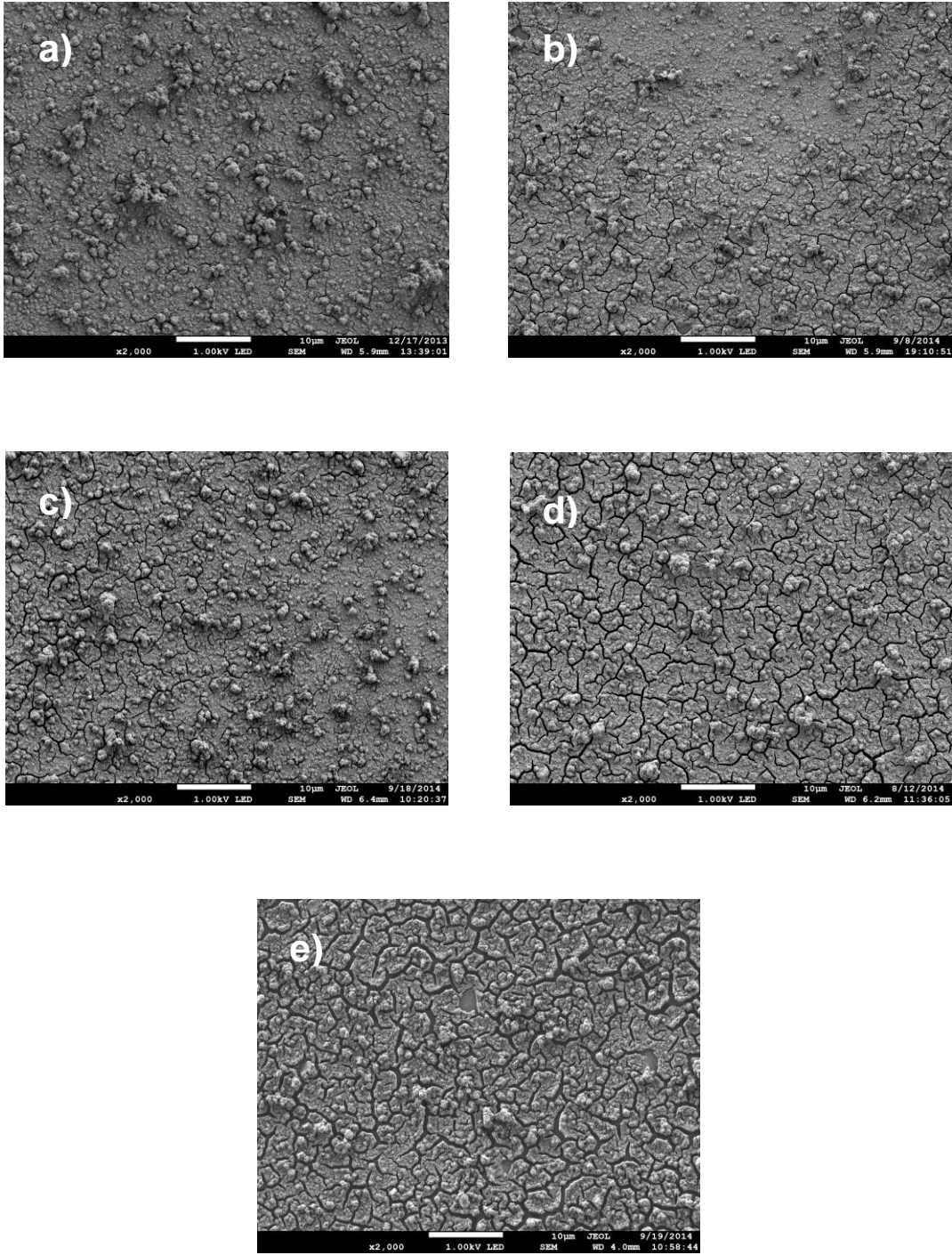


Figura 3.1. Morfología de la muestra A14: a) sin tratamiento y tratada térmicamente a b) 100, c) 200, d) 300 y e) 400 °C.

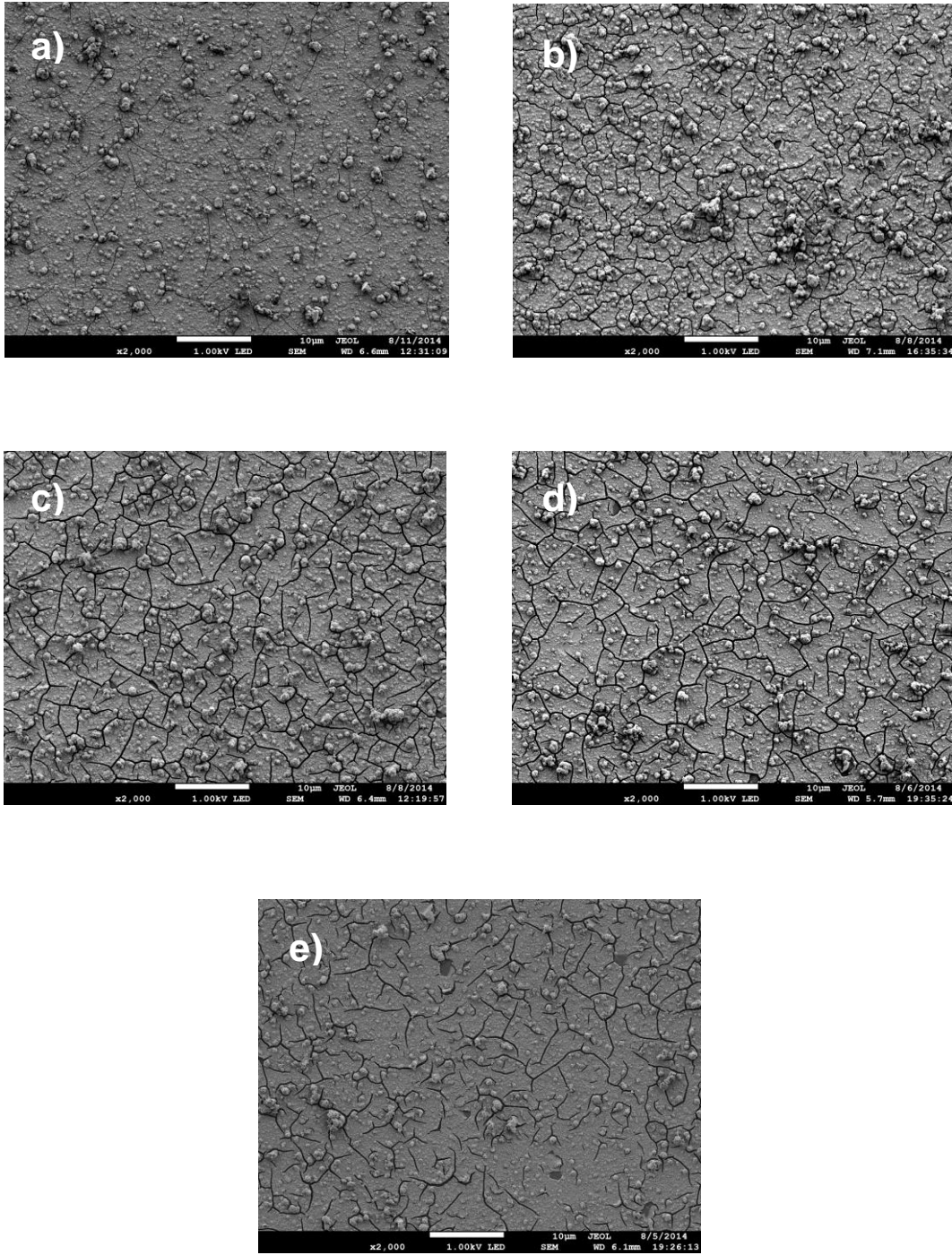


Figura 3.2. Morfología de la muestra A21: a) sin tratamiento, y tratada térmicamente a b) 100, c) 200, d) 300 y e) 400 °C.

En términos generales, las muestras sin tratamiento presentan una morfología constituida por una película policristalina relativamente homogénea que crece directamente en el sustrato, en la superficie de las películas se ubican al azar grandes granos y aglomerados (Figuras 3.1a y 3.2a). Los granos son característicos del método utilizado para el crecimiento, los cuales tienen velocidades de crecimiento mayores a los del resto de la película. Los aglomerados crecen en la solución, se adhieren a la película después de cierto tiempo y su tamaño depende del tiempo de reacción (o depósito).

Además, se observan grietas sobre la superficie de ambas películas y que el tratamiento térmico provoca un incremento de las fracturas en las películas conforme se aumenta la temperatura (Figuras 3.1 y 3.2). Esto probablemente se debe a las diferencias de coeficientes de expansión térmica entre el sustrato de vidrio ($8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [48] y el de la película de SnS_2 ($10.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) [49]. Es decir, al enfriarse o calentarse la muestra, se generan tensiones entre el sustrato y la película, las cuales para ser relajadas producen las fracturas. Sin embargo, otra posibilidad podría ser la diferencia en razón atómica, es decir, que la diferencia de tensiones se relaje con el incremento de S en la razón atómica, ya que las grietas son más notables en la muestra con mayor cantidad de Sn (ver Tabla 3.1).

3.3. Espectroscopia de energía dispersada de Rayos-X

Para determinar la relación atómica se realizó el análisis EDS. Las muestras fueron pegadas sobre una platina de cobre con pintura de carbono, que además de fijar la muestra ayuda a reducir la acumulación de carga que se genera durante el análisis al irradiar la muestra con el haz de electrones. Las condiciones para el análisis fueron $8.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ y 15 kV, este voltaje garantiza la excitación de los átomos de la muestra y permite identificar los elementos que forman al material. Se examinaron nueve regiones de la muestra para determinar si las películas son homogéneas en composición [21].

En la figura 3.3 se muestra el espectro EDS característico de la muestra A14STT, en el cual podemos observar claramente los picos de los elementos Sn y S, así como los elementos que constituyen al sustrato de vidrio, C, O, Na, Mg, Al y Si. Esto debido a que la película es muy delgada, según se determinó con el perfilómetro (1.27 y 1.79 μm para las películas A14 y A21, respectivamente).

A medida que aumenta la temperatura del tratamiento se puede observar que la intensidad de los picos correspondientes al S y Sn disminuye considerablemente, es especial la de S (ver figura 3.4).

