



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

"CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS DE SULFURO DE ESTAÑO IMPURIFICADAS CON PLATA."

T E S I S

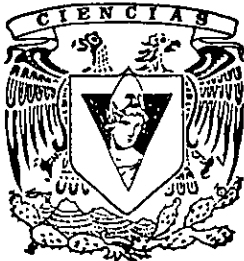
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

P R E S E N T A :

JUAN CARLOS ZEPEDA GARCIA

279054



DIRECTOR DE TESIS: DR. ARMANDO ORTIZ REBOLLO



MEXICO, D. F.

FACULTAD DE CIENCIAS SECCION ESCOLAR

2000



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**MAT. MARGARITA ELVIRA CHÁVEZ CANO**  
Jefa de la División de Estudios Profesionales  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

realizado por **Juan Carlos Zepeda García**  
Con número de cuenta **8535068-1**, pasante de la carrera de **Física**  
Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de tesis	Dr. Armando Ortiz Rebollo <i>Armando Ortiz Rebollo</i>
Propietario	<i>Maria de los Angeles Ortiz Flores</i>
Propietario	Dra. María de los Angeles Ortiz Flores
Propietario	Dr. Eduardo Andrade Ibarra <i>Eduardo Andrade Ibarra</i>
Suplente	Dr. Juan Carlos Alonso Huitfón <i>Juan Carlos Alonso Huitfón</i>
Suplente	Dra. María del Pilar Constanza Ortega Hernal <i>María del Pilar Constanza Ortega Hernal</i>

*Patricia Goldstein*



Consejo Departamental de Física

Coordinadora de Licenciatura **FACULTAD DE CIENCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Dra. Patricia Goldstein ~~Henache~~

## **Agradecimientos:**

Al Dr. Armando Ortiz Rebollo por proporcionarme los conocimientos necesarios para la conclusión de este trabajo y orientarme académicamente en los momentos más precisos.

Al Instituto de Investigación en Materiales (UNAM) por el préstamo de equipo y material bibliográfico, al mismo tiempo por la atención brindada a mi trabajo y a mi persona. A Investigadores del Instituto:

Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

I.Q. Leticia Baños López

M. en C. José Guzman Mendoza

Por mencionar algunos.

Al Proyecto IUSA-IIM que proporcionó el apoyo económico para este trabajo.

Al Físico Arcadio Huerta Hernández por el asesoramiento en computo.

Al personal académico y administrativo de la Facultad de Ciencias de donde soy egresado.

# INDICE

Introducción		1
<b>Capítulo 1</b>	<b>Teoría y conceptos generales</b>	
Sección 1.1	Análisis cristalográfico	3
	Sólidos cristalinos	4
	Sistemas cristalinos	6
	Redes de Bravais	7
	Difracción de rayos x	9
	Análisis por Fluorescencia de rayos x	
Sección 1.2	Teoría de bandas	13
	Funciones de Bloch	14
	Modelo de Kronig-Penney de un cristal unidimensional infinito	17
Sección 1.3	Energía de activación y conductividad eléctrica	21
Sección 1.4	Propiedades ópticas y transiciones interbandas	23
	Transmisión óptica	26
	Fenómenos de absorción	28
	Transiciones directas permitidas	
	Transiciones indirectas	
<b>Capítulo 2</b>	<b>Proceso y método de elaboración de películas delgadas de SnS</b>	
Sección 2.1	Proceso de rocío pirolítico	31
Sección 2.2	Preparación de las muestras	35
Sección 2.3	Características generales de las muestras	37
<b>Capítulo 3</b>	<b>Resultados y discusión</b>	
Sección 3.1	Caracterización de las muestras	37
	Difracción de rayos x	42
	Composición química	45
	Transmisión óptica	50
	Conductividad eléctrica	51
	Energía de activación	53
Sección 3.2	Conclusión	
	<b>Bibliografía y referencias</b>	55

## Introducción

Debido a sus propiedades ópticas y eléctricas el SnS es de gran atracción para una gran variedad de aplicaciones<sup>I</sup>. Se ha reportado que el ancho de la banda prohibida, determinada ópticamente, es del orden de 1.3 eV, que esta en el rango de 1.12 eV para el silicio, a 1.43 eV para el compuesto GaAs, por lo cual es apropiado para aplicaciones en celdas solares, ya que en este intervalo de energías se absorbe todo el espectro solar<sup>II</sup>. El sulfuro de estaño es un compuesto binario IV-VI que tiene una estructura cristalina ortorrómbica en capas y con enlaces en parte iónico y en parte covalente. El sulfuro de estaño puede ser descrito a lo largo de los ejes *c*, como un compuesto de capas dobles de átomos de estaño y azufre enlazados de forma compacta, mientras que el enlace entre capas es de tipo Vander Waals<sup>III</sup>.

Las películas delgadas de este material han sido preparadas por distintos métodos<sup>IV</sup>. Aunque los materiales que se han depositado con mayor éxito son los óxidos ya que están expuestos al aire del medio ambiente. Esta técnica es relativamente simple y barata y no necesita vacío, aunque puede tener muchas variantes. Una característica importante del proceso de rocío pirolítico es que este permite al mismo tiempo la preparación tanto del material a depositar como su impurificante. Otra característica importante de este método es que se pueden cubrir sustratos de grandes áreas. Existen reportes en los que se describe un sistema de rocío pirolítico similar al usado para este trabajo<sup>V</sup>.

El sistema utilizado en este sistema fue neumático, es decir el gas portador de los reactivos fue aire, empujado a cierta presión hacia una boquilla, permitiendo así la formación de pequeñas gotas del orden de micras, que reaccionan a cierta temperatura, controlada por un calentador alimentado por una fuente de voltaje.

La intención primordial de este trabajo fue la impurificación del compuesto sulfuro de estaño con plata, y así poder incrementar la magnitud de su conductividad eléctrica. Si se considera que la plata tiene una valencia de +1 y su incorporación es sustitucional en los lugares del estaño, esto puede originar un exceso de huecos libres, originando con esto un semiconductor tipo-p, con una conductividad eléctrica mayor a aquella que presenta el material no impurificado.

Se sabe que para aumentar la conductividad del SnS la impurificación puede ser realizada incorporando oro o cobre. Sin embargo, el cobre se oxida fácilmente por el contacto que tiene con el ambiente y, por motivos prácticos y de costo, no se realiza con oro. Cabe aclarar que el sulfuro de estaño se puede impurificar con algún otro elemento originando una conductividad eléctrica

tipo-p o tipo-n, dependiendo de la reacción química para formar dicho material, cantidad de impurezas, energía de enlace (afinidad electrónica) y la valencia que tenga el impurificante. En este compuesto el Sn presenta una valencia de +2, mientras que el azufre tiene una valencia de -2.

I tales como: heterouniones en película delgada de SnS/Cu<sub>2</sub>S, para aplicaciones solares[1], como parte de un colector solar tubular de vidrio[2], en sistemas de grabación holográfica, es decir contiene un alto coeficiente de absorción y reflexión [3]. Por ejemplo las propiedades ópticas del SnS han sido estudiadas en muestras monocristalinas, mostrando birrefringencia, es decir, tiene índices de refracción diferentes, para los ejes cristalográficos a y b [4].

II [5] Elkorashy A M Semicond. Sci Technol. 4 (1989) 382.

III [6] Fahrembruch A L and Bube R H in "Fundamentals of solar Cells" Academic Press, 1983. pag .39.

IV tales como: depósito catódico [7], depósito por vapor químico[8], depósito por fusión química [9,10], depósito por vapor químico asistido por plasma [11] y, recientemente, por rocío pirolítico[12,17]. La técnica de rocío pirolítico ha sido utilizada para depositar varios tipos de materiales, tales como: contactos conductores transparentes [13], semiconductores [14], películas luminiscentes[15,16].

# Capítulo 1

## Teoría y conceptos generales

### Sección 1.1

### Análisis cristalográfico

#### Sólidos Cristalinos

Los átomos en un sólido no son estacionarios, es decir cada átomo vibra con pequeñas amplitudes alrededor de su posición de equilibrio. La inmovilidad de las posiciones de equilibrio atómicas da lugar a una estructura fija y es lo que lo distingue de un líquido o gas. En los líquidos y gases, no se tiene una estructura fija.

La distribución de las posiciones atómicas de equilibrio define la estructura de un sólido. Se puede considerar que existen tres clases principales de sólidos: cristalinos, amorfos y poli cristalinos; en los cristalinos la posición atómica de equilibrio forma un patrón geométrico que se repite en el sólido, sin cambio en composición, dimensión u orientación, es decir cada átomo tiene un ambiente idéntico al de los demás. A esto le llamamos un arreglo periódico en tres dimensiones que es conocido como estado cristalino, aunque un sólido nunca posee periodicidad perfecta en tres dimensiones. Para simplificar la teoría, en el cálculo de las propiedades físicas se supone dicha periodicidad. En los amorfos sucede lo opuesto al estado cristalino, i.e. las posiciones atómicas de equilibrio no forman un patrón repetitivo, los enlaces de los átomos pueden ser bastante firmes entre si pero poseen poca o ninguna periodicidad. Un sólido poli cristalino esta hecho de un número grande de pequeños cristales (cristalitos); los átomos forman un patrón igual que en un monocristal, pero la orientación del patrón cambia abruptamente de un cristalito a otro. Como se muestra en la Figura. 1.1.1.



En general, se presenta un número relativamente pequeño de imperfecciones en la estructura del cristal, que sería perfecto de no suceder lo dicho anteriormente, esto produce cambios en el comportamiento físico del material, que no siempre esta compuesto de un sólo cristal, sino de conglomerados de pequeñas unidades (cristalitos), cada una con diferente orientación, separadas entre si por fronteras o limites de grano .

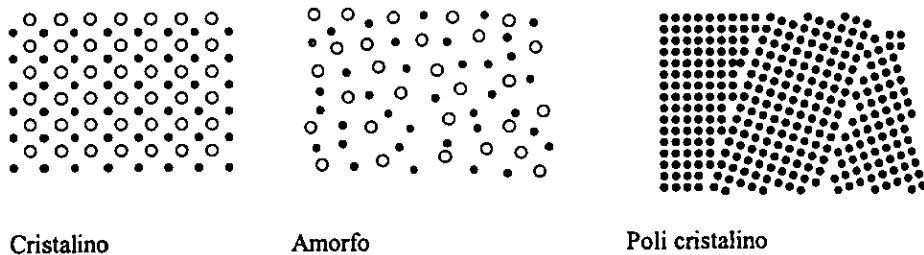


Figura 1.1.1 .Representación esquemática en dos dimensiones que muestra la diferencia entre las principales clases de sólidos según su estructura.

### Sistemas Cristalinos

Una red en dos dimensiones puede ser expandida por dos vectores base. Sean  $a$  y  $b$  dichos vectores; así cada punto de la red puede ser alcanzado por un vector de la forma:

$$r_n = n_1 a + n_2 b \tag{1.1.1}$$

donde  $n_1$  y  $n_2$  son enteros.

Dependiendo de las magnitudes de los vectores  $a$  y  $b$ , del ángulo  $\gamma$  entre ellos, se pueden construir redes de geometrias variadas, como se muestra en la figura 1.1.2. (a).

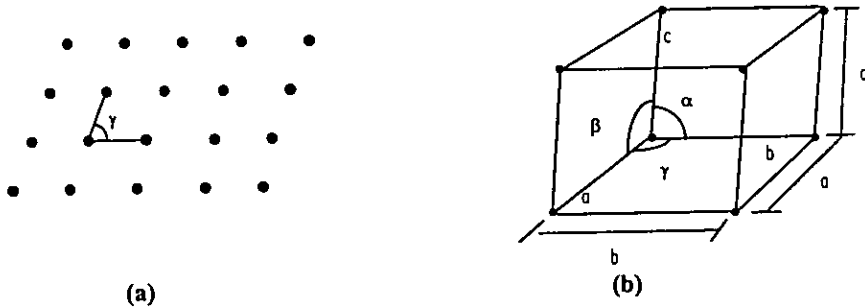


Figura 1.1.2 (a) Celda unitaria en una red bidimensional b) Celda unitaria tridimensional en términos de los parámetros de red.

Una estructura plana de un cristal es el resultado de la posición que ocupan los átomos en cada punto del paralelogramo.

Este procedimiento se puede ampliar para determinar celdas unitarias y vectores base en redes cristalinas tridimensionales, de manera que:

$$\mathbf{r} = n_1 \mathbf{a} + n_2 \mathbf{b} + n_3 \mathbf{c} \quad (1.1.2)$$

donde  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  son enteros.

En la fig.1.1.2 (b) se puede observar que la celda unitaria queda completamente definida en términos de seis parámetros: las tres magnitudes de los lados  $a$ ,  $b$ , y  $c$ , y los tres ángulos interaxiales  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  llamados parámetros de la red de una estructura cristalina. Se ha encontrado que los cristales sólo pueden tener siete combinaciones posibles de estos parámetros, los que representan diferentes sistemas cristalinos. Los siete sistemas cristalinos son cúbico, tetragonal, hexagonal, ortorrómbico, romboédrico, monoclinico y triclinico.

## Redes de Bravais

Por otro lado se puede demostrar que existen 14 formas de colocar los puntos en las redes cristalinas, de tal modo que todos los puntos tengan exactamente el mismo ambiente, a estas redes se les llama redes de Bravais y se agrupan en los siete sistemas cristalinos mencionados anteriormente, ver fig. 1.1.3.

Sistema	Elemento característico de simetría	Red de Bravais	Características de la celda unitaria
Triclinico	Ninguno	Simple	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Monoclinico	Un eje de rotación doble	Simple centrada en la base	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorrombico	Tres ejes de rotación doble mutuamente perpendiculares	Simple centrada en la base Centrada en el cuerpo Centrada en la cara	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	Un eje de rotación cuádruple o un eje de rotación-inversión cuádruple	Simple centrada en el el cuerpo	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	Cuatro ejes de rotación triple (diagonales cúbicas)	Simple centrada en el cuerpo Centrada en la cara	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	Un eje de rotación séxtuple	Simple	$a = b \neq c$ $\alpha = 120^\circ \quad \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal (Rombohédrico)	Un eje de rotación triple	Simple	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

Figura 1.1.3 Tabla que muestra las características de los 7 sistemas cristalinos

Así pues, en un cristal, se pueden definir sistemas de planos atómicos en su interior. La orientación de estos sistemas de planos, se especifica con tres números formando una triada y se les denomina como (hkl). Los números llamados índices de Miller, son los recíprocos de las intersecciones del plano con los ejes cristalográficos que tienen como origen cualquier átomo en el cristal y sus ejes de coordenadas se encuentran en la misma dirección a la de los parámetros de la red.

Los índices de Miller representan sistemas de planos formados por átomos del sólido, y a su vez dichos planos contienen ciertas densidades atómicas en ciertas direcciones. A los sistemas de planos se les puede determinar la distancia interplanar en función de los índices de Miller y de los parámetros de la red.

El análisis estructural es importante ya que algunas propiedades de los sólidos dependen de la estructura del material, es decir, de la manera en la cuál los átomos, iones, o moléculas son espacialmente arreglados. En el presente trabajo, el análisis de la estructura que presenta el material depositado se realiza en base a la difracción de rayos x.

### **Difracción de rayos x**

En general, el fenómeno de la difracción ocurre cuando una onda choca con una serie de átomos regularmente espaciados, los cuales dispersan la onda, pero los espacios entre los átomos deben ser comparables con la longitud de onda de la onda incidente. Sin embargo, la interferencia es una consecuencia de una relación entre las fases de dos o más ondas dispersadas por átomos.

Los rayos x son una forma de radiación electromagnética que tiene relativamente altas energías y, por tanto, longitudes de onda cortas, del orden del espaciamiento interatómico de los sólidos. Cuando un haz de rayos x incide sobre un material sólido, una porción de este haz es dispersada en todas direcciones por los electrones asociados con cada átomo, o ion, que esté dentro de la trayectoria de dicho haz en el material sólido.

Considerando la figura 1.1.4 la cual describe la incidencia de un haz de rayos x de longitud de onda  $\lambda$ , en dos planos paralelos de átomos A-A' y B-B', entonces se deduce por la Ley de Bragg la siguiente relación:

$$n\lambda = SQ + QT$$

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta + d_{hkl} \sin\theta = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (1.1.3)$$

En donde  $n$  indica el orden de la reflexión y puede ser cualquier entero. Si la Ley de Bragg no se satisface, entonces la interferencia es destructiva, así que se obtiene una intensidad muy baja del haz difractado. La distancia  $d_{hkl}$  entre los planos paralelos de átomos, varía de acuerdo a la estructura cristalina del sólido a analizar, y a la familia de planos que definen los índices  $(h k l)$

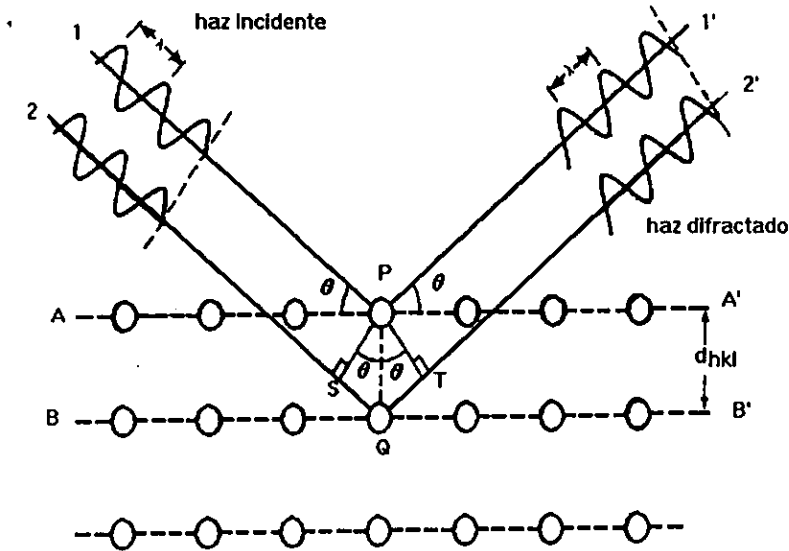


Figura 1.1.4 Difracción de rayos-x entre los planos de átomos (A-A' y B-B').

Otro efecto relacionado con la intensidad de rayos x difractados, es el efecto de absorción por el material a analizar, por el cuál es posible obtener fluorescencia, que sucede cuando electrones generados por un material **A**, son absorbidos por un material **B** y éste a su vez emite rayos x, dicho fenómeno es tratado a continuación.

## Análisis por fluorescencia de rayos x

Dicho fenómeno consiste en la producción de rayos x de un material al ser irradiado con electrones, una parte de la radiación incidente es absorbida originando la fluorescencia. En la técnica EDS se observa el fenómeno inverso a lo que ocurre en el efecto fotoeléctrico, es decir en lugar de incidir fotones sobre una muestra, inciden electrones y se emiten fotones

Si  $n$  representa el número total de electrones y  $n_f$  el número de transiciones asociadas con la emisión de fotones de rayos x, entonces el resto  $(n-n_f)$  representa el número de casos en que no hay emisión de rayos x. La fluorescencia producida  $W$  es definida como la fracción  $n_f/n$  de todas las transiciones electrónicas asociadas con la emisión de rayos x, entonces:

$$W = n_f/n \quad (1.1.4)$$

Tomando en cuenta que la dispersión, la cual es el resultado de una interacción entre electrones atómicos y un haz de rayos x, puede ocurrir en alguna parte, entonces podemos decir:

$$\int_V \rho(r) dv = Z \quad (1.1.5)$$

donde  $\rho(r)$  es la densidad de electrones,  $\rho(r)dv$  es la probabilidad de que un electrón se encuentre en un elemento de volumen  $dv$  y,  $Z$  es el número de electrones por átomo (número atómico de los átomos que componen el cristal), por lo que podemos decir que la probabilidad depende del número atómico promedio de la muestra a analizar.

Para el caso de la detección de fluorescencia de rayos x en las muestras de SnS impurificadas con plata y no impurificadas, se usó el principio de operación que se muestra en la figura 1.1.5.

Como se puede observar, la muestra delgada y transparente al haz, se encuentra entre objetivos (lentes), los cuales son de alta resolución.

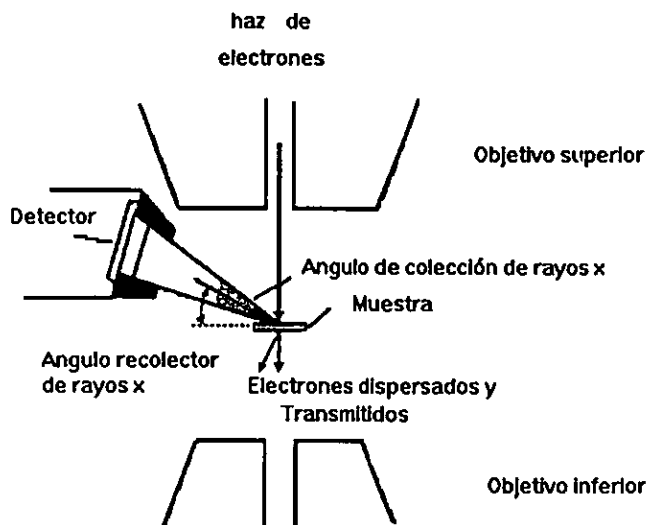


Figura 1.1.5 Diagrama esquemático de un detector de rayos-x de energía dispersiva.

La medición de las intensidades (cuentas por unidad de tiempo(seg.)) de rayos x puede ser convertida a una relación de composiciones que es descrita por :

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB} \frac{I_A}{I_B} \quad (1.1.6)$$

y

$$C_A + C_B = 1 \quad (1.1.7)$$

Donde  $C_A$  y  $C_B$  son las concentraciones relativas,  $I_A$  e  $I_B$  son las intensidades de los elementos A y B en la muestra, y  $k_{AB}$  es una constante de proporcionalidad, dicho factor no es una función de las cantidades relativas A y B de la muestra o del grosor de ésta, pero si es una función del voltaje de aceleración de los electrones.

Para películas delgadas , se ha estudiado la corrección de la ecuación (1.1.6) para (Goldstein 1977) la absorción y fluorescencia, obteniéndose:

$$\frac{C_A}{C_B} = k_{AB}^{TF} \frac{I_A}{I_B} \left[ \frac{(\mu/\rho)_{SPEC}^A}{(\mu/\rho)_{SPEC}^B} \right] \left\{ \frac{1 - \exp[-(\mu/\rho)_{SPEC}^B \rho t \cos ec \theta_x]}{1 - \exp[-(\mu/\rho)_{SPEC}^A \rho t \cos ec \theta_x]} \right\} \quad (*) \quad (1.1.8)$$

donde  $k_{AB}^{TF}$  es una constante de proporcionalidad para una película infinitamente delgada, y  $(\mu/\rho)_{SPEC}^X$  es el coeficiente másico de absorción para rayos x del elemento X;  $C_A$  y  $C_B$  son las concentraciones relativas de los elementos A y B en la muestra,  $\rho$  es la densidad de la muestra,  $\theta_x$  es el ángulo en que se reciben los rayos x, y  $t$  es el espesor de la muestra,  $\mu$  es el coeficiente de absorción lineal de la muestra.

(\*) Materials Science and technology, A comprehensive Treatment, RW. Cahn. P. Haasen. E.J.Kramer, Characterization of materials Volume 2A, Correction to Eq. (1.1.9), Goldstein 1977



A la ecuación 1.1.8 se le añadió la parte proporcional de las intensidades relativas (intensidad de radiación absorbida por la muestra/ intensidad de radiación incidente) de los elementos A y B en la muestra, en la determinación de concentraciones relativas de diferentes elementos por EDS, la incertidumbre es de  $\pm 1\%$ , dicho valor se justifica con la siguiente relación:

$$W_{A,M} = \frac{I_{A,M}}{I_{A,A}} \quad (1.1.9)$$

donde  $W_{AB}$  es la fracción de peso del elemento A en una matriz M,

$I_{AM}$  es la intensidad de la línea de rayos x de un elemento A en una matriz M,

$I_{AA}$  es la intensidad de la línea de rayos x de un elemento Z en su forma pura

Se sabe que el análisis por EDS es sensible en la detección de intensidades relativas emitidas por muestras al hacerles incidir un haz de rayos x, pero únicamente para superficies lisas.

### Funciones de Bloch

Las propiedades de los materiales dependen ,directa o indirectamente, de su sistema de electrones. En donde estos pueden ser descritos mediante funciones de onda y niveles de energía, para lo cual se resuelve la ecuación de Schrödinger dependiente de la posición. Considerando el siguiente modelo:

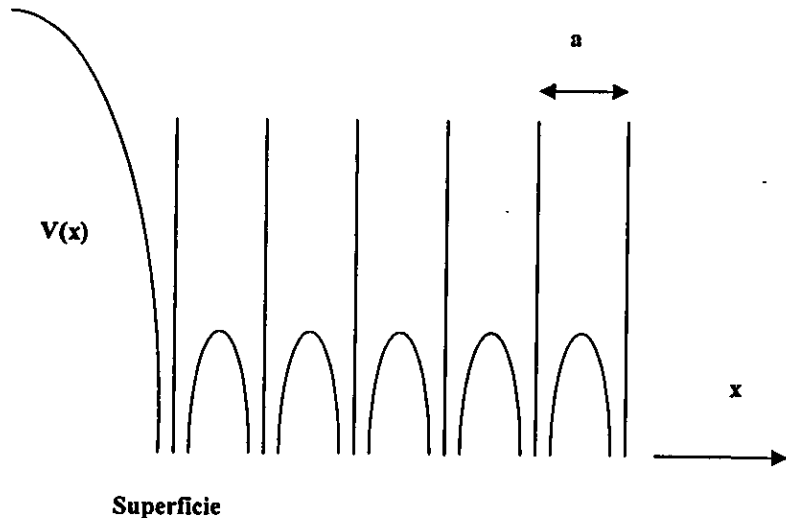


Figura 1.2.1 Representación esquemática de un potencial unidimensional en una red cristalina en un sólido.

El punto de vista más simple de la es el de un electrón en un cristal que tiene un potencial perfectamente periódico cuya periodicidad es la misma de la red excepto en la superficie, ver figura 1.2.1 En este modelo de un electrón en un sólido, el potencial periódico puede visualizarse como el surgimiento de una distribución de cargas puntuales asociadas a los iones centrales en los sitios de la red, más un promedio de la

contribución del potencial debido a los otros electrones de valencia pertenecientes al cristal. Es un promedio en el sentido, que existe una interacción de un sólo electrón con todos los demás. La ecuación de Schrödinger para un electrón en este potencial proporciona un conjunto de estados, que pueden ser ocupados (sujeto a las limitaciones del Principio de Pauli) por todos los electrones del cristal, partiendo de que dicho electrón es considerado inicialmente idéntico a todos los demás electrones del sistema.

Las funciones de onda para electrones con potenciales de energía, son parecidas a ondas planas, y la densidad de probabilidad para el desplazamiento de cualquiera de ellas a través de todo el sólido, es uniforme. Por lo tanto una función de onda plana en un sólido, se puede representar como:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (1.2.1)$$

donde  $\mathbf{k}$  es el vector de propagación de la onda, y  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  es una función periódica, con el mismo período de la red del cristal. A las funciones que tienen esta forma se les conoce como funciones de Bloch, y son funciones de onda de un electrón para un potencial periódico.

### **El modelo de Kronig-Penney de un cristal unidimensional infinito**

En la figura 1.2.2 se observa un pozo de potencial periódico que se extiende al infinito, el cual describe características generales del comportamiento cuántico de electrones en redes periódicas. Kronig y Penney fueron los primeros que investigaron

dicha solución como aproximación para un cristal. Este modelo sirve para ilustrar de manera explícita características del comportamiento cuántico en redes periódicas. Las funciones de onda asociadas, considerando éste modelo pueden ser calculadas por la ecuación de Schrödinger en una dimensión e independiente del tiempo, para un electrón en un potencial periódico,

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (\varepsilon - V(x)) \psi(x) = 0 \quad (1.2.2)$$

cuya solución debe ser una función de Bloch, según la sección anterior  $\psi(x) = e^{ikx} u(x)$ .

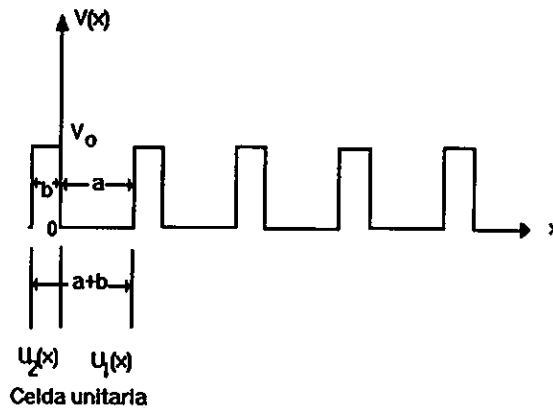


figura 1.2.2 Pozo de Potencial unidimensional infinito.