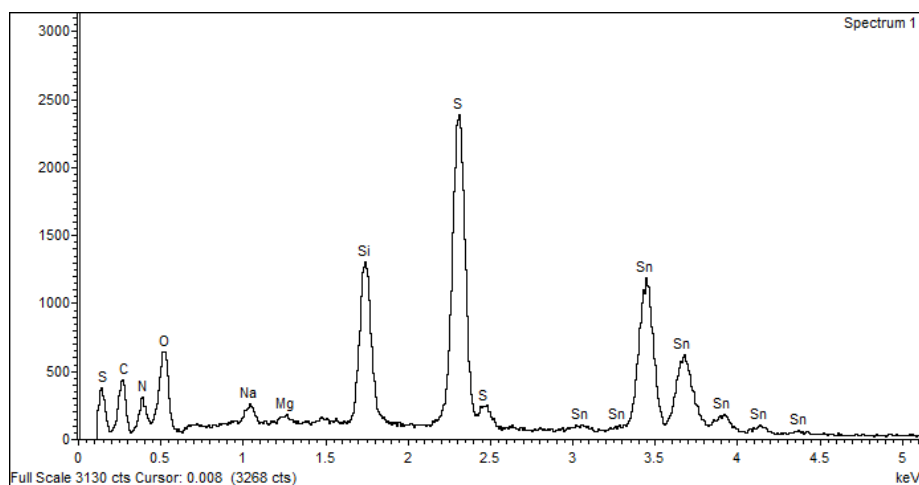


Figura 3.3. Espectros característico de EDS perteneciente a la muestra A14 sin tratamiento térmico.

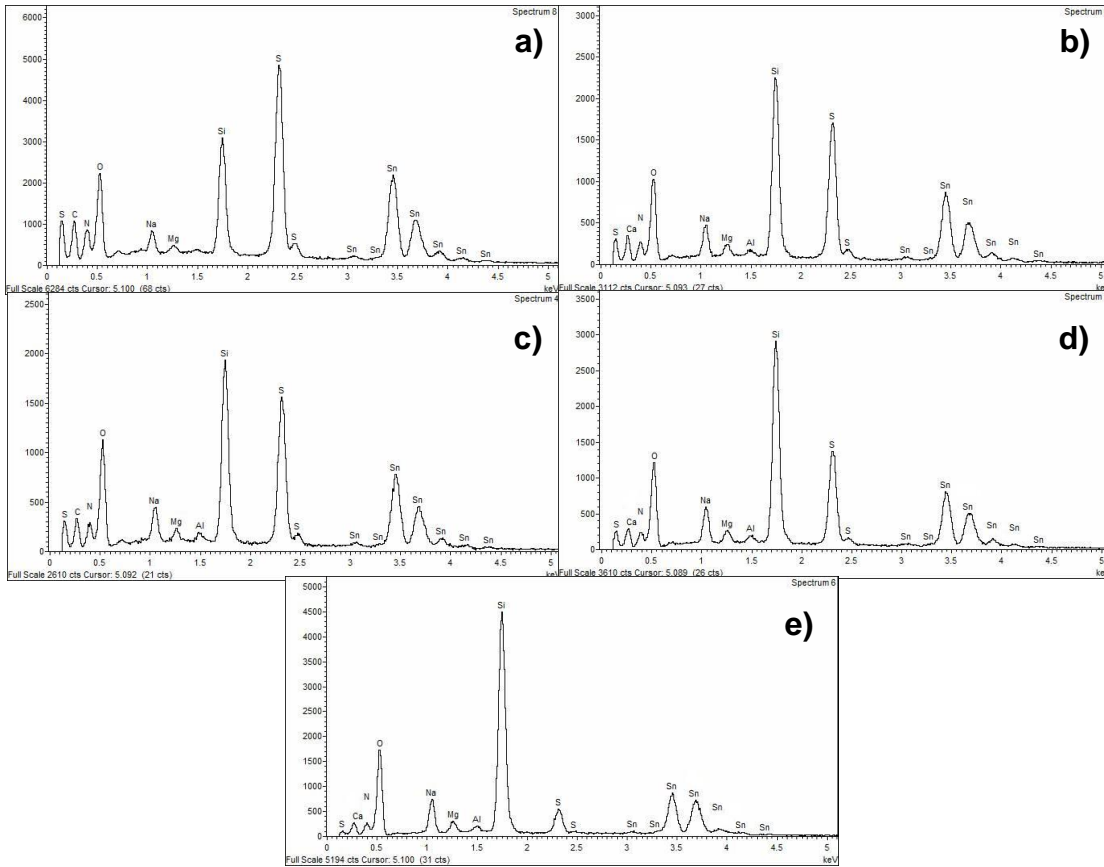


Figura 3.4. Disminución de las intensidades de los picos de S y Sn en la muestra A21 a) sin tratamiento, y tratada térmicamente a b) 100, c) 200, d) 300 y e) 400 °C.

En la tabla 3.1 se presentan los porcentajes y razones atómicas de las muestras A14, A21 y A27 sin tratamiento térmico; ahí se observa un aumento de la razón originado por el incremento de la concentración relativa del precursor de S respecto al del Sn. En las tablas 3.2 y 3.3 se dan los porcentajes y razones atómicas determinados para las películas A14 y A21 con y sin tratamiento. Como podemos observar conforme se incrementa la temperatura disminuye la concentración de azufre.

Tabla 3.1. Porcentaje atómico de las películas A14, A21 y A27 sin tratamiento térmico.

Muestra	% Sn	% S	S/Sn
A14STT	41.46	58.54	1.41
A21STT	33.74	66.26	1.96
A27STT	23.84	76.16	3.19

Tabla 3.2. Porcentaje atómico de la película A14 sin y con tratamiento térmico.

Muestra	% Sn	% S	S/Sn
A14STT	41.46	58.54	1.41
A14TT100	42.01	57.99	1.38
A14TT200	41.92	58.08	1.39
A14TT300	46.83	53.28	1.14
A14TT400	72.19	27.81	0.39

Tabla 3.3. Porcentaje atómico de la película A21 sin y con tratamiento térmico.

Muestra	% Sn	% S	S/Sn
A21STT	33.74	66.26	1.96
A21TT100	38.07	61.93	1.63
A21TT200	37.89	62.11	1.64
A21TT300	41.52	58.48	1.41
A21TT400	63.35	36.65	0.58

Las razones atómicas obtenidas, son consistentes con la cantidad de precursores utilizados, ya que al incrementar la cantidad del precursor que suministra al S o reducir la del Sn, se esperaba un incremento del azufre en la película (ver datos de la Tabla 2.1).

Por otro lado, el análisis de composición, muestra que conforme se incrementa la temperatura la cantidad de S se reduce paulatinamente para ambos tipos de muestras (Tablas 3.2 y 3.3). Lo cual puede explicarse considerando que existe la

disociación [50] de los compuestos que forman a las películas. Esto se verá con detalle en los resultados de Raman. Además, como el S tiene una presión de vapor mayor que la del Sn (0.1818 y 3.201×10^{-7} bar respectivamente) abandona más fácilmente a la película [51]. Considerando los cambios de la razón atómica al incrementar la temperatura, se esperaría la presencia del compuesto SnS.

3.4. Absorción óptica

Para determinar la energía de banda prohibida de las películas se realizaron experimentos de transmisión óptica en la región del visible y ultravioleta. Las medidas fueron realizadas con un espectrómetro UV-Vis (Figura 3.5) de doble haz marca Perkin Elmer (Lambda 35), el cual utiliza lámparas de tungsteno-halógeno en la región visible y deuterio en el ultravioleta. Las mediciones se hicieron en el intervalo de 270 a 1000 nm con incrementos de 1 nm.



Figura 3.5. Espectrómetro de Ultravioleta y Visible

En la figura 3.6 se muestran los espectros de las películas sin tratamiento A14, A21 y A27 con relaciones atómicas de 1.41, 1.96 y 3.19, respectivamente; se puede observar que conforme aumenta la razón atómica hay un desplazamiento del borde de absorbancia hacia menores longitudes de onda y, por consiguiente, a mayores energías. En las figuras 3.7 y 3.8 se muestran los espectros de absorción

correspondientes a las muestras A14 y A21 con y sin tratamiento térmico; como se puede observar, en general, el comportamiento de ambas muestras es similar a pesar de que tienen razón atómicas distintas, ya que a medida que se aumenta la temperatura del tratamiento ocurre un desplazamiento de la absorción hacia grandes longitudes de onda (bajas energías).

Una vez obtenidos los espectros de absorbancia de cada una de las muestras, se calcularon las energías de banda prohibidas respectivas, es decir, ya que el semiconductor es de banda prohibida directa se obtuvo la curva del producto de la absorbancia multiplicada por la energía elevadas al cuadrado, con lo cual se obtiene la figura 3.9. El ascenso de esta curva se ajusta a una línea recta cuya intersección con el eje de las abscisas corresponde a la energía de banda prohibida [19, 4]. Los valores obtenidos para cada película sin tratamiento se presentan en la tabla 3.4, en la cual se puede notar que el aumento en la cantidad de azufre influye en la magnitud de la energía de banda prohibida dando como resultado un incremento de ésta. En la tabla 3.5 se presentan los valores obtenidos en las muestras A14 y A21, con y sin tratamiento, a medida que aumenta la temperatura la energía de banda prohibida disminuye con una tendencia al valor reportado para el material en bulto.

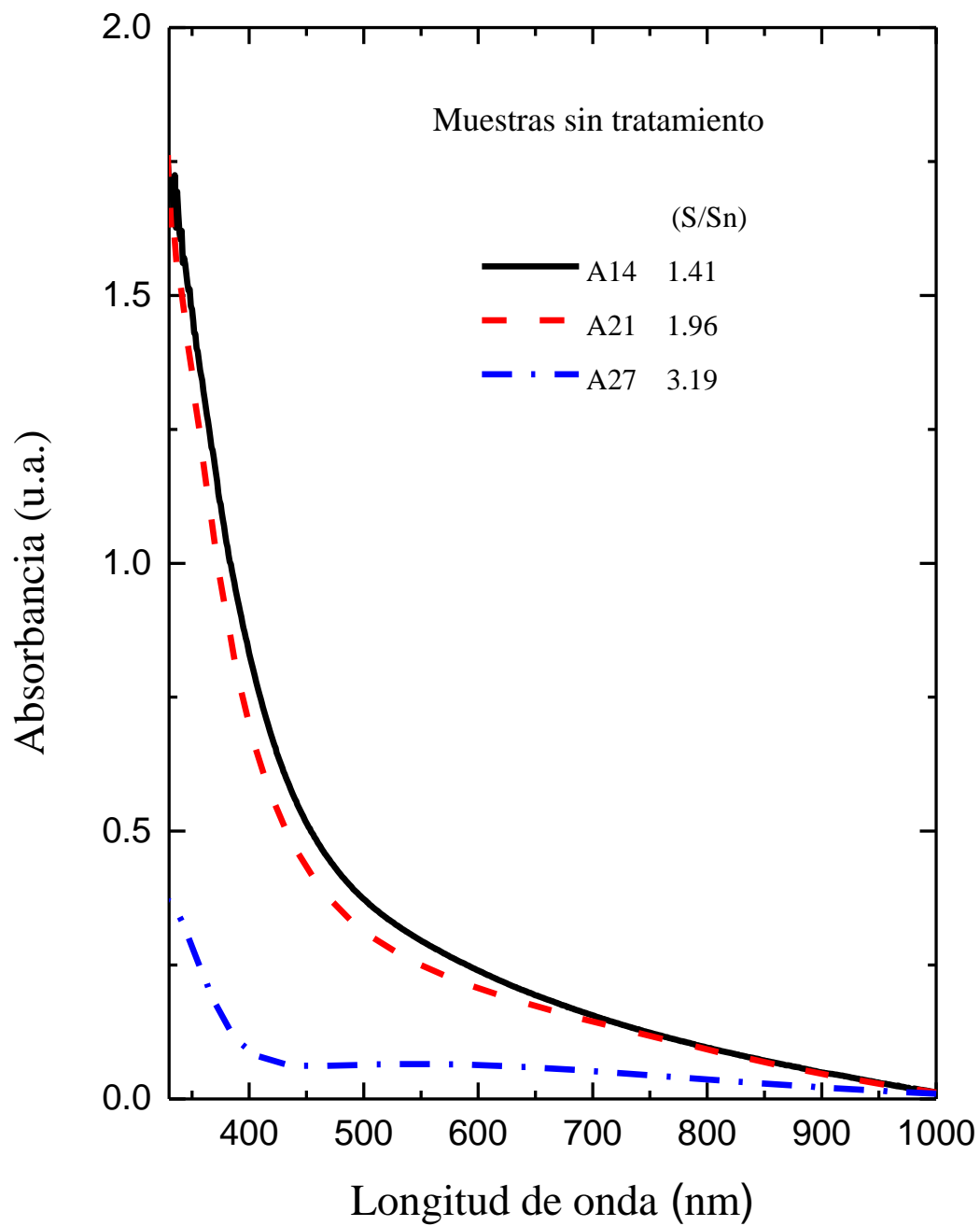


Figura 3.6. Absorción óptica de las muestras A14, A21 y A27 sin tratamiento térmico.

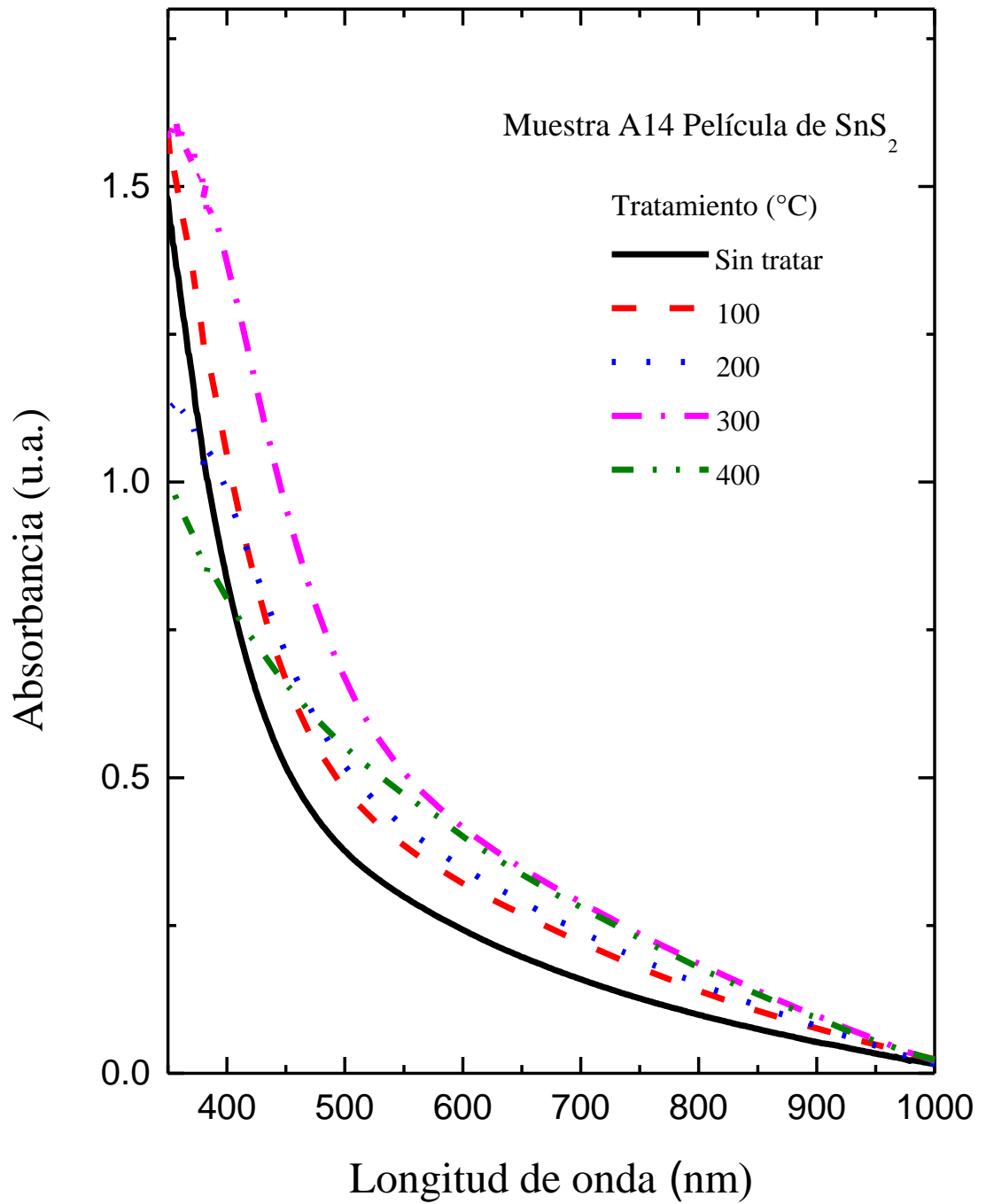


Figura 3.7. Absorción óptica de la película A14 con y sin tratamiento térmico.

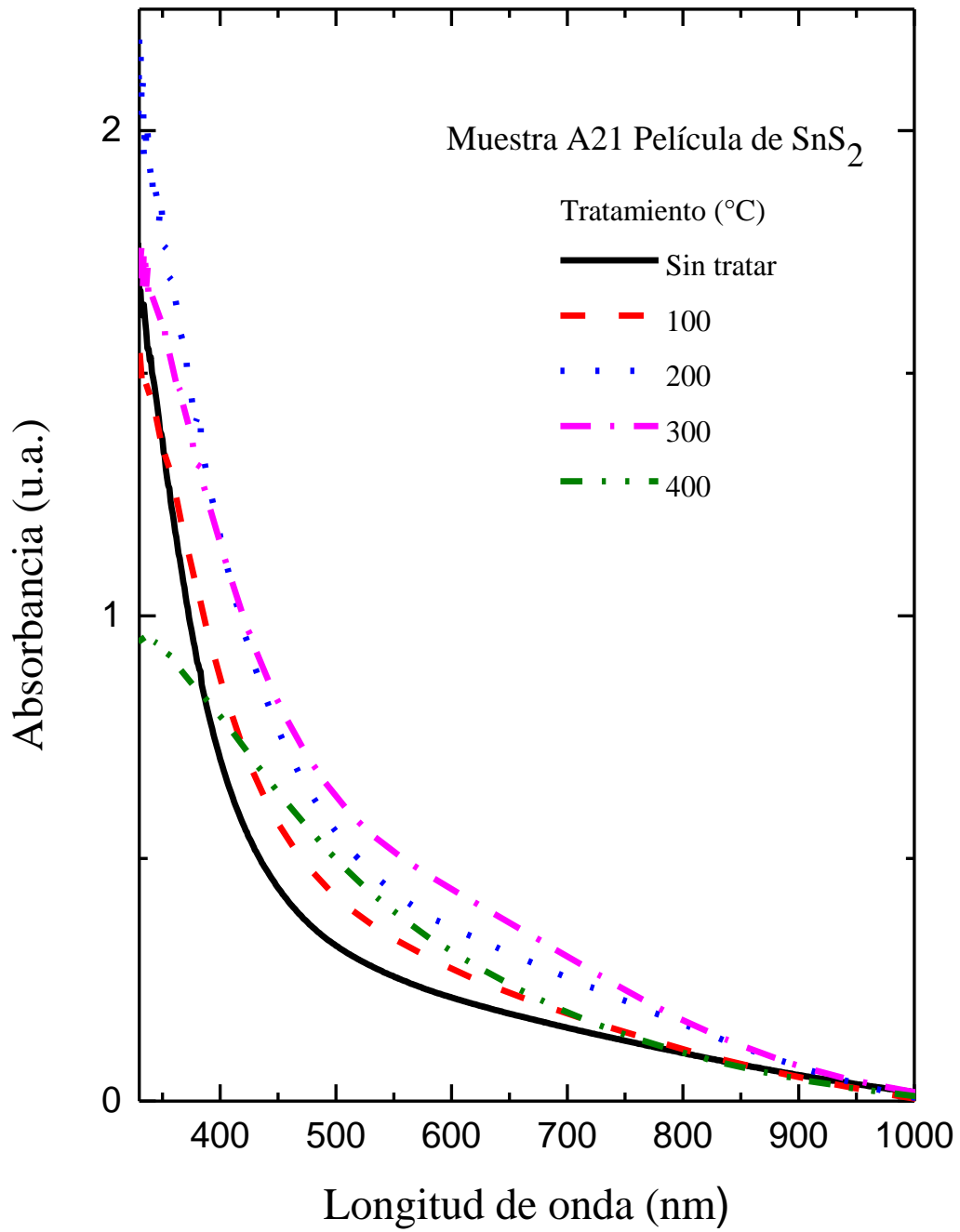


Figura 3.8. Absorción óptica de la película A21 con y sin tratamiento térmico.