Este mismo modelo se extiende para pozos de potencial tridimensionales que es el caso de los cristalinicos, es decir se aplica un principio de superposición en direcciones ortogonales formando así capas. Sustituyendo en  $u_1(x)$  y  $u_2(x)$  en 1.2.2 llegamos a que:

$$\frac{d^2 u_1}{dx^2} + 2ik \frac{du_1}{dx} - (k^2 - \alpha^2) u_1(x) = 0 \quad (0 < x < a) \quad (1.2.3)$$

$$\frac{d^2 u_2}{dx^2} + 2ik \frac{du_2}{dx} - (k^2 - \beta^2) u_2(x) = 0 \quad (-b < x < 0) \quad (1.2.4)$$

donde  $\alpha = (2m\epsilon/\hbar^2)^{1/2}$  y  $\beta = (2m(\epsilon - V_0)/\hbar^2)^{1/2}$  cuyas soluciones son:

$$u_1(x) = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x} \quad (0 < x < a) \quad (1.2.6)$$

$$u_2(x) = Ce^{i(\beta-k)x} + De^{-i(\beta+k)x} \quad (-b < x < 0) \quad (1.2.7)$$

En donde A, B, C y D son constantes arbitrarias,  $\epsilon$  es la energía y considerando: la condición de continuidad de su derivada en  $x=a$  y  $x=-b$ , las condiciones a la frontera en  $x=0$  y se recuerda que  $u$  tiene la periodicidad de la red  $u_1(a) = u_2(-b)$ , obtenemos un sistema de ecuaciones que al resolverlo se puede expresar como:

$$-\frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \sin(\alpha a) \sin(\beta b) + \cos(\alpha a) \cos(\beta b) = \cos k(a+b) \quad (1.2.8)$$

Si graficamos el lado izquierdo de la ecuación (1.2.8) en función de la energía ( $f(\epsilon)$ ) obtenemos la gráfica que se muestra en la figura (1.2.3). En el límite, cuando la ordenada de la curva varía entre +1 y -1, corresponde a bandas de energía permitidas, fuera de esos límites la energía son prohibidas, y se representan por las figuras sombreadas como se muestra en dicha figura. Estas regiones se encuentran alternadas

como se puede observar en la misma, a estas se les conoce como bandas de energías permitidas y bandas de energías prohibidas, respectivamente.

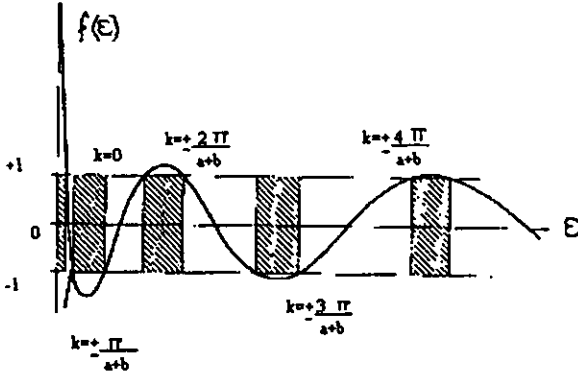


Figura 1.2.3 Las regiones oscuras muestran las bandas de energía prohibidas, las regiones claras corresponden a las bandas de energías permitidas.

La conductividad eléctrica que muestra un cristal es debida al movimiento de electrones "libres". Es decir electrones en una banda de energía permitida la cual se encuentra parcialmente llena. Esta observación forma la base para la distinción entre aislantes, conductores metálicos y semiconductores.

En un aislante la banda de valencia está completamente llena por electrones, mientras que la de conducción esta completamente vacía, y el ancho de banda entre estas dos es de aproximadamente de  $6eV$ . Para el caso de aislantes es prácticamente imposible excitar térmicamente electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción.

En el caso de los metales las bandas se encuentran parcialmente llenas o se traslapan, por ello es que son buenos conductores eléctricos.

Los semiconductores son similares a los aislantes, pero su banda prohibida es menor por lo que la conductividad eléctrica es relativamente mayor comparada con la de los aislantes. En los semiconductores la conductividad se debe a la concentración tanto de huecos libres de electrones libres, y aumenta conforme se incrementa la temperatura. La conductividad eléctrica es por tanto dependiente del ancho de la banda prohibida. Los semiconductores pueden ser aislantes a temperaturas cercanas al cero absoluto, es decir la conductividad es casi nula.

El número de electrones y huecos, libres se incrementa con la temperatura, ya que la energía térmica es la causa de la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción (generación de pares). La dependencia de la conductividad intrínseca  $\sigma$  con la temperatura absoluta  $T$  está dada por la siguiente expresión:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \quad (1.3.1)$$

donde  $\sigma_0$  representa la conductividad cuando T tiende a infinito, k es la constante de Boltzman, T es la temperatura absoluta y  $E_g/2$  es el ancho de la banda de energías prohibidas. En donde  $E_g$  representa la energía de activación, es decir la energía necesaria para poder excitar un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción.

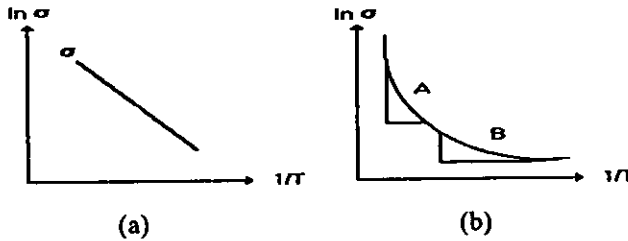


Figura 1.3.1. En (a) se observa el ajuste a una recta de la ecuación (1.3.1) que representa la conductividad eléctrica. En (b) el ajuste a una recta en A representa la conductividad intrínseca, y en la parte B la conductividad extrínseca, para ciertos intervalos respectivamente.

En los semiconductores extrínsecos la conductividad puede ser tipo-p o tipo-n (impurificación con aceptores o donadores, respectivamente), en estos se puede controlar el nivel de conducción eléctrica de acuerdo a la cantidad y al tipo de impureza que se agregue, además de la temperatura. En estos la energía necesaria para la generación de portadores mayoritarios es mas pequeña en comparación con los semiconductores



intrínsecos, y consecuentemente el valor absoluto de la energía de activación. Aún a temperaturas bajas se tiene la activación de la conductividad.

En el caso de los semiconductores intrínsecos, el número de huecos libres por unidad de volumen,  $n_h$ , es igual al número de electrones libres por unidad de volumen,  $n_e$ , que son movidos a la banda de conducción, dado que la generación de ambos es simultánea. A este proceso se le da el nombre de producción o generación de pares.

Partiendo de que ambos, electrones y huecos son portadores de carga y contribuyen a la conductividad de un semiconductor, los efectos de ambos deben considerarse, por lo tanto

$$\begin{aligned}\sigma &= \sigma_e + \sigma_h \\ \sigma &= n_e e \mu_e + n_h e \mu_h\end{aligned}\tag{1.3.2}$$

donde  $\mu_e$  y  $\mu_h$ , son los coeficientes de movilidad de los electrones y de los huecos, respectivamente.

Para medir la conductividad eléctrica y su energía de activación, se depositaron contactos de aluminio, mediante evaporación térmica al vacío, es decir se fundió aluminio dentro de una campana de vacío, el vapor liberado se condensa en las muestras en forma de dos pequeñas franjas separadas por una distancia  $S$ , esto mediante un molde de metal superpuesto en las muestras, si la corriente que fluye por la muestra es  $I$  y además se observa potencial  $V$ , por definición de resistividad  $R = V / I = \rho S / A$ , donde  $A$  es el área transversal constante de la muestra y despejando  $\rho$  de esta definición:

$$\rho = A \frac{R}{S} \quad (1.3.3)$$

Pero  $\sigma = 1 / \rho$  por lo que:

$$\sigma = IS/AR \quad (1.3.4)$$

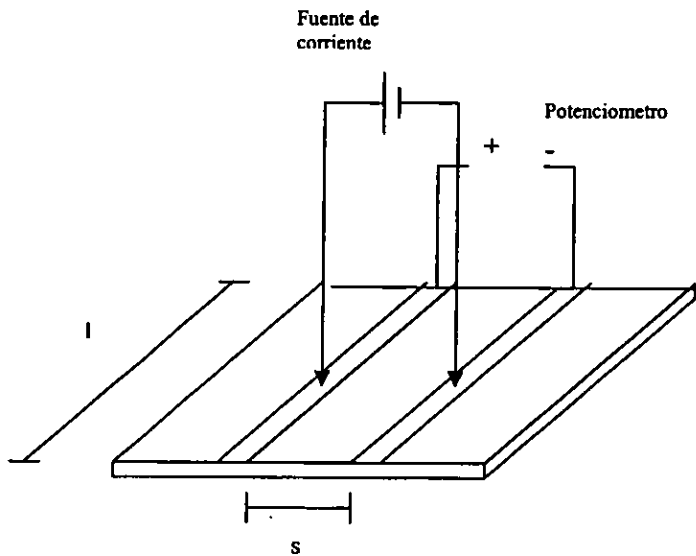


Figura 1.3.2. Diagrama que muestra la forma en que se mide la resistividad eléctrica en una de las muestras.

**Transmisión Óptica**

Los fenómenos de absorción, reflexión y transmisión se presentan al incidir un haz de radiación sobre algún material. Particularmente, para este trabajo interesa lo que sucede al incidir luz sobre una película delgada semiconductor y como es la transmisión óptica en función de la longitud de onda de la luz incidente, es decir, la fracción del haz de luz que consigue atravesar la muestra y salir por la superficie posterior. En la magnitud de esta fracción influyen todos los efectos anteriores. En este conjunto de procesos debe considerarse la conservación de la energía, es decir  $T+R+A=1$ . Los coeficientes de reflexión, absorción y transmisión dependen del material de la muestra, de la longitud de onda de la luz incidente y de su polarización.

Para incidencia normal, el coeficiente de reflexión  $R(I_R/I_0)$  que afecta a la intensidad de la radiación que penetra la película esta dado por:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (1.4.1)$$

en donde  $k$  es la parte imaginaria del índice de refracción de la muestra (a  $k$  también se le conoce como el coeficiente de extinción), y  $n$  la parte real del índice de refracción. Cuando cierta radiación se propaga a través de un semiconductor, el cual es nuestro interés para el presente trabajo, con  $k=0$ , i.e., en el rango transparente, entonces:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (1.4.2)$$

si  $n=1$  entonces  $R=0$  y el semiconductor es totalmente transparente.

El coeficiente de transmisión es definido como el cociente de la intensidad transmitida entre la intensidad incidente  $I_M/I_0$ . Sea  $I_0$  la intensidad de la radiación incidente sobre la película de espesor  $x$ , con coeficiente de absorción  $\alpha$  (o denotado con la letra  $a$ ), y reflectividad  $R$ , entonces la radiación que penetra por la primera interfaz es (aire-película)  $(1-R)I_0 \exp(-\alpha x)$ . Una porción de ésta radiación es reflejada en el interior de la muestra, atenuándose de una reflexión a otra, ver figura 1.2.1, el resultado final será considerando todas las reflexiones múltiples, por lo que la transmisión que se mide es:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha x)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha x)} \quad (1.4.3)$$

cuando el producto  $\alpha x$  es muy grande, entonces se puede despreciar el segundo término en el denominador, por lo que resulta

$$T \approx (1-R)^2 e^{-\alpha x} \quad (1.4.4)$$

si  $R$  y  $x$  son conocidos, entonces la relación 1.2.3 puede resolverse para  $\alpha$ .

Si consideramos que el haz que se hace incidir en la muestra emite grupos de ondas sin diferencia de fase entonces y si el conjunto de rayos reflejados en el interior de la muestra es colectado por una lente en el momento en que son transmitidos en la cara posterior de la muestra,

y enfocado en un punto, entonces se produce un haz que representa la Transmisión total ( $T_t$ ) de la muestra, ver figura 1.4.1.

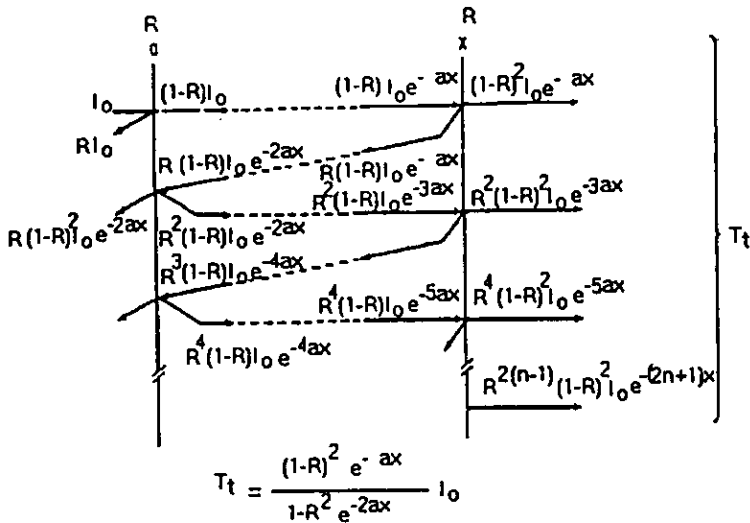


Figura 1.4.1 Reflexiones múltiples internas en una película delgada. Por cada reflexión, aumenta la atenuación del haz

La muestra se encuentra sobre un sustrato de vidrio por lo que se puede observar en la figura anterior, que los rayos transmitidos de la película pasan libremente sin ser desviados, esto a consecuencia de que al índice de reflexión y de absorción son casi nulos en el vidrio.

### Fenómenos de absorción.

Hay dos mecanismos fundamentales para excitar a un átomo a un nivel superior de energía. Uno de ellos consiste en provocar un choque con otra partícula, de tal forma que el átomo absorba parte de la energía cinética de la otra partícula. Un átomo excitado de

esta forma volverá a su estado fundamental en un tiempo medio de  $10^{-8}$  seg., emitiendo uno o más fotones. El otro mecanismo de excitación es aquel en el que un átomo absorbe un fotón de luz, de modo que la energía recibida por el átomo es exactamente la cantidad necesaria para elevar al átomo a un nivel superior de energía.