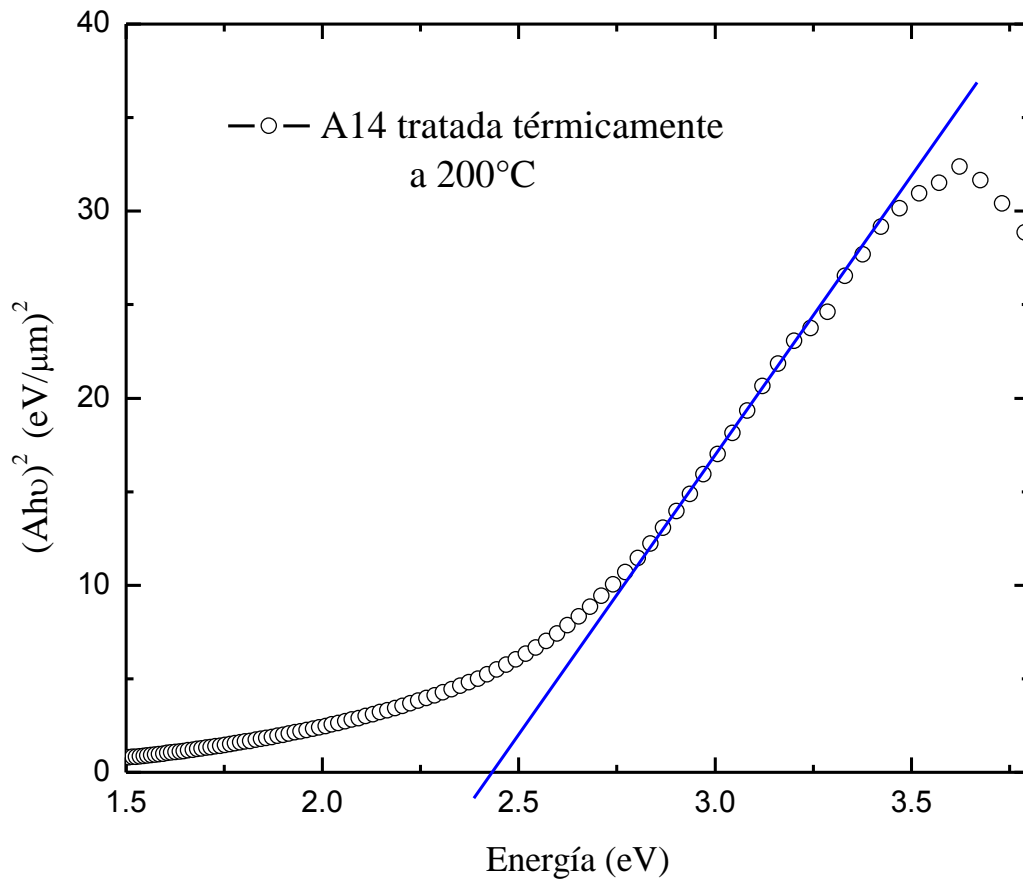


Figura 3.9. Cálculo de la energía de banda prohibida.

Tabla 3.4. Energía de banda prohibida de las películas sin tratamiento.

Muestra	S/Sn	Energía prohibida (eV)
A14STT	1.41	2.78
A21STT	1.96	2.96
A27STT	3.19	3.25

Tabla 3.5. Energía de banda prohibida de muestras con y sin tratamiento.

Muestra	Energía prohibida (eV)	Muestra	Energía prohibida (eV)
A14STT	2.78	A21STT	2.96
A14TT100	2.58	A21TT100	2.71
A14TT200	2.44	A21TT200	2.72
A14TT300	2.45	A21TT300	2.60
A14TT400	2.33	A21TT400	2.27

Se observó que al aumentar la cantidad de S en la película se incrementa la E_g . Esto puede deberse a que conforme se aumenta la cantidad de S o se reduce la cantidad de Sn, se generan una gran cantidad de niveles de defectos o impurezas, tales como vacancias de Sn, átomos intersticiales de S y complejos. Dichos niveles pueden ubicarse cercanos a una de las bandas (conducción o valencia), dependiendo de si son donadores o aceptores, los cuales a la temperatura de medida (23 °C) se ionizan y los portadores ocupan la base de la banda de conducción (electrones) o de valencia (huecos) y, por lo tanto, la E_g óptica que es la determinada con el experimento de transmisión (absorbancia) aumenta (véase Figura 3.10). Además, la generación de este tipo de niveles también se puede observar en la cola de baja energía en la curvas de absorción.

En el análisis de la banda prohibida de las muestras tratadas, se observa que ésta disminuye a medida que se aumenta la temperatura (ver Figuras 3.7 y 3.8 y Tabla 3.5), lo cual puede explicarse considerando que la reducción del S disminuye la anchura de los niveles de defectos e impurezas relacionados con este elemento y consecuentemente la E_g óptica, lo que puede visualizarse con claridad en la figura 3.10. Además, como se verá posteriormente el tratamiento genera la formación de un compuesto del tipo SnS-SnS₂, el cual se comporta como si el primer semiconductor dominará a temperaturas altas, lo cual generaría un corrimiento de la banda hacia baja energía, ya que este semiconductor tiene una E_g menor (1.5 eV) [46].

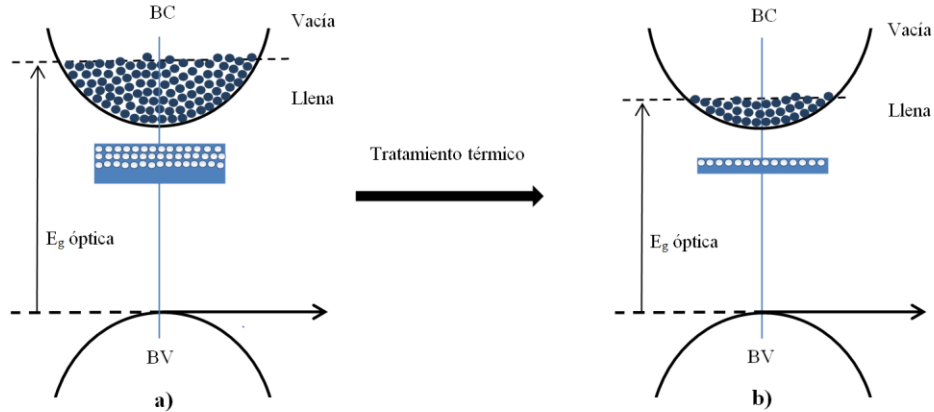


Figura 3.10. Representación del aumento de energía de absorción óptica por la presencia de niveles de energía asociados a defectos e impurezas.

Por otro lado, la reducción de S también provoca la aparición de otro tipo de defectos, tales como las vacancias de S, las cuales pueden ser las causantes de que la cola de baja energía en la absorción permanezca y sea más notable cuando se trata térmicamente a las películas. Además, a diferencia de las impurezas generadas por el exceso de S, éstas no se encuentran cercanas a alguna de las bandas, por lo que no ocurre ionización de las mismas y por tanto no crece el valor de la E_g .

3.5. Espectroscopía Raman

Las películas se analizaron antes y después del tratamiento térmico por espectroscopía Raman. El sistema utilizado es un microRaman LabRam (Horiba), el cual consta de un monocromador, un microscopio, un láser de He-Ne, un CCD y una PC. La muestra se colocó sobre la platina del microscopio, se utilizó el objetivo de microscopio de 50X, un intervalo de medida de 100 a 1000 cm^{-1} y un tiempo de adquisición de 3 segundos. Para verificar que el equipo está calibrado

se utiliza un monocristal de silicio (al principio y al final de la sesión de trabajo), el cual tiene reportado un fonón característico ubicado en 521.7 cm^{-1} .

En la figura 3.11 se muestran los espectros correspondientes a las películas A14, A21 y A27 (sin tratamiento), en los cuales aparece un pico de intensidad dominante ubicado alrededor de 315 cm^{-1} ; además, conforme aumenta la razón atómica se puede observar un hombro situado a la derecha del pico principal, así como la aparición de un pico alrededor de 170 cm^{-1} , los cuales son más notables conforme aumenta la cantidad de S. Para efectos de comparación, en la figura se indica la posición de los fonones reportados para SnS_2 y Sn_2S_3 en bulto en dicha región [44].

El espectro de la figura 3.12 corresponde a las muestras A14 con y sin tratamiento térmico, se puede observar que se presentan dos picos, ubicados en 229 y 315 cm^{-1} , éstos se comparan con los asociados a SnS y SnS_2 , respectivamente. En el espectro sin tratamiento el pico en 315 cm^{-1} tiene una gran intensidad mientras que el ubicado en 229 cm^{-1} es muy débil, pero conforme incrementa la temperatura de tratamiento se observa claramente que la intensidad de los picos se invierte. Además, hay un corrimiento del pico en 315 cm^{-1} a menores números de onda, mientras que el pico en 229 cm^{-1} permanece en la misma posición. Los espectros de la muestra A21 (Figura 3.13) presentan un comportamiento similar al de la A14. Sin embargo, los corrimientos no son tan grandes y no existe la inversión de intensidades relativas. Es decir la línea alrededor de 315 cm^{-1} siempre es dominante. Además, otra diferencia es que aquí se observa un hombro del lado derecho de esta línea el cual tiende a desaparecer al incrementar la temperatura y el pico 229 cm^{-1} prácticamente desaparece en la muestra tratada a $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para determinar la posición y la anchura media de los picos y por consiguiente ver el grado de cristalinidad del material se utilizó el programa Origin con el cual se hizo una deconvolución utilizando curvas Lorentzianas. En la figura 3.14 se muestra uno de los espectros deconvolucionados. En la tabla 3.6 se presentan las posiciones de los picos principales observados en los espectros de

las muestras sin tratar y en las tablas 3.7 y 3.8 se dan los resultados de las deconvoluciones para las muestras sin y con tratamiento térmico.