En los sólidos cristalinos, los átomos están muy cerca entre si, de tal manera que los electrones de valencia forman un sistema único de electrones comunes a todo el cristal. Este sistema de electrones cumple el principio de exclusión de Pauli.

Uno de los métodos mas simples para probar la estructura de bandas de los semiconductores es midiendo el espectro de absorción. En el proceso de absorción, un fotón de energía conocida excita un electrón del estado de energía dado hasta uno con más energía.. Esto se logra al hacer incidir, sobre un semiconductor, un haz de luz monocromático y con energía de fotón adecuada, y estudiando los cambios en la radiación transmitida, entonces se pueden observar todas las transiciones posibles de un electrón, y consecuentemente la distribución de estados.

La absorción es expresada en términos de un coeficiente  $\alpha(h\nu)$ , el cual es definido como una rapidez relativa de descenso de la intensidad de luz  $I(h\nu)$  a través de la trayectoria de propagación y esta dada por:

$$\alpha = -\frac{\ln I}{x} \quad (1.4.5)$$

En semiconductores existen cinco procesos fundamentales de absorción: por la red, intrínseca, extrínseca, excitónica y por portadores libres.

**La absorción por la red** se origina pensando en un modelo de resortes que unen los átomos en un sólido, a las vibraciones de estos se les puede cuantificar en paquetes de energía, a estos se les llama fonones (a un cuanto de la red se le llama fonón). Muchas de las veces para lograr una transición electrónica se necesita la energía de un fonón a parte de la del fotón. Un mecanismo para poder generar fonones es excitando la red induciendo calor en esta, otro es excitar electrones de los átomos por el vector eléctrico de una onda lumínica que incide sobre la red.

**La absorción intrínseca** se refiere a la transición de un electrón desde la banda de valencia a la región inferior de la banda de conducción, produciendo así un hueco en la banda de valencia, a esto se le conoce como fotogeneración de pares, la manera de lograr esta transición es haciendo incidir un fotón con la mínima energía requerida para atravesar la banda prohibida.

**La absorción extrínseca** es la transición entre un estado donador y la banda de conducción o entre la banda de valencia y un estado aceptor, puede ocurrir por la absorción de un fotón. Para este proceso de absorción, la energía del fotón debe ser por lo menos igual a la energía  $E_i$  (de la impureza) a alguna de las bandas.

**La absorción excitónica** se produce cuando un excitón cruza la banda prohibida, un excitón esta formado por el enlace de un par electrón-hueco, es decir es un par de cargas opuestas que experimentan una atracción coulombiana, y este par se comporta como una partícula que se mueve por el cristal. Un excitón requiere menos energía de excitación para atravesar la banda prohibida que la que necesita un par electrón-hueco libre. La formación de excitones usualmente aparece como picos estrechos en los bordes de absorción de semiconductores con transiciones directas. En materiales con transiciones directas, los excitones libres se producen cuando la energía del fotón es  $h\nu=(E_g-E_x)$  (donde  $E_x$  es la energía de enlace del excitón y  $E_g$  es el ancho de la brecha). En materiales con transiciones indirectas la participación de un fonón es necesaria para conservar el momento del fotón, así para la transición con absorción de un fonón se tiene  $h\nu=(E_g-E_p-E_x)$ . Ver figuras (1.4.2) y (1.4.3). Cuando una transición requiere un cambio en energía y momento, el proceso requiere que el momento sea conservado vía interacción de un fonón, ya que el fotón no puede proporcionar un cambio en el momento. Aunque un espectro ancho de fonones es disponible, sólo se utilizan aquellos que cumplan con el cambio de momento necesario.

**La absorción de fotones por portadores libres** es la que origina transiciones en estados de energía que se encuentran en la misma banda de conducción o de esta banda a otras bandas superiores, aquí se involucran fotones y fonones, partiendo de que la energía y  $k$  deben cambiar en la transición, se caracteriza por ser monótona, generalmente sin estructura, y el espectro crece como  $\lambda^p$ , donde  $p$  tiene un valor entre 1.5 y 3.5 y  $\lambda=c/\nu$  es la longitud de onda de un fotón.

### Transiciones directas permitidas

Si se consideran transiciones entre dos valles directos (se forman cuando se grafica Energía Vs. momento) ver figura 1.4.2 en las que se conserva el momento, estas son permitidas, es decir, la probabilidad de transición  $P_{if}$  es independiente de la energía del fotón. Cada estado inicial  $E_i$  es asociado con un estado final  $E_f$  que se puede expresar como:

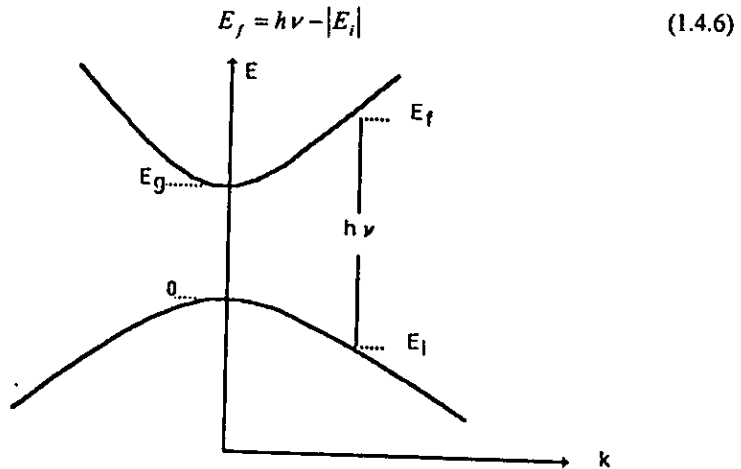


Figura 1.4.2 Transición entre dos valles directos, en el que las transiciones conservan el momento (Transiciones permitidas).

Pero en bandas parabólicas,

$$E_f - E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (1.4.7)$$

donde  $m_e^*$  es la masa efectiva del electrón y



$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (1.4.8)$$

donde  $m_h^*$  es la masa efectiva asociada a un hueco, entonces obtenemos

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (1.4.9)$$

Por lo cual el coeficiente de absorción es

$$\alpha(h\nu) = A^* (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.4.10)$$

Donde  $A^*$  esta relacionada con las masas efectivas del electrón, y del hueco y con el índice de refracción.

Para un índice de refracción  $n=4$ , con masas efectivas del hueco y el electrón iguales a la masa del electrón libre se tiene que:  $\alpha(h\nu) \approx 2 \times 10^4 (h\nu - E_g)^{1/2} \text{ cm}^{-1}$  donde  $h\nu$  y  $E_g$  estan en eV.

### Transiciones directas prohibidas

Para algunos materiales, las reglas de selección cuántica para transiciones directas son prohibidas en  $k=0$  (momento), pero son permitidas en  $k \neq 0$ , la probabilidad se incrementa como  $k^2$ . En el modelo de transiciones directas permitidas significa que la probabilidad de transición se incrementa proporcionalmente a  $(h\nu - E_g)$ . Partiendo de que la densidad de estados ligados en transiciones directas, es proporcional a  $(h\nu - E_g)^{1/2}$ , el coeficiente de absorción tiene la siguiente dependencia espectral:

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{3/2} \quad (1.4.11)$$

donde A' relacionada con las masas efectivas del electrón y del hueco que difiere de A\* por algunos factores. Para n=4 y  $m_h^* = m_e^* = m$  se tiene:

$$\alpha(h\nu) = 1.3 \times 10^4 \frac{(h\nu - E_g)^{3/2}}{h\nu} \text{ cm}^{-1} \quad (1.4.12)$$

nótese que  $h\nu$  en el denominador varía lentamente en comparación con  $(h\nu - E_g)^{3/2}$ .

#### Transiciones indirectas.

Para una transición indirecta se requiere un cambio tanto en energía como en momento, entonces se requieren dos procesos porque el fotón no puede proporcionar el cambio en el momento. El momento se conserva vía la interacción de un fonón. Cada uno de esos fonones tiene una energía característica  $E_p$ . Por lo tanto para completar la transición de  $E_i$  a  $E_f$  un fonón es emitido o absorbido, ver figura 1.4.3. Esos dos procesos están dados por:

$$\begin{aligned} h\nu &= E_f - E_i + E_p \\ h\nu &= E_f - E_i - E_p \end{aligned} \quad (1.4.13)$$

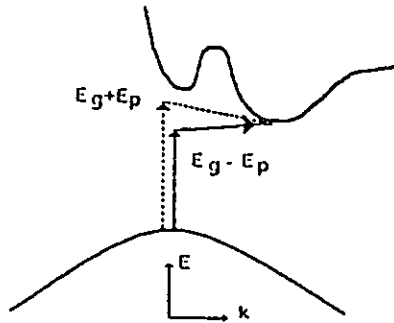


Figura 1.4.3. Transición indirecta entre valles indirectos. El momento es conservado mediante la interacción de un fonón

En transiciones indirectas, todos los estados ocupados de la banda de valencia pueden conectarse a todos los estados vacíos de la banda de conducción.

El coeficiente de absorción es proporcional al producto de las densidades de estados iniciales y finales. Integrando sobre todas las posibles combinaciones de estados separados por  $h\nu \pm E_p$ , y considerando que  $\alpha$  también es proporcional a la probabilidad de interacción con fonones, la cual es una función  $f(N_p)$  del número  $N_p$  de fonones con energía  $E_p$ . El número de fonones está dado por la estadística de Bose-Einstein:

$$N_p = \frac{1}{\exp \frac{E_p}{kT} - 1} \quad (1.4.14)$$

por lo tanto

$$\alpha(h\nu) = Af(N_p) \int_0^{-(h\nu - E_g \mp E_p)} |E_i|^{1/2} (h\nu - E_g \mp E_p + E_i)^{1/2} dE_i \quad (1.4.15)$$

Después de integrar y sustituir (1.4.14) en (1.4.15) el coeficiente de absorción para una transición con absorción de fonón es

$$\alpha_s(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{\exp \frac{E_p}{kT} - 1} \quad (1.4.16)$$

para  $h\nu > E_g - E_p$ . En donde la probabilidad de la emisión del fonón es proporcional a  $N_p + 1$ . A muy bajas temperaturas, la densidad de fonones es muy pequeña. Para este trabajo se utilizó el proceso anterior para determinar el ancho de banda de las muestras, ya que en estas ocurren transiciones indirectas[11]. Pero solo para ciertos intervalos de temperaturas y energías de los fonones, la expresión anterior se redujo a  $\alpha(h\nu) = (h\nu - E_g)^2$ , y tomando las longitudes de onda de los espectros de transmisión óptica, se obtuvieron los coeficientes de absorción mediante la expresión (1.4.5), y de esta manera se hicieron gráficas de  $\alpha^{1/2}$  Vs  $h\nu$ , y extrapolando esta curva se puede determinar la abscisa al origen que muestra el ancho de banda, de la misma manera se extrapolan las curvas superior e inferior a la recta anterior dando como resultado un intervalo en el que indica mas, menos la energía del fonón ( $\pm h\nu$ ).

## Capítulo 2 Proceso y método de elaboración de películas delgadas de SnS

### Sección 2.1

### Proceso de rocío pirolítico

En dicho proceso una película delgada se deposita por la incidencia de un rocío sobre una superficie caliente, dicha solución reacciona para formar un compuesto sólido. Los reactivos químicos son seleccionados de tal manera que el producto deseado no sea volátil a la temperatura de depósito. Este proceso es usado particularmente para depositar óxidos, como por ejemplo conductores eléctricos transparentes de  $\text{SnO}_x$  sobre vidrio.

En la figura 2.1.1 se muestra un sistema de rocío pirolítico típico que consta de boquilla de rocío, placa caliente (baño de estaño), flujómetros, válvula para control de la presión del aire. En todos los casos las variables significativas son la temperatura del sustrato, tasas de flujo del gas portador y de la solución, distancia entre la boquilla y el sustrato, tamaño de la gota, concentración de la solución, y para procesos continuos, el movimiento del sustrato.

Dependiendo de la temperatura y tamaño de la gota se pueden dar cuatro diferentes procesos. El proceso de Rocío Pirolítico es clasificado de acuerdo al tipo de reacción. En el proceso A la gota reside en la superficie del sustrato hasta que el solvente se evapora, formando así un sólido y es el proceso más común. En el proceso B, el solvente se evapora antes de que la gota alcance la superficie del sustrato y el sólido seco incide sobre la superficie, donde sucede la descomposición. En el proceso C, el solvente se evapora a medida que la gota se aproxima a la superficie del sustrato.

El sólido entonces se funde y se evapora, y el vapor se difunde hacia el sustrato, esto sucede mediante una reacción heterogénea (chemical vapor deposition). En el proceso D, la reacción entera toma lugar en el estado gaseoso. El proceso ideal para el depósito de la película sería que la reacción sucediera en la interface del sustrato.

Para este trabajo se utilizó un atomizador neumático, pero éste puede ser ultrasónico (transductor piezoeléctrico), y la diferencia principal entre éstos puede ser el tamaño de la gota que se produce.

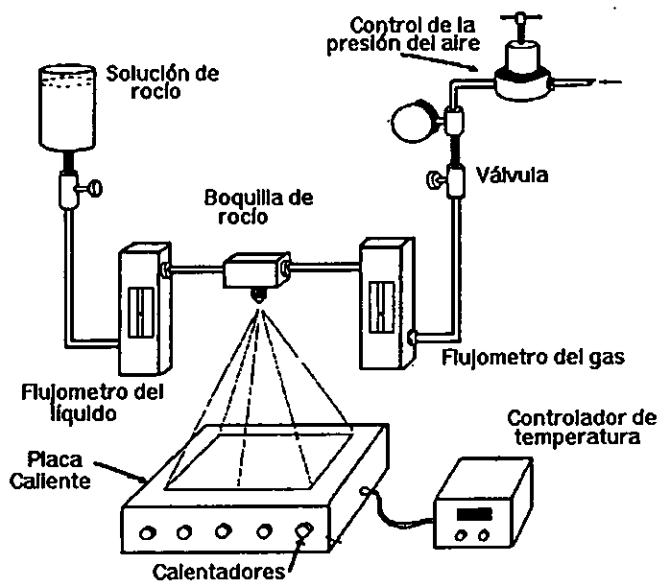


Figura 2.1.1 Sistema de Rocío Pirolítico.

Para el modo neumático existen tres regiones en el cono de rocío: la región A frente a la boquilla, donde el líquido es expuesto al flujo de aire y acelerado dentro de una región cónica de turbulencia. La longitud de esta región es proporcional a la tasa de flujo del gas. En la región B, las gotas son formadas debido a la turbulencia del gas portador.

En la región C fuera del cono principal del aerosol, las gotas disminuyen su velocidad cuando el diseño de la boquilla no es mecánicamente optimizado ver figura 2.1.2

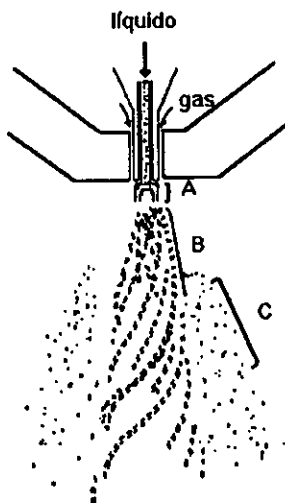


Figura 2.1.2 Modo básico de la formación de la gota en una boquilla neumática

La temperatura de la superficie del sustrato es un factor crítico en este proceso. Se ha medido experimentalmente mediante un pirómetro infrarrojo, que la temperatura del sustrato es aproximadamente 50 °C menor que la temperatura del baño de estaño. La tasa de depósito, decrece al aumentar la temperatura del sustrato sobre un valor crítico.

Fotografías a alta velocidad de la incidencia de las gotas sobre la superficie del sustrato han mostrado que, dependiendo de la velocidad y la dirección del fluido, una gota puede aplastarse, saltar sobre la superficie, o fluctuar en su movimiento. Debido al momentum de la gota, ésta forma un disco en el momento del impacto sobre el sustrato, teniendo mayor cantidad de masa en los bordes.

Cada disco corresponde a una simple gota, y los detalles de su forma son determinados por el balance de su dinámica, energía superficial, y sus procesos térmicos. El crecimiento aleatorio, disco por disco, expuesto a un fluido de gotas líquidas a presión, elimina vacíos y cavidades en el crecimiento de la película ver figura 2.1.3. Otro factor que tiene influencia en este mecanismo de crecimiento de la película, es el tiempo disponible para que una gota reaccione antes que una segunda gota choque con la misma superficie, por lo que debe tomarse en cuenta la tasa del flujo de solución. En resumen el proceso de depósito es el resultado neto de (a) producción de las gotas de rocío, (b) transporte de estas y (c) reacción de las gotas antes y en el momento de llegar al sustrato, ver figura 2.1.3.

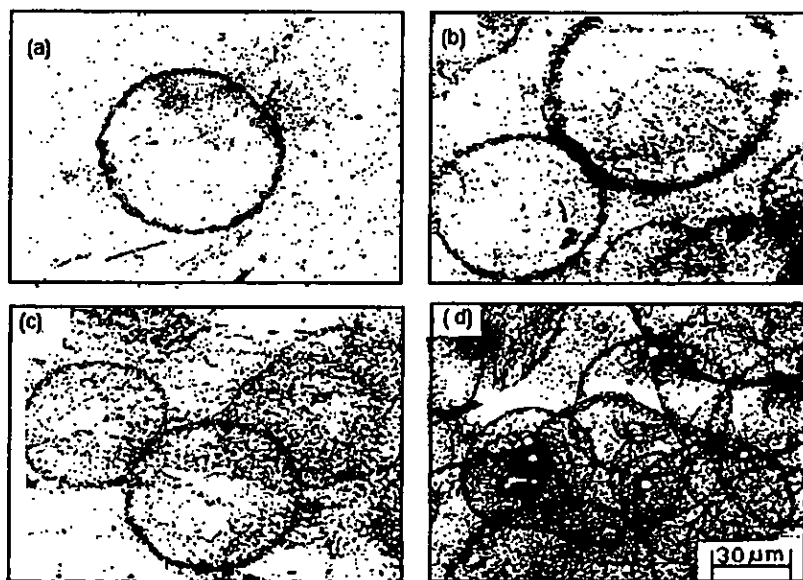


Figura 2.1.3 Micrografías mostrando los estados iniciales del crecimiento de películas por Rocío pirolítico.(a) formación de una gota en un disco, (b) reacción pirolítica de los reactivos, (c) evaporación del solvente y (d) repetición de los procesos anteriores con las demás gotas.



## Sección 2.2

## Preparación de las muestras

Los sustratos usados fueron de vidrio pyrex de aproximadamente 1cm X 1.5cm, después se procede a lavarlos siguiendo los siguientes pasos:

- (a) En un vaso de precipitado se ponen los sustratos, con agua deionizada, y tapando el vaso con papel aluminio, se pone el vaso en ultrasonido 5min., de esta manera se elimina el polvo adherido a estos.
- (b) Se sustituye el agua, agregando la misma cantidad de tricloro etileno, poniéndolo nuevamente en ultrasonido 5 min., esto para eliminar la grasa del sustrato.
- c) Se remueve el tricloro etileno y agregamos la misma cantidad de metanol, y se limpia ultrasónicamente por 5min., esto con el fin de eliminar el tricloroetileno.
- d) Repitiendo el mismo proceso agregamos acetona.
- e) Por último agregamos metanol por 5 min en ultrasonido, dejándolas en metanol limpio.

Después de haber lavado los sustratos, secamos uno por uno con un flujo de nitrógeno filtrado, enseguida con un pincel le adherimos grafito. Esto para no permitir gradientes de temperatura del sustrato y que se pegue el estaño al vidrio en el momento en que se encuentre sobre el baño de estaño fundido a cierta temperatura.

Las sales de partida usadas en el presente trabajo fueron  $\text{SnCl}_2$  y n-n dimethylthiourea y mediante el proceso de Rocío Pirolítico descrito anteriormente se obtienen películas de SnS sobre el sustrato de vidrio.

Como solvente para la solución de partida se usó una mezcla de una parte de Agua y 3 partes de alcohol isopropílico. La molaridad de la solución fue 0.05M  $\text{SnCl}_2$ , igualmente para la n-n dimethylthiourea. La impurificación con  $\text{AgNO}_3$  se hizo a diferentes concentraciones atómicas (0.1, 0.5, 1, 3, 5 at%) relativas a la concentración de estaño. Para una concentración de impurificante dada, la temperatura de sustrato se varió desde 320 hasta 420 °C, en pasos de 20 °C.

Mientras que los demás parámetros se mantuvieron constantes: tiempo de depósito de 7 min, flujo del gas portador (aire seco) en  $10 \pm 0.5$  l/min y flujo de la solución de 16 ml/min.

El equipo que se utilizó para determinar la estructura cristalina de las muestras fue un difractómetro de rayos x Siemens D-500, cuyo fenómeno fue explicado en la sección 1.1, en este equipo la muestra es colocada en un disco que gira en el momento que se hace incidir un haz de rayos x a cierto ángulo sobre la muestra, mientras que en el otro extremo se recolectan los rayos difractados, esto con el fin de encontrar la dirección en la cual ocurre la difracción sobre la muestra.

La composición química de las películas fue determinada de manera cualitativa con mediciones EDS, mediante un equipo Oxford modelo Pentafet, cuyo principio de operación y fenómeno físico fueron explicados en la sección 1.1.

Los espectros de transmisión óptica se obtuvieron con un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu 260 UV-Vis, con aire en el haz de referencia, es decir mientras uno de los haces incide sobre la muestra el otro permanece en el aire, el cociente de la intensidad de luz transmitida de ambos casos nos proporciona la transmitancia.

En la sección 1.3 se explicó como se determinó la conductividad eléctrica en las muestras, para obtener la energía de activación, se colocaron muestras dentro de un "dedo frío" en el cual se controló la temperatura mediante una resistencia, aire y nitrógeno líquido, todo esto conectado a un termómetro digital, una fuente de voltaje y un amperímetro, todos conectados a una PC (figura 2.3.1), y de esta manera se obtuvieron las gráficas que muestran las figuras 6 y 7.

El espesor de las muestras fue medido con un perfilómetro Sloan Dektak II, que funciona con el movimiento horizontal de una aguja a través de la superficie de la muestra, la aguja se encuentra sostenida por un pequeño resorte sensible a cualquier rugosidad que se encuentre en la superficie de la película permitiendo así el movimiento vertical de la aguja, de esta forma se observa el perfil de la superficie del compuesto en una pantalla.

El tipo de conductividad eléctrica se determinó con la prueba de punta caliente, que consiste en calentar las puntas de un voltímetro y colocarlas sobre la superficie de la muestra generando así una corriente sobre la película, si la lectura es negativa entonces el material es tipo n, de lo contrario es tipo p.

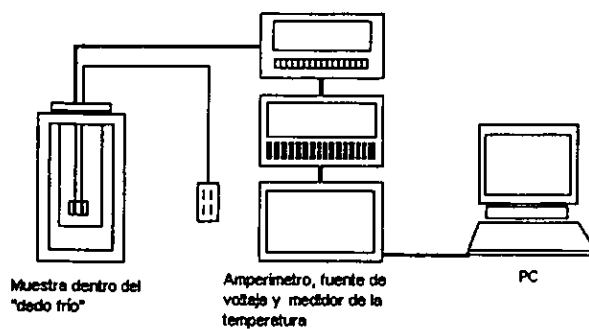


Figura 2.3.1 Dispositivo que muestra como se determina la energía de activación.

#### Difracción de rayos x

Para establecer la estructura cristalina de las muestras, estas se analizaron con un difractómetro de rayos x Siemens D-500 con la longitud de onda  $K\alpha\text{Cu}$  de 1.5406Å. La figura 1 muestra los espectros para las muestras no impurificadas depositadas a temperaturas de sustrato de 340(1.a), 380(1.b) y 400 °C(1.c). Los espectros de difracción correspondientes a las muestras depositadas a 340 y 380 °C, muestran picos que sólo corresponden al compuesto SnS. La forma y posición de los picos en los espectros parece indicar que el material depositado tiene una microestructura policristalina con orientación preferencial en la dirección (111) (figuras 1.a y 1.b). Mientras que para la temperatura de sustrato de 400 °C el material depositado es  $\text{SnO}_2$ . Esto se puede explicar considerando que el proceso de depósito de las películas (rocío pirolítico) se realiza a presión atmosférica y a esa temperatura de sustrato se tiene la evaporación de los radicales de azufre que se generan y no son incorporados en la película en crecimiento, lo que resulta en favorecer la reacción de oxígeno, del ambiente, con el estaño, formando así  $\text{SnO}_2$  sobre el sustrato. Estos espectros muestran picos que están superpuestos sobre un espectro que se puede asociar con un material amorfo, lo cual se debe a que la película no es lo suficientemente gruesa para apantallar la señal del sustrato de vidrio. En la figura 1.a aparece un pico muy pronunciado indicando la presencia de SnS, y en 1.b aparece el mismo pico pero al parecer la película es más delgada que la correspondiente al espectro 1.a. esto podría ser debido a la diferencia de temperaturas. Lo que está de acuerdo con resultados obtenidos en la preparación de otros materiales mediante rocío pirolítico, en los que se ha observado que el espesor de las películas depositadas decrece cuando la temperatura de sustrato se incrementa.

Es claro que en el espectro de difracción de la figura 1.c no existe alguna señal que indique la presencia de la fase SnS, presentándose sólo picos que se asocian con el compuesto  $\text{SnO}_2$ , lo que es resultado de la evaporación del azufre a esa  $T_s$ , esto se explica considerando que la temperatura de evaporación del azufre en condiciones

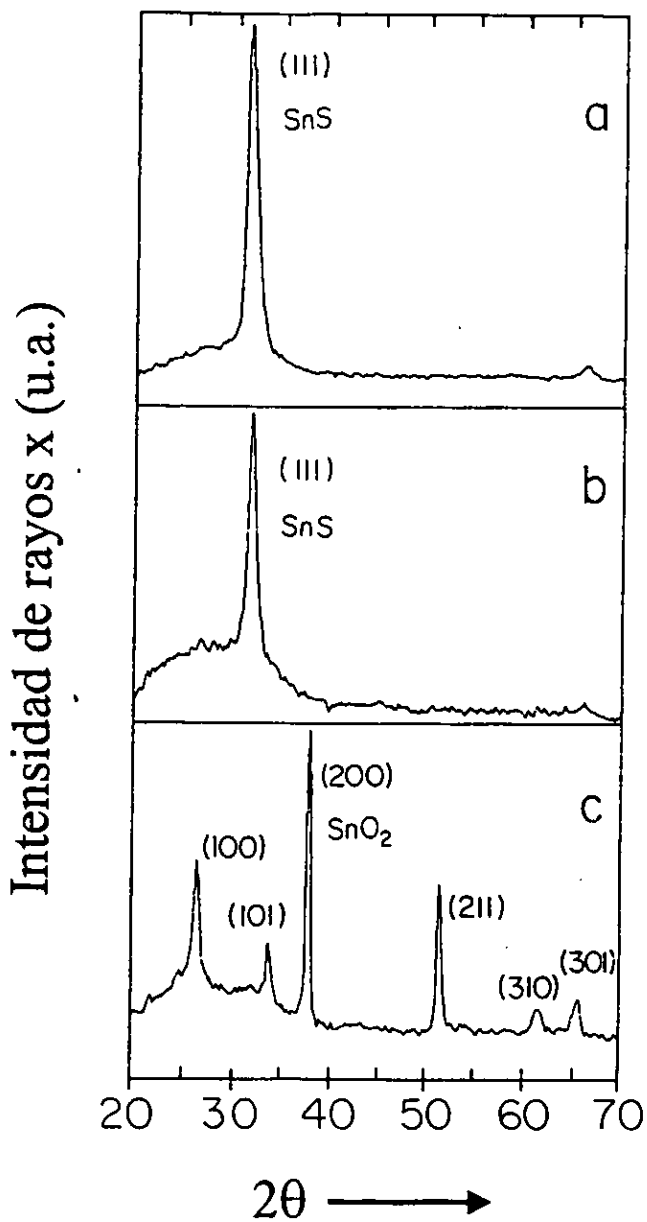


Figura 1. Espectros de difracción de rayos x para muestras no impurificadas, con temperaturas de depósito de 340(a), 380(b) y 400°C(c).

atmosféricas es menor ( $\cong 440$  °C) que la  $T_s$  utilizada. Para observar el efecto combinado de  $T_s$  y una concentración de impurificación constante sobre la cristalinidad de las películas depositadas se adicionó nitrato de plata ( $AgNO_3$ ) en la solución de rocío en una concentración del 3 % atómico, respecto al estaño. En la figura 2 se muestran los espectros de difracción de rayos x para películas obtenidas a temperaturas de depósito de 320 (2.a), 380 (2.b) y 400 °C (2.c), respectivamente. En el espectro de difracción que se muestra en la figura 2.a, se observan picos que se asocian sólo al compuesto SnS. Aunque en este caso la temperatura de sustrato usada fue de 320 °C, que es menor en 20 °C respecto de la muestra cuyo espectro se muestra en la figura 1.a, se observa que la magnitud del pico (111) es menor que aquel mostrado en la figura 1.a. Este efecto parece indicar que la incorporación de plata afecta en forma negativa la cristalinidad y composición del material depositado. En el espectro 2.b, de la muestra depositada a una temperatura de sustrato de 380 °C, se observan picos que indican la presencia de los compuestos SnS y  $SnO_2$ . Aquí se observa que en el material depositado se favorece la oxidación del estaño sobre la sulfuración del mismo, esto es ya que a esta temperatura, radicales de azufre se evaporan haciendo que el estaño reaccione con el oxígeno, otros factores pueden ser, que existe la energía necesaria para que reaccione el oxígeno con el estaño, que la reacción ocurre en el ambiente, y a la incorporación de plata. En el espectro 2.c aparecen picos que corresponden al  $SnO_2$ , esto es debido a la alta temperatura de depósito de la película que es de 400 °C. Este caso se explica de manera análoga a aquella usada para la muestra cuyo espectro se muestra en la figura 1.c.