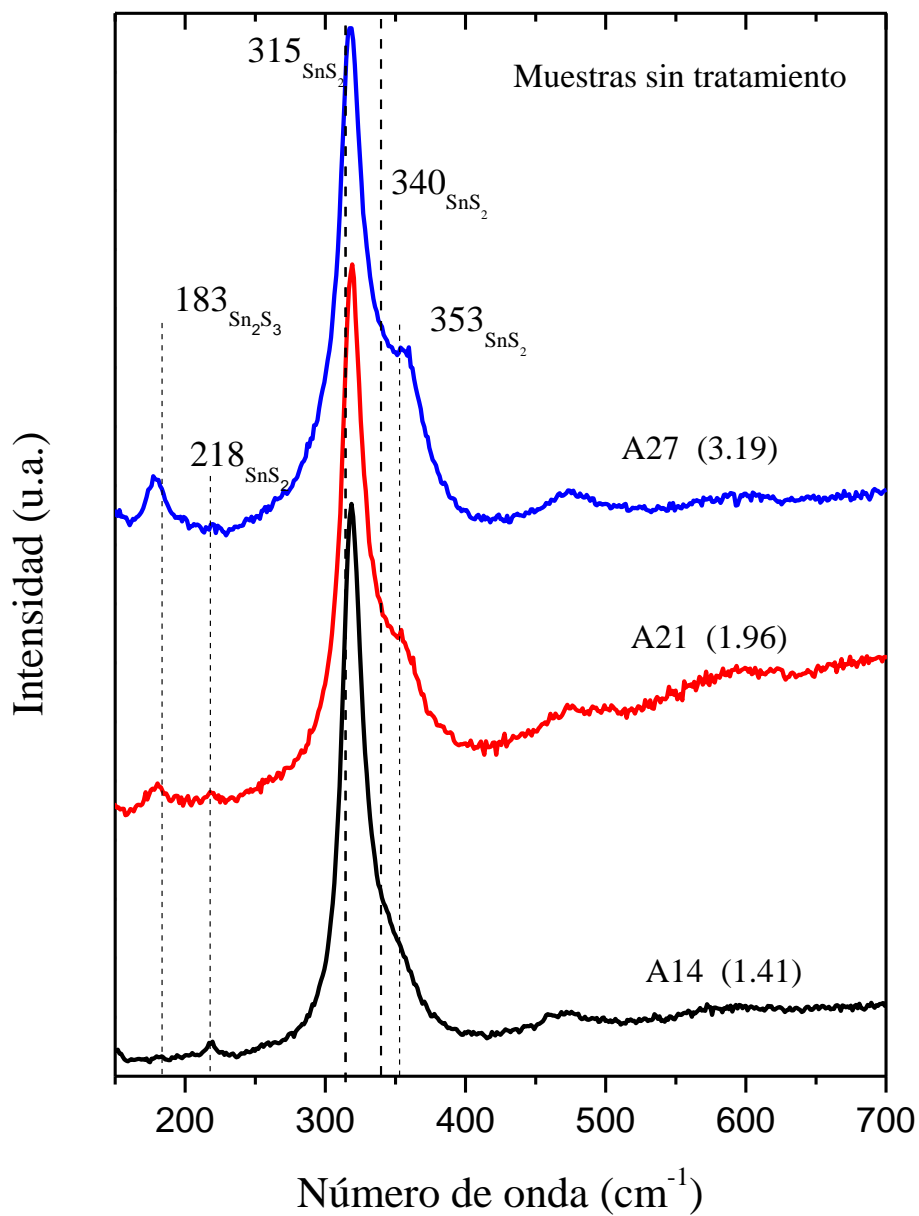


Figura 3.11. Espectros Raman de la muestra A14, A21 y A27 sin tratamiento térmico.

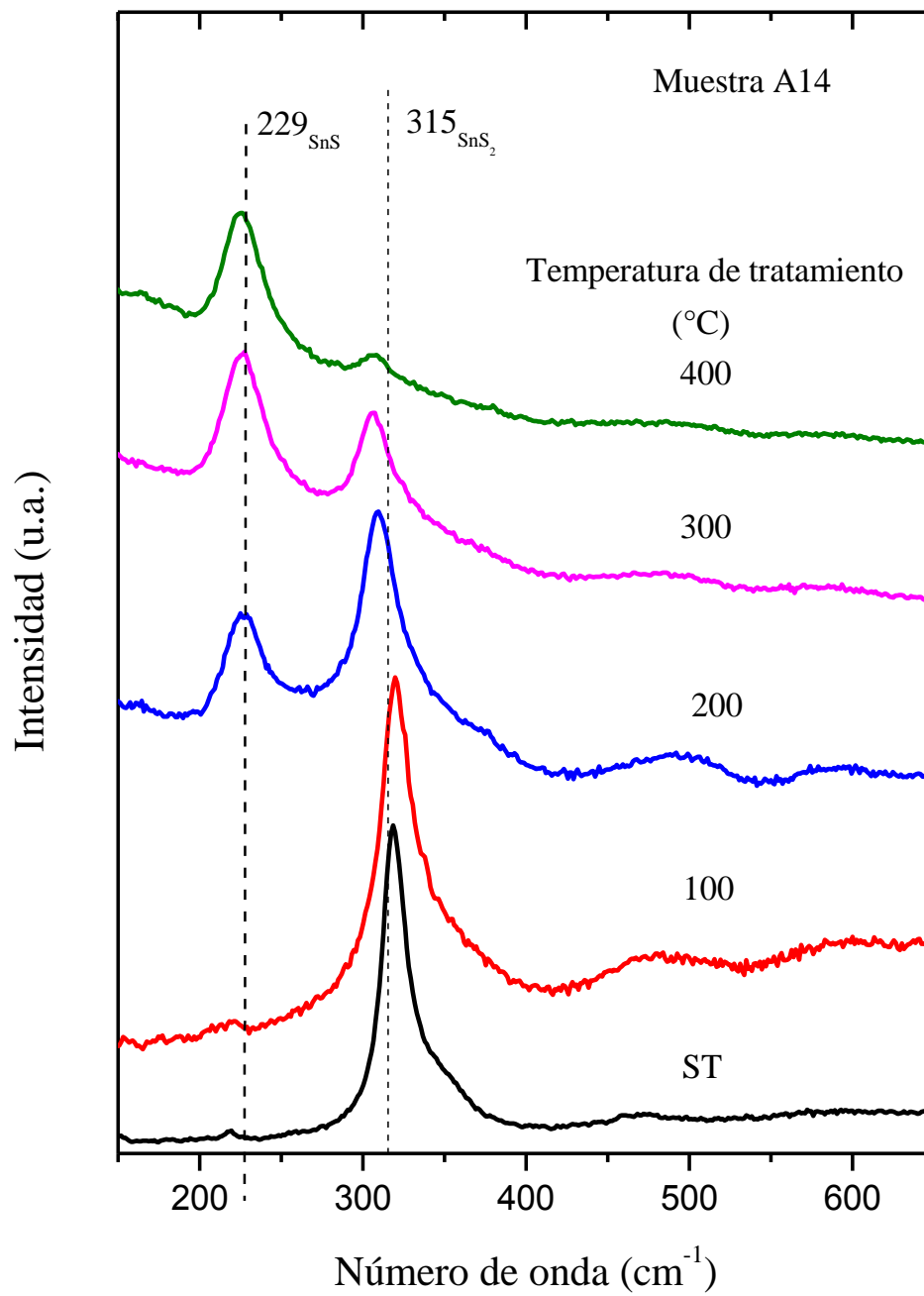


Figura 3.12. Espectros Raman de la muestra A14 sin y con tratamiento térmico.

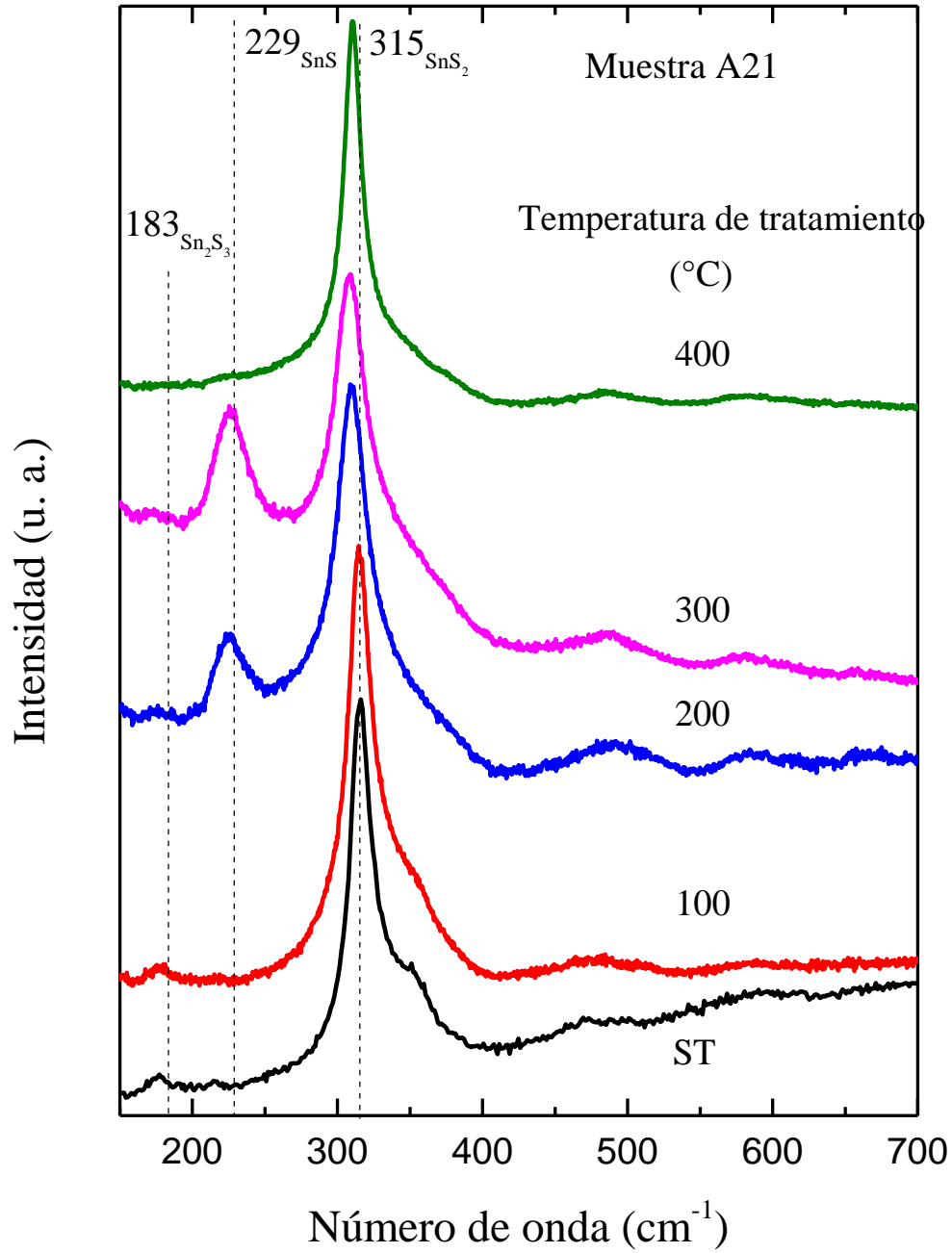


Figura 3.13. Espectros Raman de la muestra A21 sin y con tratamiento térmico.