Los espectros de difracción de rayos x para muestras a 360 °C con concentraciones de impurificación en la solución de rocío de 0.5, 3 y 5 % atómico, se muestran en la figuras 3.a, 3.b y 3.c, respectivamente. En los espectros 3.a y 3.b aparecen picos que se asocian sólo con la existencia del compuesto SnS. Mientras que el espectro de la figura 3.c, obtenido para la muestra con impurificación del 5 % atómico, se puede asociar con un material amorfo. Este resultado parece indicar que se establece un límite para la impurificación del sulfuro de estaño, del orden del 3 % at. con plata, sin alterar notablemente la microestructura del material depositado. Esta tendencia se puede observar tomando en consideración los espectros de las figuras 1.a y

2.a, en las que se observa una disminución en la magnitud del pico (111) como efecto de la impurificación con plata. Esto se explica pensando en que existe una diferencia en el espesor de las muestras por efecto de la temperatura, y a una buena incorporación de la plata en sustitución del estaño, es decir no destruye en gran medida la cristalinidad de la muestra.



Intensidad de rayos x (u.a.)

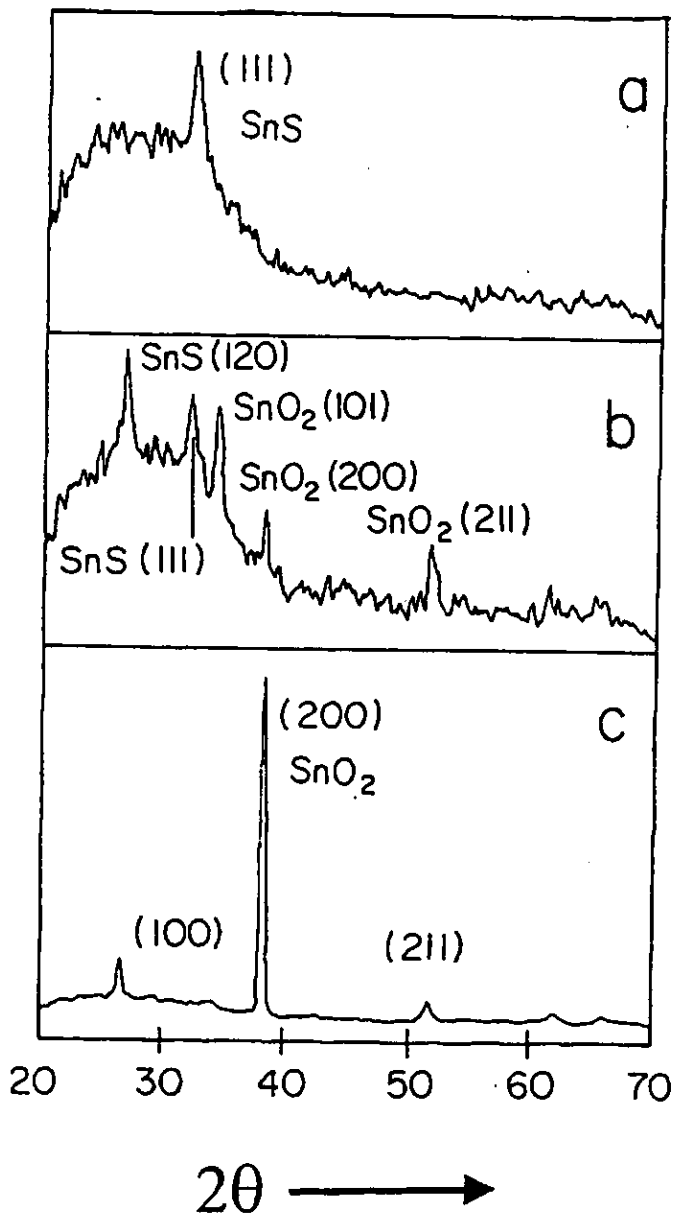


Figura 2. Espectros de difracción de rayos x para muestras depositadas a temperaturas de 320(a), 380(b), y 400°C(c), todas ellas impurificadas al 3% at. en solución de rocío.

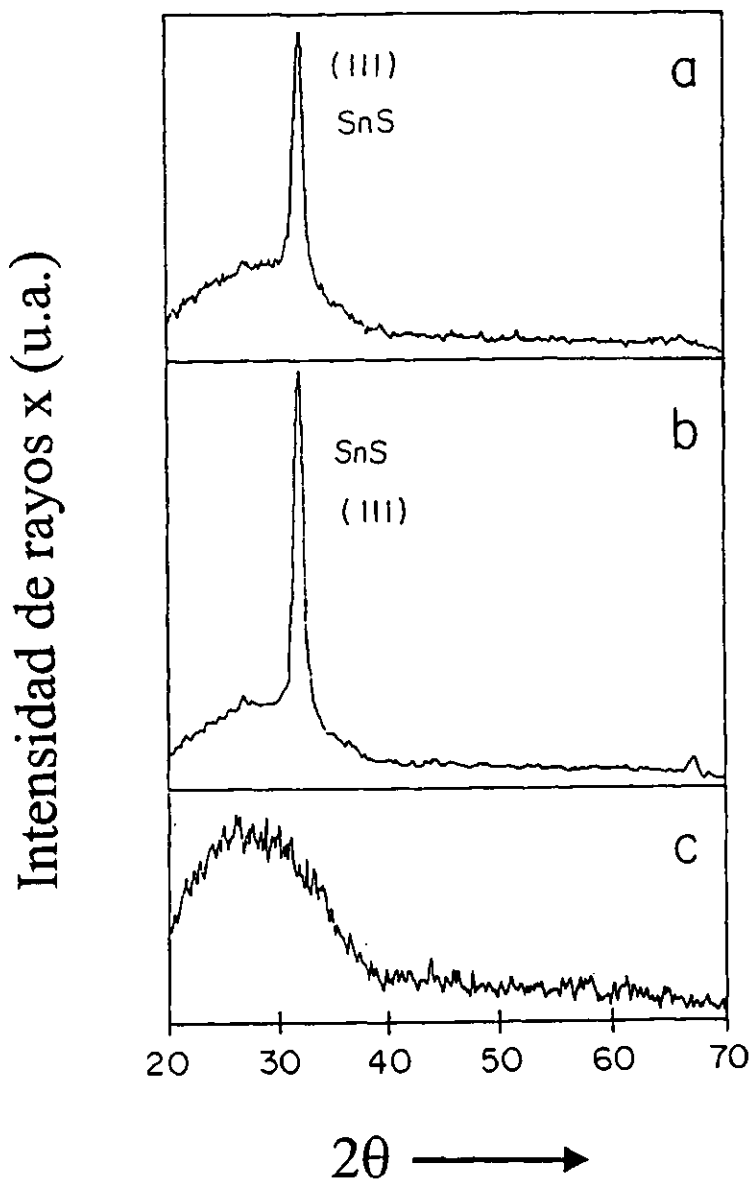


Figura 3. Espectros de difracción de rayos x para muestras depositadas a 360°C, y con concentraciones de impurificante de 0.5(a), 3(b) y 5%at.(c) en la solución de rocío.

## Composición química

La composición química relativa de las películas fue determinada mediante mediciones EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), con una microsonda Cambridge Leica Stereoscan 440 y un detector Oxford Pentafet C/Diodo SiLi, cuyo principio de operación se explicó en la sección 1.1. Las concentraciones relativas de las muestras mostraron que en todas las muestras se tiene una concentración de Sn mayor que la de azufre, sin importar las temperaturas que se hayan aplicado en el sustrato. Por otro lado, se tiene la detección de cloro incorporado en las películas pero se sabe que cuando se usa alguna sal de cloro como material de partida en la solución de rocío, se tendrá la incorporación de cloro en el material depositado, sin embargo, el porcentaje de cloro incorporado decrece cuando la temperatura de sustrato se incrementa. Los resultados de la composición química relativa para muestras no impurificadas preparadas a temperaturas de sustrato de 340 y 360°C, muestran que las concentraciones relativas de Sn y S tienen valores del orden del 53 %at y del 47 %at, respectivamente.

Otro resultado de la composición química relativa para la muestra con impurificación del 3 % atómico depositada a una temperatura de sustrato de 380°C, muestra composiciones relativas de [Sn]=95 %at, [S]=4 %at y [Ag]=1 %at., esto indica que la incorporación de plata favorece más a la oxidación del estaño que a la sulfuración del mismo, esto debido también a la temperatura de sustrato

Se observa que, en general, el porcentaje de plata incorporado en las películas siempre es menor que aquel usado en las soluciones de rocío. Aunque el porcentaje de plata incorporada crece como la concentración de impurificante en la solución de rocío crece. Los resultados por EDS muestran que las composiciones químicas para diferentes muestras que contienen composiciones por arriba del 90% at. para el estaño, las temperaturas de depósito son de aproximadamente 400°C (>380°C) según los espectros de difracción de rayos x aquí se muestra la composición de SnO<sub>2</sub> con exceso de átomos de estaño.

El tipo de enlace atómico que presenta este el compuesto sulfuro de estaño, es en parte iónico y en parte covalente. El azufre puede reaccionar con valencias -2, 2, 4 y 6, y el estaño tiene valencias de 2 y 4. Para este caso el azufre tiene una valencia de -2, el Sn tiene una valencia de 2 y 4, y la plata reacciona con una valencia de +1, por lo que podría inferirse que la incorporación de las impurezas en sustitución de Sn será como impurezas aceptoras, permitiendo así un hueco libre extra para la conducción.

## Transmisión óptica

Se midió la transmisión óptica mediante un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu 260 UV-Vis, con aire en el haz de referencia. Se obtuvieron espectros de transmisión óptica para muestras no impurificadas, así como para las muestras impurificadas. En la figura 4 se muestran los espectros de transmisión óptica para muestras no impurificadas que fueron depositadas a temperaturas de sustrato de 360°C (4.a), 380°C(4.b) y 400°(4.c). Se observa un corrimiento hacia longitudes de onda menores (energías de fotón mayores) del borde de absorción, lo que indica que el material de las películas depositadas a esas temperaturas no es el mismo. La localización del borde de absorción para el espectro de la figura 4.a, que corresponde a la muestra depositada a 360 °C, indica un ancho de la banda de energías prohibidas del orden de los valores reportados para el SnS, que es alrededor de 1.3 eV. Mientras que el espectro de la figura 4.c que corresponde a la muestra depositada a 400°C, indica un ancho de banda de energías prohibidas mayor que 3 eV, que es del orden de aquel asociado con óxido de estaño (3.5eV).

El espectro de la figura 4.b es un caso intermedio entre los antes descritos. Estos resultados se explican con base en los resultados de difracción de rayos x y de composición química relativa, los que indican que las películas depositadas a temperaturas de sustrato de 360 °C o menores están formadas por el compuesto SnS. Las películas depositadas a una temperatura de sustrato de 380 °C están formadas por los compuestos sulfuro de estaño y óxido de estaño. Mientras que películas depositadas a temperaturas de sustrato de 400 °C o mayores están formadas principalmente por el compuesto óxido de estaño.

Se realizaron mediciones de transmisión óptica para todas las muestras impurificadas con plata al 3 % atómico, depositadas a las temperaturas de sustrato usadas en este trabajo. En la figura 5 se muestran los espectros de transmisión óptica obtenidos para las muestras depositadas a 320 (5.a), 360 (5.b) y 380 °C (5.c). Se observa nuevamente el corrimiento del borde de absorción hacia mayores energías de fotón, en forma análoga a la figura 4. Indicando que se depositan materiales diferentes a las diferentes temperaturas de sustrato usadas.

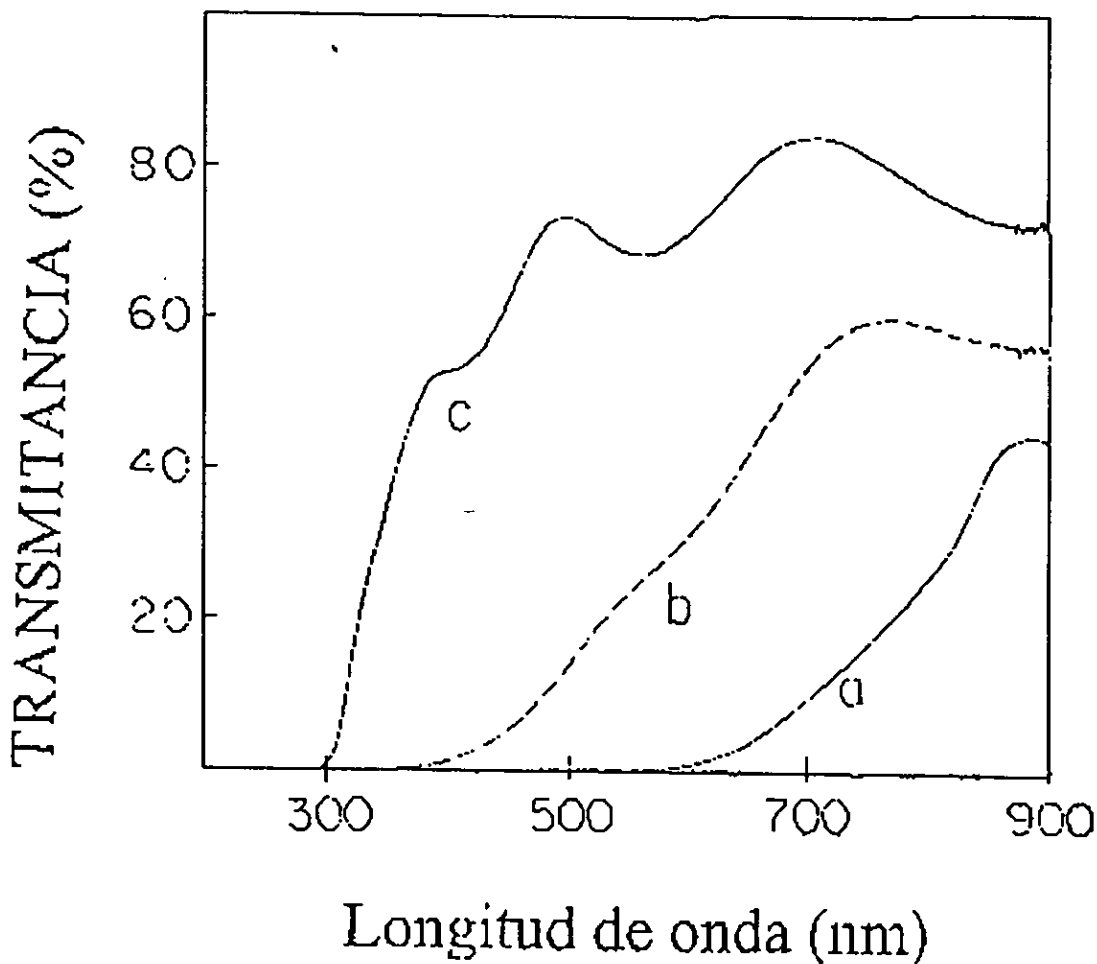


Figura 4. Espectros de Transmisión óptica para muestras no impurificadas que fueron depositadas a temperaturas de sustrato de 360(a), 380(b) y 400°C(c)

Cabe remarcar que en las películas impurificadas se observan corrimientos del borde de absorción del mismo orden pero a temperaturas de sustrato menores respecto de la figura 4. Este hecho se explica con base en los resultados de difracción de rayos x y de composición química relativa que indican que la incorporación de plata favorece la oxidación del estaño sobre la sulfuración del mismo.

Por otro lado, los espectros de transmisión óptica obtenidos para muestras depositadas a una temperatura de sustrato de 340°C, impurificadas con plata con concentraciones de impurificante de 0.1 y 0.5 % atómico en la solución de rocío, muestran la forma general semejante a aquella observada en muestras no impurificadas preparadas en las mismas condiciones de depósito

Para poder determinar el ancho de banda de las muestras más representativas de este trabajo se utilizaron las expresiones (1.4.5) y (1.4.16) que corresponden a la intensidad de radiación transmitida o absorbida a través de una trayectoria de propagación y al coeficiente de una transición indirecta, respectivamente, esta última se reduce a  $\alpha(h\nu)=(h\nu-E_g)^2$  por efectos de la temperatura y energías del fonón, si graficamos  $\alpha^{1/2}$  Vs  $h\nu$ , obtenemos una curva que se muestra en la figura 8, cuyos datos aparecen conjuntamente y como se había explicado en la sección 1.4, se obtiene el ancho de banda y la energía del fonón extrapolando y obteniendo el punto medio de las dos rectas que forman la curva y que atraviesan el eje de las abscisas. El ancho de banda para las películas de SnS sin impurificar es de 1.3 eV de transición indirecta[11], mientras que para las muestras impurificadas al 3%at. depositadas a 360°C tienen un ancho de banda de 1.25 eV con una energía del fonón de 5eV como se puede ver en la figura 5-I. El espesor de esta película corresponde a 4000Å, la longitud de onda ( $\lambda$ ) y la transmitancia (%) se aparecen en la gráfica que se muestra en la figura 5 y que corresponde a la muestra antes descrita.

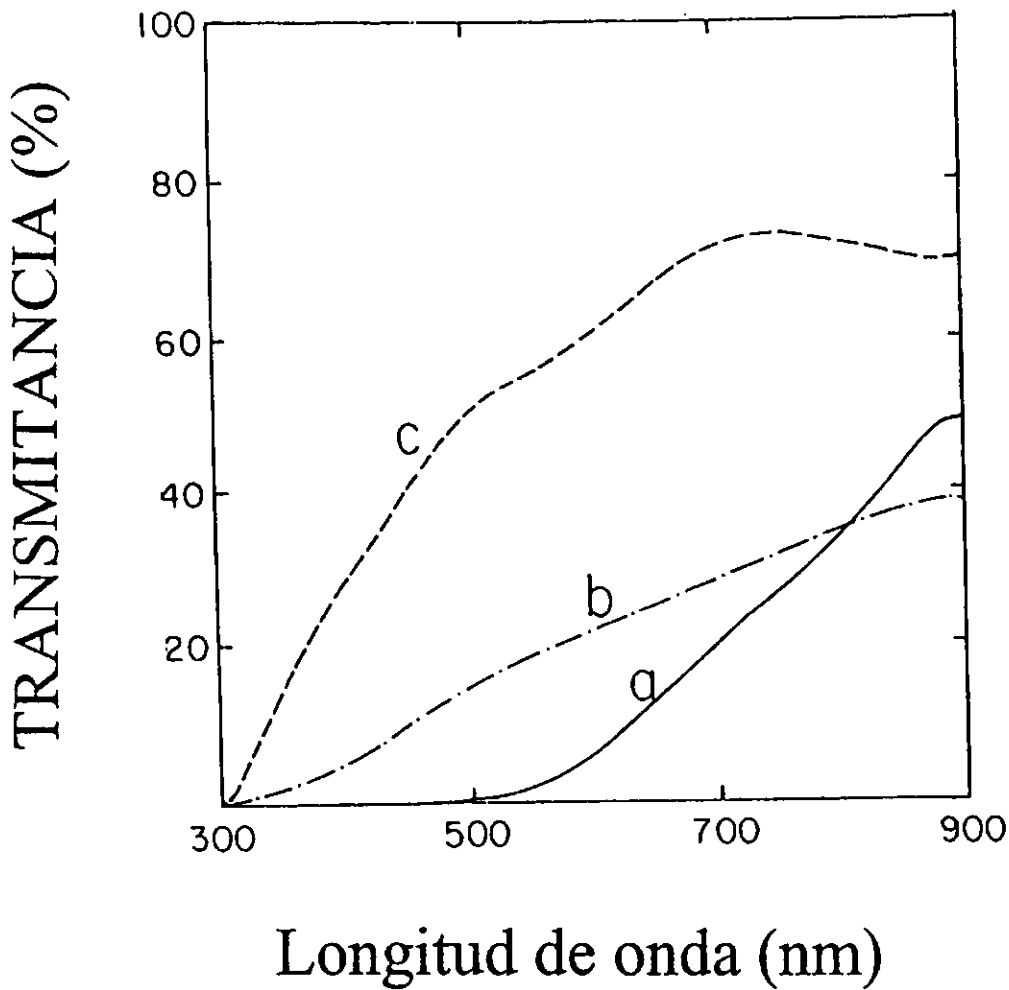


Figura 5. Espectros de Transmisión óptica para muestras impurificadas con plata al 3% at., depositadas a temperaturas de 320(a), 360(b) y 380°C(c).



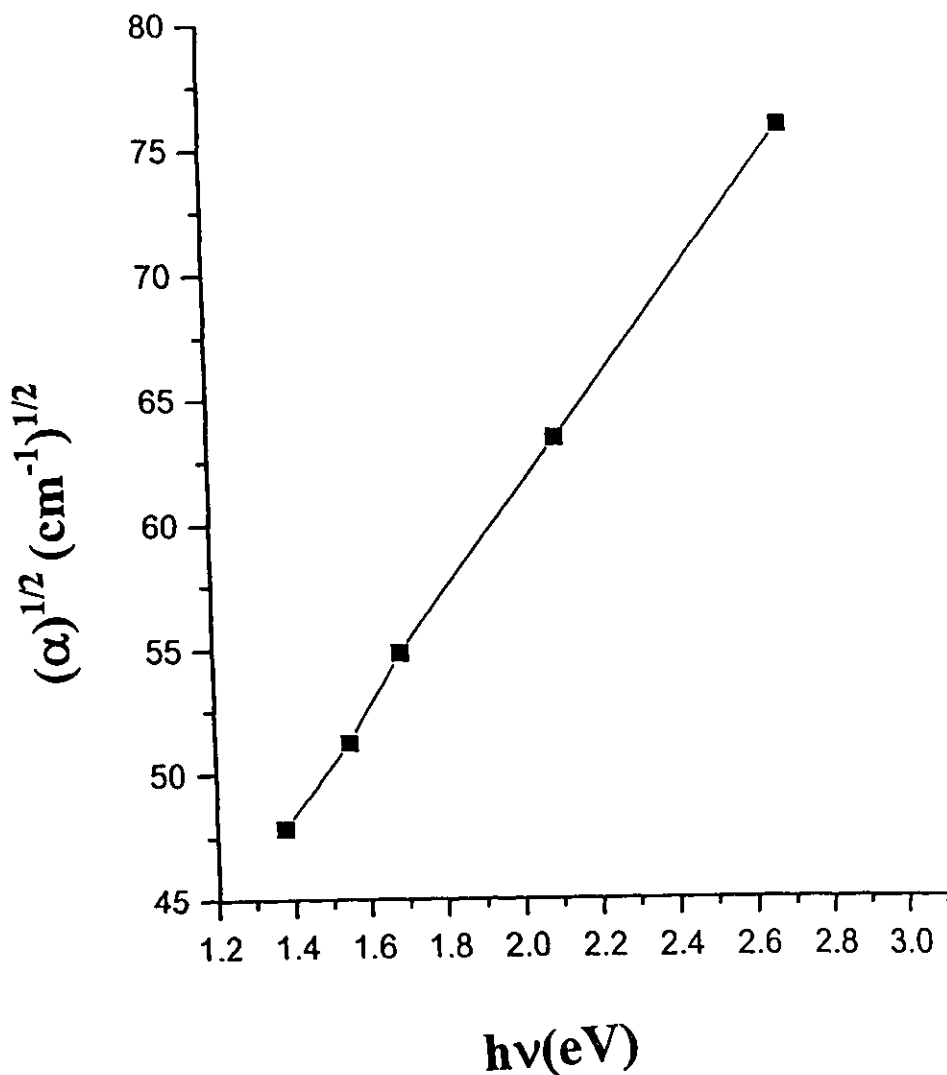


Figura 5-1. Gráfica  $\alpha^{1/2}$  Vs  $h\nu$  para la muestra impurificada al 3%at. depositada a una temperatura de sustrato de 360°C. El ancho de banda nos la determina el punto medio de la extrapolación de los dos segmentos que ajustan de manera aproximada a la curva (1.25 eV).

	Longitud de onda (nm)	Transmitancia (%)	$1240/\lambda$ (eV)	$(-\ln T / 0.0004)^{1/2}$ ( $\text{eVcm}^{-1}$ ) <sup>1/2</sup>
1	460	0.1	2.7	75.88
2	590	0.2	2.1	63.43
3	735	0.3	1.69	54.86
4	800	0.35	1.55	51.23
5	900	0.4	1.38	47.86

## Conductividad eléctrica

Para las mediciones de la conductividad eléctrica de las muestras depositadas, mediante el método de dos electrodos, se utilizaron una fuente programable de voltaje Keithley 230 y un picoamperímetro Keithley 485, ambos controlados por una computadora personal. Se obtuvieron las gráficas de las características corriente-voltaje como se vio en la sección 1.3, el recíproco de la conductividad eléctrica determina la resistencia de la muestra. Tomando en consideración lo dicho anteriormente y las dimensiones espaciales de la muestra se calcula la resistividad del material depositado y por tanto su conductividad eléctrica, como se muestra en la sección 2.2. En películas no impurificadas se observó que para aquellas depositadas a temperaturas de sustrato de hasta 380°C se obtienen valores de la conductividad eléctrica de alrededor de  $10^{-7}(\Omega\text{cm})^{-1}$ . Mientras que en muestras depositadas a temperaturas de sustrato mayores de 380°C los valores de la conductividad eléctrica son del orden de  $27(\Omega\text{cm})^{-1}$ . Este cambio se explica considerando los resultados de difracción de rayos-x y composición química, en los que se muestra que para temperaturas de depósito mayores de 180°C las películas están formadas por óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ), con exceso de átomos de estaño. Este material tiene el comportamiento de un contacto conductor transparente con una conductividad eléctrica y una transmisión óptica muy altas, es decir se asemeja a un semiconductor impurificado, que en este caso es sulfuro de estaño impurificado con plata, haciendo que aparezcan estados de energía intermedios en la banda prohibida, permitiendo la disminución del ancho de banda. Por otro lado para las muestras impurificadas con plata al 3%at. depositadas en el mismo rango de temperaturas la conductividad eléctrica varía desde  $1.3 \times 10^{-8}$  ( $T_s=320^\circ\text{C}$ ) hasta  $39(\Omega\text{cm})^{-1}$  ( $T_s=360^\circ\text{C}$ ), es decir se observa una variación de 8 ordenes de magnitud, con respecto a las muestras no impurificadas y con temperatura de depósito de 360°C. Las muestras depositadas a temperaturas de sustrato de 380 y 400°C, presentan valores de la conductividad eléctrica de 6.7 y  $54(\Omega\text{cm})^{-1}$ , respectivamente. Mientras que en la muestra depositada a 360°C el valor alto de la conductividad eléctrica se puede asociar con la incorporación de plata como impureza aceptora(18). Cabe aclarar que el tipo de conductividad-p del material depositado se determinó por el método de la prueba de punta caliente.