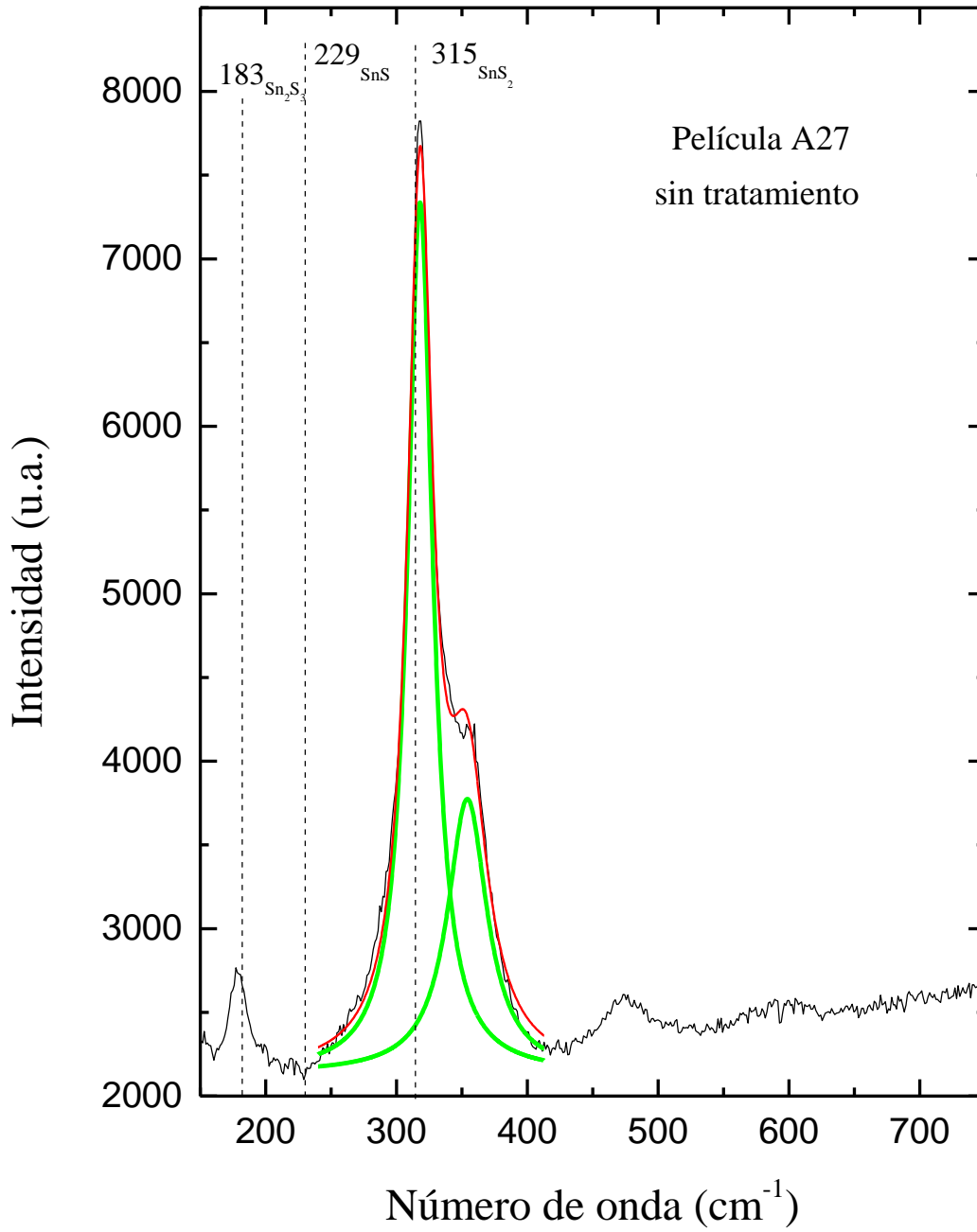


Figura 3.14. Deconvolución del pico principal de la película A27 sin tratamiento térmico.

Tabla 3.6. Posición de los picos principales de las películas A14, A21 y A27 sin tratamiento

Muestra	P ₁ (cm ⁻¹)	P ₂ (cm ⁻¹)	P ₃ (cm ⁻¹)	P ₄ (cm ⁻¹)
A14STT	-	219.0	318.8	342.4
A21STT	180.0	219.1	318.7	346.8
A27STT	179.3	-----	318.0	354.1

Tabla 3.7. Posición de los picos (P) y anchuras medias (ΔP) de las líneas observadas en la película A14.

Muestra	P (cm ⁻¹)	ΔP (cm ⁻¹)	P (cm ⁻¹)	ΔP (cm ⁻¹)	P (cm ⁻¹)	ΔP (cm ⁻¹)
A14STT	218.4	6.6	318.8	16.7	342.4	55.9
A14TT100	220.4	71.7	319.9	21.5	346.1	104.5
A14TT200	225.3	42.7	309.7	23.2	316.4	136.8
A14TT300	225.1	56.7	306.4	32.9	344.5	60.9
A14TT400	224.9	42.0	305.9	21.5	-----	-----

Tabla 3.8. Posición de los picos (P) y anchuras medias (ΔP) de las líneas observadas en la película A21.

Muestra	P (cm ⁻¹)	ΔP (cm ⁻¹)	P (cm ⁻¹)	ΔP (cm ⁻¹)	P (cm ⁻¹)	ΔP (cm ⁻¹)
A21STT	218.4	5.0	318.7	16.8	346.8	73.1
A21TT100	217.6	2.8	316.7	17.1	332.5	83.5
A21TT200	224.9	42.2	311.6	22.4	317.2	145.2
A21TT300	224.9	57.9	310	22.1	320.3	124.8
A21TT400	-----	-----	313.1	16.5	-----	-----

Como se ve en la figura 3.11 la posición de los picos fonónicos (317, 218 y 178 cm^{-1}) está en buen acuerdo con la de las líneas reportadas para el SnS_2 y Sn_2S_3 , respectivamente. Además, el hombro superpuesto a la línea principal (317 cm^{-1}), que incrementa su intensidad conforme aumenta el S, se puede asociar a otras líneas del SnS_2 . Estos resultados indican que al variar los precursores, dentro de la resolución del análisis de micro Raman, se obtuvieron películas de SnS_2 para la razón atómica más baja y compositos de Sn_2S_3 - SnS_2 para razones atómicas superiores. La aparición de las líneas asociadas al Sn_2S_3 , puede explicarse considerando que en la solución de crecimiento además de obtenerse al Sn^{4+} es posible la formación del estado de oxidación Sn^{+3} , lo que da origen a la formación de dicho compuesto [47].

En los espectros de Raman, se observa con claridad que en general a medida que crece la temperatura disminuye la intensidad relativa de las líneas fonónicas asociadas al Sn_2S_3 y al SnS_2 , mientras que la del SnS se incrementa (Figuras 3.11 y 3.12). La reducción en intensidad puede deberse a dos mecanismos posibles, el primero es debido a la gran cantidad de defectos, impurezas o complejos que se forman al reducirse la cantidad de S, ya que estos perturban a la red y reducen la manifestación de los fonones. Además, que esto explicaría el incremento de la anchura media. El segundo mecanismo, es que los compuestos se están dissociando (SnS_2) o se dissociaron completamente (Sn_2S_3), lo que reduce su cantidad y así la intensidad de vibración asociada a cada compuesto. Sin embargo, no se puede descartar que, tomando en cuenta que a partir de $200\text{ }^\circ\text{C}$ se manifiesta el fonón asociado al SnS , lo más probable es que el abandono de S está permitiendo la transformación de parte de los compuestos Sn_2S_3 y SnS_2 a SnS . Esto estaría de acuerdo con las conclusiones parciales de absorción y EDS.

3.6. Corriente en oscuro y fotocorriente

Para realizar los análisis de corriente en oscuro y fotocorriente se requiere preparar contactos metálicos sobre las películas de SnS_2 , para lo cual primero se fija la muestra entre dos placas de aluminio para evitar que ésta se mueva durante la colocación de una película de pintura de plata, se deja un espacio libre de 3 mm entre los contactos (Figura 3.15a), que es donde se iluminará la muestra, la pintura se deja secar y después se pegan alambres delgados de cobre con pintura (Figura 3.15b) [52]. Los contactos deben ser óhmicos, es decir, cumplir con una relación lineal entre la corriente y voltaje (contacto óhmico), lo que garantiza que no interferirá en la caída de tensión que se produce al paso de la corriente por el circuito eléctrico [53].

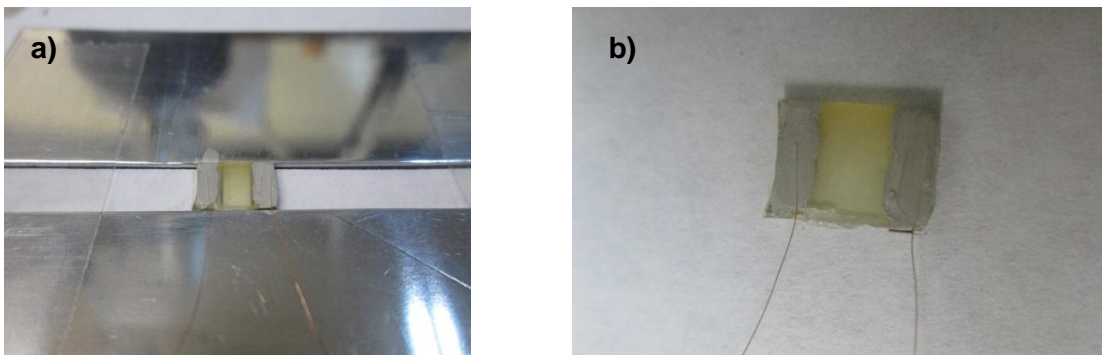


Figura 3.15. a) Colocación de los contactos de plata y b) Pegado de alambres de cobre sobre la muestra.

Como la corriente en oscuro es una propiedad que permite determinar si los contactos utilizados cumplen con la condición de ser óhmicos, es decir, que no aportan portadores a las propiedades medidas, es necesario caracterizarlos. Para esto se empleó un sistema mostrado en la figura 3.16, el cual está formado por una fuente de corriente programable marca Keithley modelo 224, un medidor de corriente-voltaje marca Keithley modelo 6517 y una PC para controlar el experimento. Las mediciones se realizaron en oscuro en el intervalo de -25 a 25

Volts en intervalos de 0.5 Volts con un tiempo de integración de 3 segundos entre cada medición.

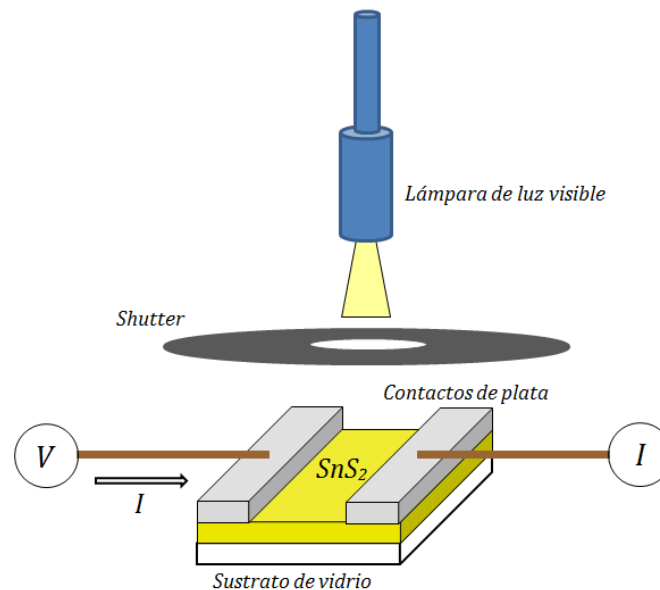


Figura 3.16. Diagrama experimental para medidas de Corriente-Voltaje.

Las medidas de fotocorriente se realizaron con las mismas condiciones que en oscuro, la diferencia es que se utilizó como fuente de excitación una lámpara de Tungsteno-Halógeno (Fiber lite-DC-9509) con una potencia de 95.0 ± 0.2 mWatts/mm² de luz blanca (sólo visible).

Una vez realizadas las dos mediciones se elabora un gráfico de corriente en función de voltaje (Figura 3.17), la cual es representativa de todas las muestras; como el resultado del grafico son líneas rectas, entonces cumplen con la ley de Ohm. Por lo tanto, el inverso de la pendiente respectiva determinará la resistencia, una vez calculadas la resistencia en oscuro y con luz de cada muestra, y haciendo la aproximación a película delgada, se evaluaron la resistividad y la fotosensibilidad (ecuaciones 1.9 y 1.10, respectivamente). Los valores obtenidos se presentan en la tabla 3.9 para las muestras sin tratamiento térmico (A14, A21 y A27), ahí se aprecia que el aumento de la razón atómica con

respecto al S propicia que las películas sean más resistivas. Por otro lado, en las tablas 3.10 y 3.11 se presentan las resistividades para las muestras A14 y A21, respectivamente, las cuales fueron tratadas. En ambas tablas se puede observar que en general la resistividad se incrementa con el aumento de la temperatura de tratamiento.

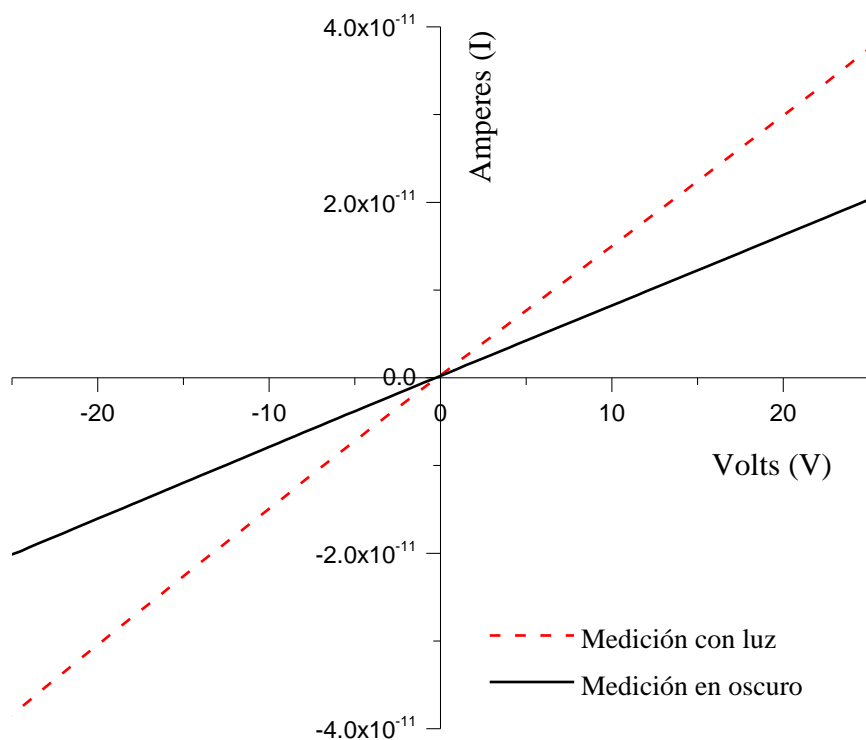


Figura 3.17. Gráfica característica de corriente en función del voltaje, medida en obscuro y con luz blanca correspondiente a la muestra A14STT.

Tabla 3.9. Propiedades eléctricas de las películas A14, A21 y A27 sin tratamiento térmico.

Muestra	$R_0 (\Omega) \times 10^{10}$	$R_L (\Omega) \times 10^{10}$	S	$\rho (\Omega \text{ cm}) \times 10^8$
A14STT	123.031	66.401	-0.460	2.610
A21STT	120.438	77.160	-0.359	4.334
A27STT	460.511	420.009	-0.087	3.841

Tabla 3.10. Propiedades eléctricas y fotoeléctricas de la película A14.

Muestra	$R_0 (\Omega) \times 10^{10}$	$R_L (\Omega) \times 10^{10}$	S	$\rho (\Omega \text{ cm}) \times 10^8$
A14STT	123.031	66.401	-0.460	2.610
A14TT100	1099.626	1074.114	-0.023	23.331
A14TT200	1819.174	1727.713	-0.050	27.018
A14TT300	2807.412	1456.452	-0.481	47.652
A14TT400	2668.802	2237.637	-0.162	39.636

Tabla 3.11. Propiedades eléctricas y fotoeléctricas de la película A21.

Muestra	$R_0 (\Omega) \times 10^{10}$	$R_L (\Omega) \times 10^{10}$	S	$\rho (\Omega \cdot \text{cm}) \times 10^8$
A21STT	120.438	77.160	-0.359	4.334
A21TT100	323.311	307.314	-0.049	9.695
A21TT200	639.795	533.903	-0.166	19.185
A21TT300	3591.954	2778.550	-0.226	107.710
A21TT400	4006.410	2136.296	-0.467	84.096

Antes de iniciar la discusión sobre las propiedades eléctricas y fotoeléctricas, es necesario mencionar que cuando la fotosensibilidad (ecuación 1.10) es negativa y grande, esto significa que se tiene una resistencia ($R=V/I$) con luz muy baja, es decir la corriente en este caso es superior a la generada térmicamente. Por lo tanto, sensibilidades negativas grandes indican generación de portadores con luz altas.

Como se puede ver en la tabla 3.9, *la resistividad de las películas es muy grande, lo que evitó la determinación de la misma mediante el método de cuatro puntas (Van der Paw) y se tuvo que utilizar la aproximación de que las películas se consideran como un bloque de material* (Figura 1.9). Esto limitó la determinación del tipo de portador, ya que no se obtuvo señal por el método de punta caliente. Así, la fotosensibilidad y la resistividad de las películas se modifican conforme aumenta la cantidad de S, sin embargo, no se observa alguna tendencia. El incremento se puede explicar considerando la descripción del comportamiento de la banda prohibida y el Raman, es decir, el aumento de S genera defectos e impurezas que dispersan a los portadores y en consecuencia reducen la conductividad aumentando así a la resistividad de la película.

En los resultados de propiedades eléctricas, en general tanto la fotosensibilidad como la resistividad cambian cuando se incrementa la temperatura, reduciéndose la primera e incrementándose la segunda (ver Tablas 3.10 y 3.11). Así, cuando se incrementa la temperatura la fotocorriente se reduce y la fotosensibilidad también. Esto se puede explicar considerando que al aparecer otro tipo de impurezas y defectos resultado del cambio en la concentración de S, estos dispersan en mayor medida a los electrones generados térmicamente y con luz, además de las fracturas generadas por el tratamiento térmico impiden el movimiento de portadores, observándose los comportamientos antes indicados. El cambio de comportamiento observado en 400 °C, se puede explicar considerando lo señalado en Raman, es decir, que a esta temperatura de tratamiento ya se observa un dominio de la señal asociada al SnS el cual tiene banda prohibida menor a la del SnS₂ y por lo tanto se espera que se vea disminuida la energía de absorción y por lo tanto se incrementen la concentración de portadores y así la fotosensibilidad. Entonces, considerando estos resultados y los anteriores, se puede decir que existe una menor densidad de defectos en las muestras sin tratamiento y la muestra tratada a 400 °C, debido el dominio del SnS₂ o al del SnS, respectivamente.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo se concluye lo siguiente:

- Las películas obtenidas son policristalinas y presentan las características propias del método CBD, es decir, están constituidas de un fondo relativamente uniforme, con grandes granos y aglomerados en la superficie.
- La variación de la concentración molar de los precursores permitió obtener películas con exceso de Sn y S y la estequiometrica, es decir, razones atómicas (S/Sn) de 1.41, 3.19 y 1.96.
- El incremento de S, aumenta la banda prohibida y genera un segundo compuesto (Sn_2S_3) en las películas.
- El tratamiento térmico cambia la morfología y composición de las películas, generando grietas y reduciendo la cantidad de S.
- La espectroscopia Raman muestra que la reducción de S por el tratamiento térmico modifica la constitución de las películas, transformandolas de SnS_2 a un composito formado por SnS-SnS₂.
- La energía de banda prohibida se reduce conforme se reduce la cantidad de S, lo cual se atribuye tanto a la modificación de las bandas de impureza como a la transformación del material.
- Los contactos utilizados fueron adecuados, ya que cumplen con ley de Ohm ($V = IR$). La resistividad y fotosensibilidad no presentan alguna tendencia con el tratamiento, debido al efecto de la modificación de impurezas y a la generación de las grietas.
- El tratamiento térmico no mejora la fotosensibilidad de las películas, ya que sin tratamiento esta propiedad fue mayor.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Secretaria de Energía (mayo de 2013). Sector eléctrico nacional: generación bruta. Recuperado en mayo de 2013 de http://sener.gob.mx/res/PE_y_DT/ee/Generacion_Bruta_de_Energia_Electrica.pdf
- [2] Etgar, L. (2013). Semiconductor nanocrystals as light harverters in solar cells, (2013), *Materials*, **6**, 445-459. DOI:10.3390/ma6020445
- [3] Britt, J. and Ferekires, C. (1993). Thin-films CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency, *Applied Physics*.**62** (22), 2851-2852.
- [4] Yahia Jaber, A., NoaimanAlamri, S. and Salah Aida M. (2012).SnS₂ thin film deposition by spray pyrolysis, *Japanese Journal of Applied Physics*. **51**. DOI: 10.1143/JJAP.51.065801
- [5] Premier Farnell Company (febrero de 2013). RoHS stakeholder consultation into restricted substances. Recuperado en abril de 2013, de <http://element14.com/community/community/legislation/europe/rohs/blog/2013/02/04/rohs-stakeholder-consultation-into-restricted-substances>
- [6] Ortuño López, M. B., Sotelo Lerma, M., Mendoza Galván, A. and Ramírez Bon, R. (2004). Chemically deposited CdS films in an ammonia-free cadmium-sodium citrate system, *Thin Solid Films*, **457**, 278-284.
- [7] New Jersey department of health (junio de 2009). Hoja informativa sobre sustancias peligrosas (Cadmio). Recuperado en abril de 2013, de <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0305sp.pdf>
- [8] Ecologistas en acción (octubre de 2010). Cadmio en paneles fotovoltaicos. Recuperado en marzo de 2013, de <http://ecologistasenaccion.org/article18685.html>
- [9] Chu T. L., Chu S. S., Ferekides C., Wu C. Q., Britt J. and Wang C. (1991). 13.4% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells, *Journal of Applied Physics*, **70**

- [10] Anithambigai P., Shanmugan S., Mutharasu D. and Kamarulazizi I. (2010). Studies on structural properties of CdTe (doped Ag) thin films on glass substrates-solar cells applications, American Institute of Physics.
- [11] Tippens, P. E. and Ramirez, G. E. (2001). Física, conceptos y aplicaciones. USA: McGraw-Hill.
- [12] McKelvey, K. P. (1992). Física del estado sólido y de semiconductores. Mexico: LIMUSA
- [13] Shalimova, K. V. (1975). Física de los semiconductores. Rusia: MIR Moscú.
- [14] León López, E. G. (1984). Física de los cristales. México: LIMUSA.
- [15] Falicov, L. M. (1967). La estructura electrónica de los sólidos. USA: Departamento de física e Instituto James Franck, Universidad de Chicago.
- [16] Patil, S. G. and Tredgold, R. H. (1971). Electrical and photoconductive properties of SnS₂ crystals, Journal of Physics D: Applied Physics, **4**, 718-722.
- [17] Bryushinin, M.A., Dubrovskii, G. B., Petrov, A. A., Sokolov, I. A. Vainos, N. A. and Kalpouzos, C. (2002). Nonstationary photovoltage induced in tin disulfide crystals under strong surface excitation, Physics of the Solid State, **41**, 7, 1254-1256.
- [18] Zhu, H., Ji, X., Yang, D. (2006). Hydrothermal synthesis and characterization of novel aloe-like SnS₂ nanostructures, J Mater SCI, **41**, 3489-3492. DOI:10.1007/s10853-005-5911-y
- [19] Deshpande, N. G. et al. (2007). Growth and characterization of tin disulfide (SnS₂) thin film deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) technique, Journal of Alloys and Compounds, **436**, 421-426. DOI:10.1016/j.jallcom.2006.12.108
- [20] Yahia Jaber, A., Noaiman Alamri, S., and Salah Aida, M. (2012). SnS₂ thin film deposition by spray pyrolysis, Japanese Journal of Applied Physics, **51**. DOI:10.1143/JJAP.51.065801

- [21] Fadavieslam, M. R., Shahtahmasebi, N., Rezaee-Roknabadi, M., and Bagheri-Mohagheghi, M. M. (2011). A study of the photoconductivity and thermoelectric properties of Sn_xS_y optical semiconductor thin films deposited by the spray pyrolysis technique, *The Royal Swedish Academy of Sciences*, **84**. DOI:10.1088/0031-8949/03/035705
- [22] Prince, L. S., Parkin, I. P., Hardy, M. E. and Clark, J. H. (1999). Atmospheric pressure chemical vapor deposition of tin sulfides (SnS , Sn_2S_3 and SnS_2) on glass, *Chemical Mater*, **11**, 1792-1799.
- [23] Lokhande, C. D. (1990). A chemical method for tin disulphide thin film deposition, *Applied Physics*, **23**, 1703-1705.
- [24] Qiong, W., Lifang, J., et al. (2013). One-pot synthesis of three-dimensional SnS_2 hierarchitectures as anode material for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, **239**, 89-93.
- [25] Dubrovskii, G. B. and Shelykh, A. I. (1998). Photoelectric properties of tin disulfide, *Physics of the Solid State*, **40** (8), 1295-1296.
- [26] Dubrovskii, G. B. (1998). Crystal structure and electronic spectrum of SnS_2 , *Physics of the Solid State*, **40** (9), 1557-1562.
- [27] Gordillo, G., Botero, M., Calderón, C. and Bartolo Pérez, P. (2010). Study of SnS_2 :Bi thin films deposited by sulfurization, *Revista Colombiana de física*, **42**, 818-822.
- [28] Méndez Muñiz, J. M. y Cuervo García, R. (2011). Energía solar fotovoltaica. España: Fundación Confemetal.
- [29] Oliva, A. I., Solís Canto O., Castro Rodríguez, R., Sosa, V. y Quintana, P. (2000), Películas delgadas de CdS: Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de depósito. *Superficies y Vacío*, **10**, 15-19

- [30] Rachieva, T. M., Dragieva, D. H. and Djoglev, P. P. (1973). Thin CdSe films obtained by the method of chemical deposition with selenurea, *Thin Solid Films*, **17**, 85-91. DOI:10.1016/0040-6090(73)90008-4.
- [31] Martínez Romero, N. E. (2010). Efecto del tiempo de depósito sobre la fotocatalisis y fotocorriente de películas de CdS crecidas por baño químico (Tesis de licenciatura). México, Puebla, Pue: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [32] Burriel Martí, F., Arribas Jimeno, S., Lucena Conde, F. and Hernández Méndez, J. (1985). Química analítica cualitativa. Thomson.
- [33] De Jesús Varela, G. (2014). Efecto de la temperatura del crecimiento y del tensoactivo sobre las propiedades ópticas y morfológicas de nanopartículas de disulfuro de estaño. (Tesis de maestría). México, Puebla, Pue.: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- [34] Bouroushian, M. (2010), Electrochemistry of Metal Chalcogenides, England: Springer
- [35] Pankove, J. I. (1975). Optical processes in semiconductors. USA: Devor
- [36] Skoog, D. A., Holler, F. J. and Crouch, S. R. (1998). Principios de análisis instrumental. USA: McGraw-Hill.
- [37] Romero, J. R., Nakamoto, K and Brown, C. W. (2008). Introductory Raman spectroscopy. USA: Academic Press.
- [38] Tacaman, M. J. y Gasga, J. R. (1995). Microscopia electrónica: Una visión del microcosmos. México: Fondo de Cultura Económica.
- [39] Mora Mariano D., Hernández Torres M. E. (2013) Memorias en extenso, Jóvenes Investigadores VIII, Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería Química, BUAP. México.
- [40] Kittel C. (1995). Introducción a la física del estado sólido. España: Reverte.
- [41] Shackelford, J. F. (2005). Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros. USA: Prentice Hall.

- [42] Williams, D. B. and Carter, C. B. (1996). Transmission electron microscopy. A textbook for materials science. USA: Plenum Press.
- [43] Golstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P. et al. (1992). Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. USA: Plenum Press.
- [44] Güneri, E., Göde, F., Boyarbay, B. and Gümüş, C. (2012). Structural and optical studies of chemically deposited Sn₂S₃ thin films. Materials Research Bulletin, **47**, 3738-3742.
- [45] Calixto, M. E., Albor Aguilera, M. L., Tufiño Velázquez, M., Contreras Puente, G. and Morales Acevedo, A. (2011), Solar Cells Thin Film Technologies, 237-252.
- [46] Jayasree, Y., Chalapathi, U. and Sundara Raja, V. (2013), Growth and characterization of tin sulphide thin films by chemical bath deposition using ethylene diamine tetra-acetic acid as the complexing agent. Thin solid films, **537**, 149-155.
- [47] Sousa, M. G., da Cunha, A. F. and Fernandes, P. A. (2014). Annealing of RF-magnetron sputtered SnS₂ precursors as a new route for single phase SnS thin films. Journal of alloys and compounds, **592**, 80-85.
- [48] Universidad de Sevilla (febrero de 2014). Departamento de física aplicada III. Recuperado en enero de 2015 de http://laplace.us.es/wiki/index.php/Coeficientes_de_dilataci%C3%B3n_%28GIE%29
- [49] Sandip V. (2014). High pressure and low temperature Raman spectroscopy and resistivity studies of metal chalcogenides single crystal, (Tesis de doctorado) India, Sardar Patel University.
- [50] Ramakrishna Reddy, T. et al (2002), Materials letters, **56**, 108-111.
- [51] Libro web de química del NIST, Base de datos de referencia estándar del NIST número 69. Recuperado en enero de 2015 de <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

- [52] Demir R. and Gode F. (2015), Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline CdS thin films grown by chemical bath deposition method, Chalcogenide Letters, **12**, 2, 43-50.
- [53] Devika, M., Koteeswara Reddy, N., Patolsky F. and Gunasekhar K. R. (2008), Ohmic contacts to SnS films: selection and estimation of thermal stability, Journal of Applied Physics, **104**, 124503, DOI: 10.1063/1.3041622