## Energía de activación

Mediante mediciones de la variación de la conductividad eléctrica con la temperatura, durante la medición, se obtuvieron gráficas de  $\ln I$  vs.  $1/kT$ . De la pendiente de dichas gráficas se determinó la energía de activación de la conductividad eléctrica. Para realizar estas mediciones la muestra se montó en un "dedo" frío, en el cual puede variar la temperatura desde  $-150$  hasta  $200^{\circ}\text{C}$  manteniéndose una presión de  $10^{-3}$  torr. con una bomba mecánica. Las mediciones de la variación de la conductividad eléctrica se realizaron en forma análoga al caso anterior al usar una fuente programable de voltaje Keithley 230 y un picoamperímetro Keithley 485, ambos controlados por una computadora personal. En la figura 6 se muestran las gráficas obtenidas para las muestras no impurificadas depositadas a temperaturas de sustrato de  $360^{\circ}\text{C}$  (6.a) y  $400^{\circ}\text{C}$  (6.b), respectivamente. La pendiente de la gráfica 6.a está en el intervalo de  $0.66$  a  $0.68$  eV, aproximadamente, por lo que el ancho de la banda es del orden de  $1.35$  eV. Estos resultados indican que en las muestras no impurificadas depositadas a temperaturas de sustrato bajas se tiene la generación térmica de pares electrón-hueco a través de la banda de energías prohibidas. El valor de  $1.35$  eV es semejante a aquel reportado en monocristales, que es de  $E_g=1.4$  eV. Mientras que la energía de activación pequeña que se obtiene en la muestra depositada a temperatura de sustrato alta se asocia con un material altamente conductor, óxido de estaño, con estaño en exceso que actúa como impureza donadora en este caso.

En la figura 7 se muestran las gráficas obtenidas para las muestras impurificadas con plata al 3% at. depositadas a  $340^{\circ}\text{C}$  (7.a) y  $360^{\circ}\text{C}$  (7.b), respectivamente. Las energías de activación determinadas en estos casos son de  $0.028$  y  $0.005$  eV, respectivamente. Estos resultados indican que la plata queda incorporada como impureza aceptora en el sulfuro de estaño, y que a la temperatura de sustrato de  $360^{\circ}\text{C}$ , su incorporación es la mejor, ya que no destruye de manera drástica la cristalinidad del compuesto. El valor de  $0.005$  eV de la energía de activación para la muestra se puede asociar con un material altamente conductor y es semejante a aquel obtenido en muestras no impurificadas depositadas a temperaturas de sustrato de  $400^{\circ}\text{C}$  que corresponden al contacto conductor transparente óxido de estaño con exceso de estaño. Es claro que los resultados de la conductividad eléctrica y la energía de activación de las muestras se explican al considerar los resultados de difracción de rayos-x, composición química relativa y transmisión óptica.

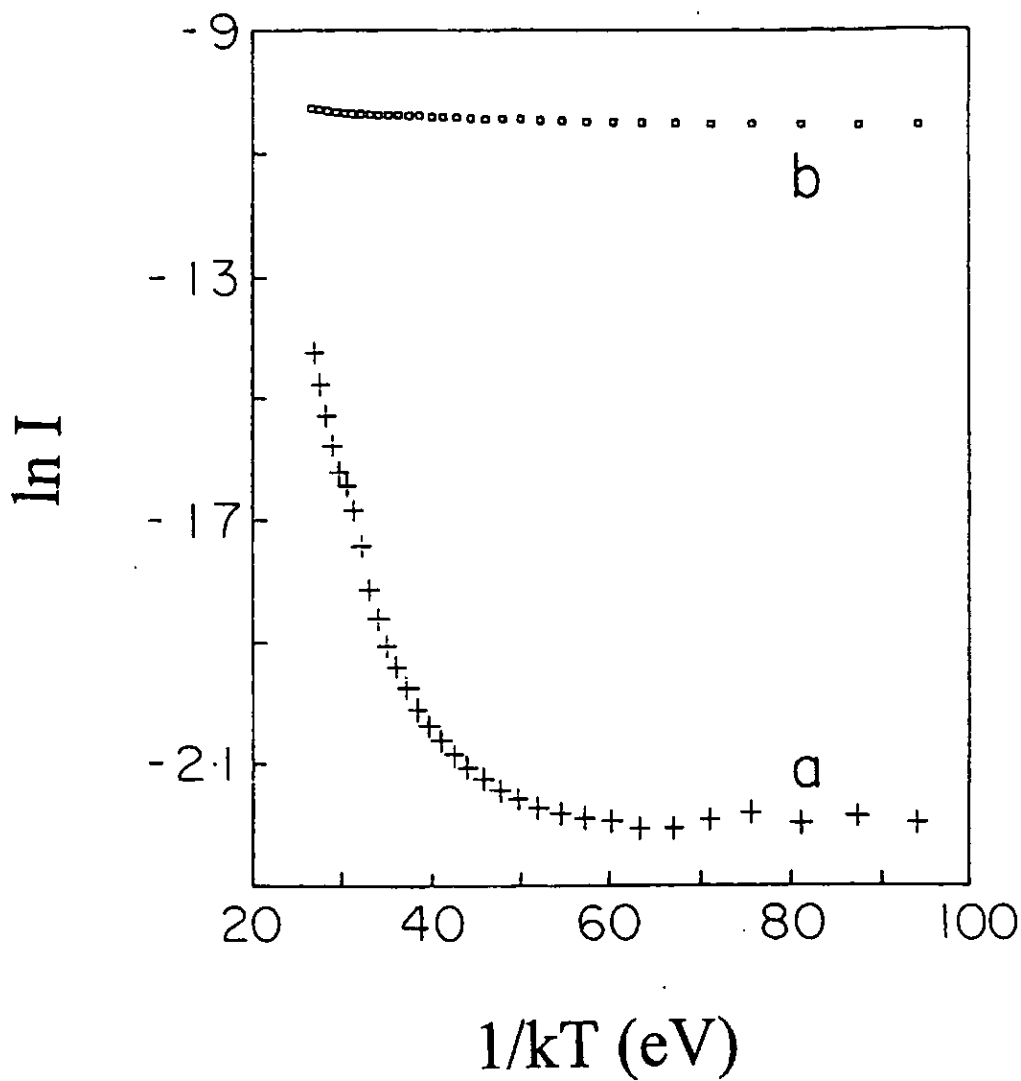


Figura 6. Gráfica que muestra el comportamiento ( $\ln I$  Vs  $1/kT$ ), de muestras no impurificadas depositadas a temperaturas de 360(a) y 400°C(b).

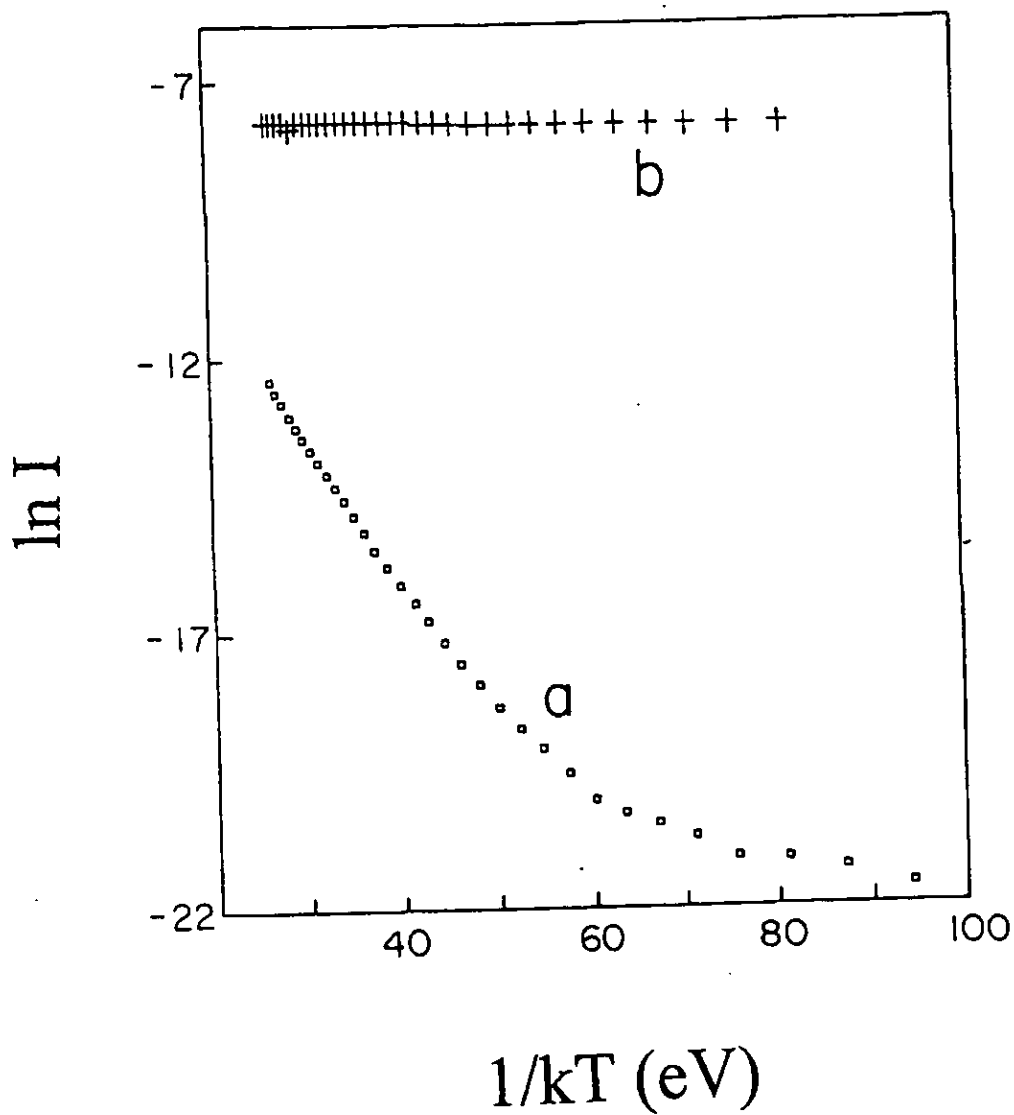


Figura 7. Comportamiento ( $\ln I$  Vs  $1/kT$ ) para muestras impurificadas con plata al 3%at., depositadas a 340(a) y 360°C(b).

Las películas de Sulfuro de estaño tanto no impurificadas como impurificadas fueron depositadas por rocío pirolítico. Las muestras no impurificadas preparadas a temperaturas de sustrato de aproximadamente 360°C, muestran una estructura cristalina ortorrómbica y conductividad eléctrica tipo-p del orden de  $10^{-7}(\Omega\text{cm})^{-1}$  con un ancho de banda de 1.35 eV, dichos resultados están en concordancia con algunos previamente reportados. Las muestras impurificadas depositadas a temperaturas de sustrato de 320, 340 y 360°C con una concentración de impurificante del 3%at. presentan conductividades eléctricas tipo-p con valores de  $1.3 \times 10^{-8}$ ,  $1.2 \times 10^{-2}$  y  $39(\Omega\text{cm})^{-1}$ , respectivamente, con una estructura cristalina ortorrómbica y un ancho de banda de 1.25 eV. Para muestras depositadas a temperaturas de 400 y 420°C, el material depositado es identificado como óxido de estaño con exceso de átomos de estaño. La impurificación de la solución de rocío con nitrato de plata permite obtener películas de SnS preparadas a 340 y 360°C, con concentraciones de 0.5, 1 y 3%at., todas ellas muestran una conductividad tipo-p y energías de activación de 0.026 y 0.005eV. respectivamente. El objetivo de este trabajo fue aumentar la conductividad eléctrica, y que se logró hasta ocho ordenes de magnitud. Para obtener esta alta conductividad eléctrica (tipo-p) con estructura ortorrómbica, las películas deben ser depositadas a una temperatura de 360°C con una concentración de impurificante del 3% at. en la solución de rocío.

## BIBLIOGRAFIA:

- Física del Estado Sólido y de Semiconductores. John P. Mckelvey. Ed. Limusa  
Año 1980. Caps. 1,2,8,9
- Fundamentals of Solid State Physics. J. Richard Christman. Edit. John Wiley &  
Sons Año 1988. Cap.1
- Conceptos de Física Moderna. Arthur Beiser. Edit. Mc Graw Año 1988. Cap.8,10
- Electrons in Solids. An introductory Survey. Richard H. Bube. Academic Press  
Año 1981. Cap. 9
- Optical Processes in Semiconductors. Jaques Pankove. Prentice Hall. Año 1971  
Caps. 9
- Material Science and technology Acomprehensive treatment, B.W. Cahn, P Haasen,  
E.J. Kramer, Volume 2A, Characterization of Materials, Cap. 4.

## REFERENCIAS.

- [1] Nair M T S and Nair P K. J Phys. D : Appl. Phys. 201(1995)175.
- [2] Nair M T S and Nair P K. J Phys. D : Appl. Phys. 201(1995)175.
- [3] Valiukonis G, Guseinova D A, Krivaite G and Sileica A. Phys. Stat. Sol. 135  
(1990)299.
- [4] Elkorashy A M. Phys. Stat. Sol. (B) 159(1990)903
- [5] Elkorashy A M. Semicond. Sci. Technol. 4(1989) 382.
- [6] Fahrembruch A L and Bube R H in "Fundamentals of Solar Cells" Academic Press,  
1983. Pag. 39.
- [7] Nair M T S and Nair P K. Semicond. Sc. Technol. 6(1991)132
- [8] Albers W, Haas C and van der Maesen F 1960 J. Phys. Chem. Solids 15 306



- [9] Albers W, Haas C, Vink H J and Wasscher J D 1961 J. Appl. Phys. Suppl. 32 2220
- [10] Nikolic P M and Todorovic D M 1987 J. Phys. C : Solid State Phys. 20 39
- [11] Ortiz A, Alonso JC, García M and Toriz JJ Accepted in Semicon. Sci. Technol. 11,243 (1996).
- [12] López S and Ortiz A 1994 Semicond. Sci. Technol. 9 2130
- [13] Chopra K L, Major S and Pandya D K 1983 Thin Solid Films 102 1
- [14] Chamberlin R R and Skarman J S 1966 J. Electrochem. Soc. 113 861
- [15] Ortiz A, García M, Sanchez A and Falcony C 1989 J. Electrochem. Soc. 136 1232
- [16] García M, Alonso J C, Falcony C and Ortiz A 1995 J. Phys. D : Appl. Phys. 28 223
- [17] Aranovich J, Ortiz and Bube R H 1979 J. Vac. Sci. Technol. 16 994
- [18] Engelken R D, McCloud H E, Lee Chuan, Slayton M and Ghoreishi H 1987 J. Electrochem. Soc. 134 2696
- [19] Haas C and Corbey M G 1961 J. Phys Chem. Solids 20 197
- [20] John B. Mooney and Shiley B. Radding Ann. Rev. Mater Sci. 1982 12 :81-101

ESTA TESTIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA