

UNIVERSIDAD DE SONORA

UNIDAD REGIONAL CENTRO
DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES



Análisis cuantitativo de espectros fotoelectrónicos en la caracterización avanzada de sulfuros metálicos MS_x (M=Sn, Cu y Zn) obtenidos por rutas químicas en solución

T E S I S

Presentada como requisito parcial para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Dagoberto Cabrera Germán

Director de Tesis:

Dra. Mérida Sotelo Lerma

Hermosillo, Sonora, México,

octubre de 2020

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Teresa del Castillo Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de doctorado de **Dagoberto Cabrera Germán** han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



Dra. Mérida Sotelo Lerma
Presidente



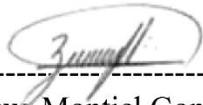
Dra. Teresa del Castillo Castro
Secretario



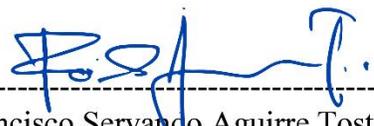
Dr. Manuel Ángel Quevedo López
Sinodal



Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega
Sinodal



Dr. Zeuz Montiel González
Sinodal



Dr. Francisco Servando Aguirre Tostado
Sinodal Externo

Dedicatoria

A mis Laurens

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a la Dra. Mérida Sotelo Lerma por haberme acompañado estos 4 años; estoy muy agradecido por el recibimiento que me dio y el apoyo brindado durante mi doctorado. Gracias a la guía y al trabajo de la Dra. Mérida como Director de Tesis me he podido desarrollar como profesional rebasando mis expectativas. Es un orgullo y agradezco la oportunidad de formar parte de su grupo donde se vive esa pasión por la ciencia. Espero que podamos seguir descubriendo cosas fascinantes. No tengo palabras para describir la admiración y agradecimiento que le tengo. Muchísimas gracias por todo.

Agradezco el trabajo realizado por mi comité de sinodales; Dra. Teresa del Castillo Castro, Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega, Dr. Manuel Ángel Quevedo López, Dr. Zeuz Montiel González y el Dr. Francisco Servando Aguirre Tostado. En cada presentación y examen sentía la presión de que mi trabajo no fuese a ser suficiente, pero a su vez los comentarios y sugerencias enriquecieron el trabajo desarrollado.

Es de suma importancia agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por haberme otorgado la Beca Nacional de Inversión en el Conocimiento Número 442712. Sin el apoyo del Consejo, nunca habría podido completar este trabajo y haber publicado la obra científica que lo acompaña. Tengo todo que agradecer al Consejo, ya que, las experiencias más significativas de mi vida las pude vivir gracias a su apoyo y con eso cumplir una meta más. Asimismo, es digno de reconocer toda una generación de pasados, presentes y futuros científicos no sería posible sin el servicio del Consejo hacia la sociedad mexicana.

A mis compañeros de Laboratorio Jesús Lorenzo Fuentes Ríos, Guillermo Suárez Campos y Miguel Martínez Gil, puesto que, sin su colaboración y compañerismo nunca se habrían alcanzado los objetivos. Les agradezco el acompañarme estos 4 años y espero que podamos seguir pegándole duro, muchas gracias por toda su ayuda, yo también estoy para lo que necesiten.

Quiero hacer una especial mención y agradecer todo el trabajo que realiza el personal de la Universidad de Sonora, tanto el claustro de profesores por su dedicación al aprendizaje, como también es importante reconocer la labor del personal administrativo, gracias al personal del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales es posible lograr

completar este tipo de trabajos, así como , el poder realizar investigación, realizar estancias, asistir a congresos y demás actividades científicas es gracias a la gestión de la institución y sus personas.

Se agradece al Dr. Raúl Aceves por siempre mostrar un gran entusiasmo y estar disponible para cualquier duda. También, le doy gracias los comentarios, clases y tiempo que pudimos compartir juntos.

Gracias a Roberto Mora Monroy, del Laboratorio de XPS del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora, por toda la paciencia que me ha tenido y haber cumplido cabalmente en todas mis ocurrencias. Es un excelente técnico de laboratorio que se preocupa por el buen desarrollo de su trabajo y los proyectos de investigación desarrollados en la Universidad de Sonora.

Agradezco a la University of Texas at Dallas, al Dr. Manuel Ángel Quevedo López y a la Dra. María Isabel Pintor, ya que, gran parte de las caracterizaciones complementarias, así como las mediciones eléctricas fueron realizadas gracias a la infraestructura de la institución y a la gestión y trabajo de los doctores.

Quiero agradecer al Dr. Wencel de la Cruz y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM por haberme permitido realizar una estancia de investigación. Asimismo, agradezco siempre los comentarios, oportunidades y conocimientos que me brindó. Usted es un ejemplo a seguir para los que se dedican al análisis de superficies.

Agradezco a la Dra. Hailin Hu por haberme dado la oportunidad de colaborar en sus investigaciones y también por la gestión realizada para que pudiera realizar mis caracterizaciones haciendo uso de las instalaciones del Instituto de Energías Renovables de la UNAM. Gracias, ya que, sin usted gran parte de este trabajo no existiera.

Agradezco al Centro de Investigación en Materiales Avanzados Unidad Monterrey y al Dr. Francisco Servando Aguirre Tostado por la oportunidad de conocer y utilizar el ESCALAB 250Xi, mi tiempo durante la estancia en CIMAV fue muy significativa y, por tanto, también agradezco al técnico Gerardo Silva Vidaurri por estar presente en la batalla y ayudándome en la toma de mis mediciones.

Al Dr. Zeuz Montiel González por haberme recibido en su grupo de Investigación DORA-Lab y permitirme realizar una estancia de investigación en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados Unidad Monterrey. Estoy muy agradecido con el Dr. Zeuz todos los consejos, puntos de vista, atenciones y apoyo. Estoy en una deuda que será muy difícil de saldar. Tengo mucho respeto, admiración y agradecimiento por su actuar personal y profesional.

A la Dra. Dalia Mazón Montijo y al Dr. Obed Ramírez Esquivel por su tiempo, paciencia y estar siempre disponibles para mejorar mi preparación, les agradezco mucho todas las sesiones maratónicas. En especial a la Dra. Dalia, que siempre tiene las palabras correctas.

Agradezco a mi familia que siempre encuentra la manera de apoyarme en las cosas que me propongo. También agradezco a mi compadre Enrique Troyo y la familia SAGANOR por los tiempos y experiencias recorridas. Gracias a los Godybabies por estar siempre presentes, aunque sea en la distancia.

Finalmente, agradezco a Lauren toda la paciencia y el apoyo en todas mis locuras, te debo todo y agradezco inmensamente lo que has hecho por mí. Todas las metas y cosas más importantes de mi vida las he conseguido gracias a ti.

Resumen

El presente trabajo muestra la aplicación de métodos cuantitativos de análisis de espectros de fotoemisión de rayos-X y de difracción de rayos-X con el fin de lograr una descripción detallada de las propiedades estructurales y químicas de películas delgadas de sulfuros metálicos depositados por depósito en baño químico y SILAR. El trabajo pretende demostrar que con el uso de métodos cuantitativos se puede lograr una caracterización detallada de los materiales analizados, encontrar características que son obviadas con métodos de análisis convencionales y así poder dar explicación a las correlaciones resultantes entre las diferentes propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de los materiales sintetizados.

Los sulfuros metálicos estudiados tienen diferentes propiedades optoelectrónicas atractivas, además de que son de baja toxicidad, sus componentes son abundantes en la corteza terrestre y son de bajo costo, por lo que la determinación apropiada de las propiedades de estos materiales es importante para el desarrollo tecnológico.

Del estudio del depósito en baño químico de películas delgadas de SnS en función de la temperatura de reacción, se obtuvo que la variación del ancho de banda prohibida, E_g , está relacionado con la presencia de dos fases cristalinas ortorrómbicas de sulfuro de estaño (α -SnS and β -SnS) que cambian en proporción dependiendo de la temperatura de reacción, aunado a que con el aumento de la temperatura las propiedades optoelectrónicas mejoran.

El análisis cuantitativo de los espectros de fotoemisión de sulfuros de cobre obtenidos con baño químico revela que, bajo las condiciones de estudio propuestas, primeramente, se da la formación de una fase tipo pirita CuS_2 la cual bajo un tratamiento térmico se transforma en CuS. Los resultados se obtuvieron a través del análisis detallado de la señal experimental de fotoemisión, cuya metodología de análisis puede ser aplicada para el análisis cuantitativo de otros sulfuros de cobre.

La investigación realizada en películas delgadas del sistema Cu-Zn-S mediante SILAR, muestra que se forman películas nanoestructuradas $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$, donde primeramente se forma un ZnS amorfo que favorece el crecimiento de CuS cristalizado en la fase covelita. Se tiene que las propiedades morfológicas y eléctricas pueden controlarse a partir de la

concentración de iones cobre en la solución catiónica y por consiguiente la cantidad de CuS en la película. Asimismo, el E_g puede modularse mediante la incorporación de cobre en las películas, haciéndolo un material con propiedades interesante para aplicaciones optoelectrónicas.

En las investigaciones realizadas se demuestra que la investigación de películas delgadas requiere del uso de métodos avanzados de análisis para poder determinar las características reales de los materiales y así poder entender las diferentes interrelaciones que existen entre sus propiedades.

Abstract

The present work concerns the application of quantitative methods of analysis of X-ray photoemission spectra and X-ray diffraction to achieve a detailed description of the structural and chemical properties of metal sulfide thin films deposited by chemical solution deposition and SILAR. The work demonstrates that with the use of quantitative methods, a detailed characterization of the materials can be achieved, and characteristics that are obviated with conventional analysis methods can be found and thus it is possible to explain the resulting correlations between the different morphological, optical and electrical properties of synthesized materials.

The studied metal sulfides have different attractive optoelectronic properties, in addition to having low toxicity, their components are abundant in the earth's crust and are inexpensive, so the proper determination of the properties of these materials is important for technological development.

From the chemical solution deposition of SnS thin films as a function of the reaction temperature, it was obtained that the variation of the energy bandgap, E_g , is related to the presence of two orthorhombic crystalline phases of tin sulfide (α -SnS and β -SnS) whose proportion varies depending on the reaction temperature. In addition to that, with increasing reaction temperature, the optoelectronic properties are found to be improved.

The quantitative analysis of the photoemission spectra of chemically deposited copper sulfides, under the proposed deposition conditions, shows that the as-deposited film is a pyrite-type CuS_2 , which under annealing transforms into covellite CuS . The results were obtained through the detailed analysis of the experimental photoemission signal, whose analysis methodology can be applied for the quantitative analysis of other copper sulfides.

Research done on Cu-Zn-S thin films using SILAR, shows that nanostructured films of the type $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$ are synthesized; where an amorphous ZnS is first formed and at the expense of the latter a crystalline covellite type CuS is formed. It is obtained that the morphological and electrical properties can be controlled from the concentration of copper ions in the cationic solution and consequently the amount of CuS in the film. Also, the energy

bandgap E_g can be modulated by incorporating copper into films, making it a material with interesting properties for optoelectronic applications.

The present work shows that thin film research requires the use of advanced analysis methods to determine the real characteristics of materials that are required to fully understand the different interrelationships that exist between the different properties of the materials.

TABLA DE CONTENIDO

Prefacio: Producción Científica.....	1
Capítulo 1. Introducción.....	5
1.1 Justificación de la Tesis	5
1.2 Hipótesis	7
1.3 Objetivos de la Tesis.....	7
1.3.1 Objetivos particulares.....	8
1.4 Estructura del Trabajo de Tesis	8
Capítulo 2. Métodos Cuantitativos de Análisis.....	10
2.1 Introducción al capítulo	10
2.2 Caracterización de materiales	10
2.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS).....	11
2.3.1 Principios básicos de la técnica	12
2.3.2 Nomenclatura en XPS	15
2.3.3 Arreglo experimental.....	17
2.3.4 Modelado de la señal de fotoemisión	17
2.3.5 La señal de background en los espectros de fotoemisión de rayos-X	19
2.3.6 Determinación de la composición química mediante XPS	20
2.4 Difracción de Rayos-X (XRD)	22
2.4.1 Principios básicos de la técnica	22
2.4.2 Refinamiento estructural de Rietveld	24
2.5 Técnicas de Caracterización Complementarias	28
2.5.1 Caracterización óptica	28
2.5.2 Caracterización microscópica.....	31

Capítulo 3. Depósito de Películas Delgadas Mediante Rutas Químicas	34
3.1 Depósito en Baño Químico.....	34
3.2 SILAR.....	37
Capítulo 4. Caracterización Detallada de Sulfuro de Estaño Obtenido a Diferentes Temperaturas de Depósito	40
4.1 Perspectivas del capítulo.....	40
4.2 Resultados de la investigación.....	41
Capítulo 5. Análisis del Estado Químico de Películas Delgadas de Sulfuros de Cobre ...	53
5.1 Perspectivas del capítulo.....	53
5.2 Resultados de la investigación.....	55
Capítulo 6. Estudio de Películas Delgadas de Cu-Zn-S Depositado mediante SILAR.....	70
6.1 Introducción al capítulo	70
6.2 Antecedentes	70
6.3 Detalles experimentales	71
6.3.1 Materiales	71
6.3.2 Condiciones de depósito.....	72
6.3.3 Consideraciones preliminares.....	73
6.3.4 Nomenclatura de muestras.....	74
6.4 Análisis cualitativo de las películas obtenidas.....	74
6.5 Caracterización detallada de las películas.....	76
6.5.1 Morfología superficial y espesor	76
6.5.2 Mediciones ópticas	78
6.5.3 Análisis estructural	80
6.5.4 Estructura química.....	82
6.5.5 Propiedades eléctricas.....	89

6.6	Mecanismo de reacción propuesto.....	90
6.7	Conclusiones.....	96
Capítulo 7.	Conclusiones y Perspectivas de Futuros Trabajos.....	98
Referencias	101

LISTA DE TABLAS

Tabla 6.1	Detalles de las formulaciones utilizadas para preparar 150 mL de las soluciones necesarias para el método SILAR.	72
Tabla 6.2	Condiciones de depósito SILAR utilizadas para obtener películas de Cu-Zn-S..	73
Tabla 6.3	Nomenclatura utilizada para identificar las películas delgadas de Cu-Zn-S obtenidas con diferentes volúmenes de CuSO ₄ en la solución catiónica.	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema básico del fenómeno de fotoemisión donde un electrón del nivel 1s es emitido debido a la absorción de un fotón. También, el diagrama a la derecha muestra la emisión de un electrón Auger mediante la relajación del estado excitado que se generó durante la emisión de un fotoelectrón.....	12
Figura 2.2 Esquema que representa las referencias de energía que se utilizan para determinar la energía de enlace en un experimento XPS. Los fotoelectrones generados tienen que vencer la función de trabajo de la muestra ϕ_s y el analizador mide una energía cinética que depende de la diferencia entre las funciones de trabajo de la muestra y la propia del analizador. La referencia de energía principal se hace con respecto al nivel de Fermi [12,14].....	14
Figura 2.3 Diagrama de niveles de energía para los estados base de un átomo hidrogenoide. Los números cuánticos en cada estado representan como los electrones se etiquetan según provienen de un determinado estado. La nomenclatura utilizando notación espectroscópica se presenta junto a la notación de rayos-X por equivalencia. Tomado de la Referencia [13].	16
Figura 2.4 Arreglo experimental típico para una medición de espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X.....	16
Figura 2.5 Reflexión de Bragg para un conjunto particular de planos separados una distancia d	23
Figura 2.6 Relación entre los índices de Miller y diferentes distancias interplanares para un arreglo periódico de átomos.	24
Figura 2.7 Interacciones entre luz y materias donde se muestra la energía aproximada para cada excitación.	28
Figura 2.8 Interacciones de una luz incidente con un sistema tipo película delgada donde ocurren múltiples reflexiones internas. Adaptada de la Referencia [49].....	30
Figura 3.1 Arreglo experimental típico utilizando en depósito en baño químico.	35
Figura 3.2 Representación esquemática del método SILAR en la obtención de películas delgadas de ZnS.....	39
Figura 6.1 Películas de Cu-Zn-S obtenidas mediante el método SILAR. Los recuadros en la parte inferior de la imagen indican el color de las películas. Existe un claro cambio en el color en función de la concentración de cobre en la solución catiónica.....	75

Figura 6.2 Micrografías SEM de las películas delgadas de Cu-Zn-S obtenidas a diferentes concentraciones de cobre en la solución catiónica.	76
Figura 6.3 Sección transversal de las películas de Cu-Zn-S depositadas con diferentes concentraciones de cobre en la solución catiónica.	77
Figura 6.4 Espesor de las películas de Cu-Zn-S obtenidas con diferentes concentraciones de cobre en la solución catiónica.....	78
Figura 6.5 Espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de Cu-Zn-S depositadas a diferentes concentraciones de cobre en la solución catiónica. Se incluyen los espectros del sustrato para referencia.	79
Figura 6.6 Difracción de rayos-X de las películas de Cu-Zn-S.....	81
Figura 6.7 Espectros RAMAN de las películas de Cu-Zn-S.....	82
Figura 6.8 Espectros de fotoemisión del subnivel Zn 2p y Cu 2p correspondiente a las películas de Cu-Zn-S en función de la concentración de Cu en la solución catiónica.	83
Figura 6.9 Espectros de alta resolución del Zn 2p.....	84
Figura 6.10 Espectros de alta resolución del Cu 2p.	84
Figura 6.11 Espectros de alta resolución del S 2p.....	85
Figura 6.12 Espectros de alta resolución del O 1s.....	86
Figura 6.13 Resultados del cálculo de la composición química mediante XPS y estimación de composición mediante EDS.....	87
Figura 6.14 Comparación de las razones Cu/Zn para diferentes concentraciones de Cu ²⁺ ..	89
Figura 6.15 Mediciones de Efecto Hall obtenidas de las películas de Cu-Zn-S.	90
Figura 6.16 Formación de una película de Cu-Zn-S donde el CuS se desprende del sustrato después del segundo enjuague.....	93
Figura 6.17 Formación de ternario metaestable a partir del intercambio iónico de Cu por Zn en una película de ZnS.....	94
Figura 6.18 Esquema que representa la formación de una covelita estable a partir del ZnS y el ternario metaestable.....	95
Figura 6.19 Perfil propuesto de la formación resultante de las películas de Cu-Zn-S.	96

Prefacio: Producción Científica

Este trabajo de tesis se realizó en el Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora en Hermosillo, Sonora, México en el periodo comprendiendo los años 2016 al 2020. Principalmente, el trabajo desarrollado tiene que ver con el análisis cuantitativo de los espectros de fotoemisión de sulfuros de estaño, cobre y zinc depositados en forma de película delgada mediante técnicas en solución. Las contribuciones principales son la determinación de nuevas condiciones de depósito y la aplicación de métodos cuantitativos de análisis para modelar los espectros de fotoemisión de rayos-X. También, se hace especial detalle en el análisis de las propiedades estructurales y ópticas de dichos materiales con el fin de dilucidar un poco más las características de los materiales obtenidos.

Los artículos científicos en los que se basa la tesis son los siguientes:

- I. **D. Cabrera-German**, J.A. García-Valenzuela, M. Cota-Leal, M. Martínez-Gil, R. Aceves, M. Sotelo-Lerma, Detailed characterization of good-quality SnS thin films obtained by chemical solution deposition at different reaction temperatures, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 89 (2019) 131–142. doi:10.1016/j.mssp.2018.09.009.
- II. **D. Cabrera-German**, J.A. García-Valenzuela, M. Martínez-Gil, G. Suárez-Campos, Z. Montiel-González, M. Sotelo-Lerma, et al., Assessing the chemical state of chemically deposited copper sulfide: A quantitative analysis of the X-ray photoelectron spectra of the amorphous-to-covellite transition phases, *Appl. Surf. Sci.* 481 (2019) 281–295. doi:10.1016/j.apsusc.2019.03.054.

Contribuciones del Autor a las Publicaciones

De los trabajos que conforman esta tesis, se participó en la definición de los objetivos del proyecto, diseñar el trabajo experimental y la caracterización de los materiales. Especialmente, el análisis detallado de los espectros de fotoemisión y de difracción de rayos-X son responsabilidad del autor, así como su interpretación. Los artículos presentados, fueron

escritos y revisados por Dagoberto Cabrera German, bajo la supervisión de la Dra. Mérida Sotelo Lerma, con discusiones y contribuciones de los demás coautores.

Publicaciones Adicionales No Incluidas en la Tesis

El siguiente es un listado de publicaciones donde el autor de esta tesis participó como coautor, contribuyendo principalmente a la caracterización avanzada de varios materiales sintetizados en la Universidad de Sonora profundizando en la información que se puede extraer de las técnicas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X y de difracción de rayos-X. Asimismo, se trabajó en la escritura, revisión y discusión de los manuscritos con los demás coautores, participando activamente en todo el proceso de publicación.

- I. M. Martínez-Gil, M.I. Pintor-Monroy, M. Cota-Leal, **D. Cabrera-German**, A. Garzon-Fontecha, M.A. Quevedo-López, et al., Influence of annealing temperature on nickel oxide thin films grown by chemical bath deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 72 (2017) 37–45. doi:10.1016/j.mssp.2017.09.021.
- II. H.J. Higuera-Valenzuela, F. Romo-García, **D. Cabrera-German**, A. Ramos-Carrasco, R. Rosas-Burgos, R. García-Gutierrez, et al., Novel two-stage method for the synthesis of silicon quantum dots embedded on ZnO matrix, *Mater. Lett.* 228 (2018) 157–159. doi:10.1016/j.matlet.2018.05.115.
- III. J.A. García Valenzuela, **D. Cabrera-German**, M. Cota-Leal, G. Suárez-Campos, M. Martínez-Gil, F. Romo-García, et al., Modulation of argon pressure as an option to control transmittance and resistivity of ZnO:Al films deposited by DC magnetron sputtering: on the dark yellow films at 10⁻⁷ Torr base pressures, *Rev. Mex. Física.* 64 (2018) 566. doi:10.31349/RevMexFis.64.566.
- IV. O.A. Castelo-González, J.A. García-Valenzuela, **D. Cabrera-German**, M. Cota-Leal, M. Sotelo-Lerma, H. Hu, Tailoring the composition of nanostructured tin sulfide synthesized by a gas–liquid reaction method: Correlation with the relative permittivity of the solvent, *Mater. Chem. Phys.* 222 (2019) 333–337. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.10.030.

- V. F. Romo-García, H.J. Higuera-Valenzuela, **D. Cabrera-German**, D. Berman-Mendoza, A. Ramos-Carrasco, H. Tiznado, et al., Optoelectronic attenuation behavior of Al₂O₃/ZnO nanolaminates grown by Atomic Layer Deposition, *Thin Solid Films*. 669 (2019) 419–424. doi:10.1016/j.tsf.2018.11.026.
- VI. G. Suárez-Campos, **D. Cabrera-German**, J.A. García-Valenzuela, M. Cota-Leal, J.L. Fuentes-Ríos, M. Martínez-Gil, et al., Controlled synthesis of Mg(OH)₂ thin films by chemical solution deposition and their thermal transformation to MgO thin films, *Ceram. Int.* (2019). doi:10.1016/j.ceramint.2019.02.093.
- VII. M. Cota-Leal, **D. Cabrera-German**, M. Sotelo-Lerma, M. Martínez-Gil, J.A. García-Valenzuela, Highly-transparent and conductive CuI films obtained by a redirected low-cost and electroless two-step route: Chemical solution deposition of CuS₂ and subsequent iodination, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 95 (2019) 59–67. doi:10.1016/j.mssp.2019.02.016.
- VIII. J.A. García-Valenzuela, M. Cota-Leal, D.O. Corona-Martínez, M.R. Baez-Gaxiola, M. Martínez-Gil, M. Sotelo-Lerma, **D. Cabrera-German**, On the Adherence of Chemically Deposited CdS Films to Common Inorganic Substrates: Effect of Cd²⁺ Concentration in Solution, Substrate Surface Chemistry, and Reaction Temperature, *ChemistrySelect*. 4 (2019) 1650–1665. doi:10.1002/slct.201803033.
- IX. M. Cota-Leal, J.A. García-Valenzuela, **D. Cabrera-German**, M. Martínez-Gil, E. Paredes-Sotelo, M. Sotelo-Lerma, Synthesis of CH₃NH₃PbI₃-Cl perovskite by the three-step route consisting of chemical solution deposition followed by gas–solid reaction transformations: Film quality and photodetector performance evaluation, *Org. Electron.* 73 (2019) 76–86. doi:10.1016/j.orgel.2019.05.049.
- X. F. Romo-García, H.J. Higuera-Valenzuela, **D. Cabrera-German**, D. Berman-Mendoza, A. Ramos-Carrasco, O.E. Contreras, R. García-Gutierrez, Gallium nitride thin films by microwave plasma-assisted ALD, *Opt. Mater. Express*. 9 (2019) 4187. doi:10.1364/ome.9.004187.
- XI. M. Martínez-Gil, **D. Cabrera-German**, M.I. Pintor-Monroy, J.A. García-Valenzuela, M. Cota-Leal, W. De la Cruz, M.A. Quevedo-Lopez, R. Pérez-Salas, M.

- Sotelo-Lerma, Effect of annealing temperature on the thermal transformation to cobalt oxide of thin films obtained via chemical solution deposition, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 107 (2020) 104825. doi:10.1016/j.mssp.2019.104825.
- XII. G. Suárez-Campos, **D. Cabrera-German**, A.O. Castelo-González, C. Avila-Avendano, J.L. Fuentes Ríos, M.A. Quevedo-López, R. Aceves, H. Hu, M. Sotelo-Lerma, Characterization of aluminum oxide thin films obtained by chemical solution deposition and annealing for metal–insulator–metal dielectric capacitor applications, *Appl. Surf. Sci.* 513 (2020). doi:10.1016/j.apsusc.2020.145879.
- XIII. D.M. Torres-Herrera, P.M. Moreno-Romero, **D. Cabrera-German**, H.J. Cortina-Marrero, M. Sotelo-Lerma, H. Hu, Thermal co-evaporated MoOx:Au thin films and its application as anode modifier in perovskite solar cells, *Sol. Energy.* 206 (2020) 136–144. doi:10.1016/j.solener.2020.05.105.
- XIV. Becerra-Paniagua, D.K., **Cabrera-German, D.**, Díaz-Cruz, E.B. et al., Dispersion degree and sheet spacing control of graphene products via oxygen functionalities and its effect on electrical conductivities of P3HT-graphene composite coatings. *J Mater Sci: Mater Electron* (2020). doi 10.1007/s10854-020-04489-y
- XV. D.A. Mazón-Montijo, **D. Cabrera-German**, A.S. Sánchez-Ovando, O.Y. Ramírez-Esquivel, Z. Montiel-González, Role of morphology, composition, and structure on the optical response of nanostructured hematite thin films, *Optical Materials*, Volume 110 (2020), 110496, doi 10.1016/j.optmat.2020.110496.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Justificación de la Tesis

El presente trabajo versa sobre el procesamiento y caracterización avanzada de películas delgadas de sulfuros de estaño, cobre y zinc. El estudio de los presentes materiales está incentivado por la demanda actual de semiconductores, en forma de películas delgadas, que puedan ser utilizados en la industria microelectrónica y de energía [1]. Asimismo, la demanda de nuevos semiconductores es incesante y de sumo interés debido a las propiedades que presentan, las cuales pueden ser aprovechadas en aplicaciones como celdas solares, catálisis, recubrimientos, electrónica transparente, entre otros. Pero además de esto es importante que los materiales cumplan con los criterios adicionales para que puedan ser aprovechados de manera sustentable [2].

Esta necesidad adicional existe porque la industria de los semiconductores actual está basada en materiales que son costosos de sintetizar, tóxicos y que son escasos [3], lo cual es una gran limitante especialmente para países en vías de desarrollo como México. Es por esto, que los sulfuros de estaño, cobre y zinc son materiales alternativos que figuran como fuertes candidatos para formar parte de los semiconductores en película delgada de nueva generación. Lo anterior se debe a que estos están constituidos por elementos abundantes en la corteza terrestre, tienen un nivel de toxicidad bajo y pueden ser procesados con técnicas económicas y versátiles que permiten su producción a gran escala. Asimismo, esto hace que sean considerados materiales económicos y no dañinos para el ambiente [2]. También, es importante notar que además de contar con propiedades deseables como materiales individuales, estos igualmente pueden ser utilizados como precursores de otros materiales de gran importancia para la industria fotovoltaica de nueva generación [2,4].

Sin embargo, la aplicación de estos materiales en forma de película delgada todavía requiere del desarrollo de investigaciones donde se profundice en la determinación de sus propiedades estructurales, químicas, ópticas y eléctricas. Esto es de gran importancia porque la incorporación de estos materiales a la industria de los semiconductores depende de que la totalidad de sus propiedades sean conocidas y entendidas bajo diferentes condiciones; por estas razones es que en este trabajo se hace un especial hincapié en la determinación del

estado químico y la estructura cristalina de estos materiales haciendo uso de la espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X, la cual se ha demostrado como una técnica de caracterización muy significativa, ya que, provee información que puede ayudar a comprender de mejor forma los sistemas metal-azufre que en primera instancia parecen sencillos, pero que al momento de intentar explicar sus propiedades se vuelven bastante complejos. Lo anterior es considerado un paso indispensable para poder lograr la aplicación tecnológica de estos materiales con un alto grado de desempeño.

Asimismo, se considera que la determinación precisa de las propiedades estructurales y químicas juega un papel fundamental en el entendimiento de las propiedades ópticas y eléctricas que a su vez son importantes para la industria de los semiconductores. Razón por la cual, es necesario hacer uso de métodos cuantitativos de análisis para poder determinar las propiedades fundamentales de los materiales de una manera más contundente. Lo anterior es de suma importancia, ya que, el análisis avanzado de las propiedades de los materiales ofrece grandes ventajas en cuanto a la información que se puede extraer; pero el poder realizar precisamente estos análisis con resultados confiables, es por sí mismo una tarea complicada que requiere de un esfuerzo significativo encaminado al desarrollo de modelos y determinación de parámetros adecuados que permitan obtener resultados que retraten la naturaleza de los materiales estudiados de manera acertada.

Por lo anteriormente expuesto, es que los reportes existentes en la literatura son escasos o limitados, en especial cuando se revisan los trabajos relacionados con el depósito de películas delgadas mediante rutas químicas en solución; puesto que, aunque la obtención de materiales técnicamente sea “muy simple”, la gran variedad de condiciones de depósito hace que los materiales obtenidos sean complejos y difíciles de entender. No obstante, es por esta misma razón que es muy interesante el estudiar a los sulfuros de estaño, cobre y zinc utilizando métodos cuantitativos de análisis.

La justificación de este trabajo puede resumirse en los siguientes puntos:

- Es necesario más investigación de métodos económicos y con potencial para producción a gran escala, para diversas aplicaciones tecnológicas.

- Se requieren materiales constituidos por elementos abundantes en la corteza terrestre, tengan un nivel de toxicidad bajo y puedan ser procesados con técnicas económicas.
- Determinación más cercana de la naturaleza de los materiales depositados.
- Son de gran interés científico actual los estudios fundamentales de propiedades estructurales, ópticas y químicas de sulfuros metálicos.
- Reportes limitados sobre el análisis detallado de la composición química y su relación con las propiedades de sulfuros metálicos depositados por rutas químicas en solución.
- Se requiere más investigación de materiales que pueden ser utilizados como precursores de otros materiales de gran importancia para la industria fotovoltaica de nueva generación.

1.2 Hipótesis

Con base a lo que ya se mencionó en esta primera sección, lo que se busca en este trabajo es lograr una caracterización detallada de películas delgadas de sulfuros de estaño, cobre y zinc, haciendo uso de métodos avanzados de cuantificación. Por lo que se plantea la siguiente hipótesis:

Es posible determinar con alto grado de precisión las propiedades estructurales y el ambiente químico de películas delgadas de sulfuros metálicos obtenidos mediante rutas en solución, a través de métodos cuantitativos de análisis que modelen las señales experimentales de difracción de rayos-X y los espectros fotoelectrónicos de rayos-X.

1.3 Objetivos de la Tesis

Con el fin de poder comprobar si la hipótesis es verdadera o falsa, el objetivo general de la tesis es el siguiente:

Aplicar métodos cuantitativos de análisis para determinar el ambiente químico y las propiedades estructurales de películas delgadas de compuestos binarios y un ternario.

1.3.1 Objetivos particulares

1. Depositar películas delgadas del sistema Sn-S mediante una ruta química en solución.
2. Depositar películas delgadas del sistema Cu-S mediante una ruta química en solución.
3. Depositar películas delgadas del sistema Zn-S mediante una ruta química en solución.
4. Depositar películas delgadas del sistema Cu-Zn-S mediante una ruta química en solución.
5. Determinar la composición química de las películas delgadas mediante el uso de la señal de fotoemisión y modelos que consideren parámetros físicos.
6. Determinar las propiedades estructurales de las películas delgadas utilizando refinamiento estructural de Rietveld o en su caso la información contenido en el espectro de fotoemisión.
7. Correlacionar los resultados de los modelos con caracterización con espectroscopía óptica.
8. Correlacionar los resultados de los modelos con caracterización eléctrica.

1.4 Estructura del Trabajo de Tesis

En este trabajo de tesis se presenta una caracterización detallada de la estructura y ambiente químico, mediante el uso de métodos cuantitativos de análisis, de películas delgadas de sulfuros de estaño, cobre y zinc; por lo que el documento se divide en 6 capítulos: el Capítulo 1 es una introducción general del trabajo de investigación realizado sobre materiales abundantes, de baja toxicidad y económicos, incluyendo la hipótesis y objetivos de la tesis; el Capítulo 2 presenta una breve descripción de las técnicas de caracterización empleadas, y de los métodos de análisis que permiten extraer información cuantitativa de los resultados que estas proveen. Subsecuentemente, se presentan capítulos de las investigaciones realizadas, las cuales pueden consultarse de manera individual y están

estructurados de tal forma para que las subsecciones detallen la motivación, desarrollo y aportaciones de cada trabajo en lo particular.

De este modo, en el Capítulo 3 se encuentra la investigación realizada sobre el depósito químico en solución de sulfuro de estaño, donde se logró una nueva metodología que permite la obtención de películas delgadas de buena calidad y además se incluye la caracterización completa y detallada de las propiedades estructurales, químicas, ópticas y fotoeléctricas de estas películas.

El Capítulo 4 presenta la investigación realizada sobre sulfuros de cobre depositados químicamente en solución; en este trabajo se hace un especial énfasis en la determinación del estado químico de dos sulfuros de cobre, haciendo uso extensivo de los métodos prácticos de análisis de espectros de fotoemisión de rayos-X. Aquí, por primera vez se logra reproducir el espectro de fotoemisión del Cu $2p$ de manera completa lo que permite determinar el estado químico de los materiales analizados.

En el Capítulo 5 se aborda la obtención de películas delgadas de Cu-Zn-S utilizando el método en solución de adsorción y reacción sucesiva de capas iónicas (SILAR, por sus siglas en inglés). El problema que se discute es el de si estas películas son en realidad un material ternario, mezcla de binarios, material compuesto o dopado, lo cual se hace a través de la caracterización avanzada de las películas obtenidas con condiciones de depósito que aún no se habían reportado en la literatura.

Finalmente, el Capítulo 6 contiene las perspectivas que se generaron durante el desarrollo de las investigaciones aquí presentadas, así como, el planteamiento de posibles investigaciones futuras.

Capítulo 2. Métodos Cuantitativos de Análisis

2.1 Introducción al capítulo

En el presente capítulo se describen los métodos cuantitativos de análisis empleados con el fin de comprender de una manera más significativa los resultados de las técnicas de caracterización utilizadas en la determinación de las propiedades de los sulfuros de estaño, cobre y zinc. Se presta especial atención a la espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X junto con los métodos existentes para analizar los respectivos espectros de fotoemisión. También, existe una sección dedicada a la difracción de rayos-X y la técnica de análisis denominada refinamiento estructural de Rietveld. Asimismo, se presenta una descripción breve de técnicas complementarias de caracterización como lo es la espectroscopía óptica y las mediciones eléctricas.

2.2 Caracterización de materiales

Fundamentalmente, la caracterización de materiales es una disciplina que pretende entender las propiedades de los materiales y con base a esto poder controlar y monitorear los procesos para la síntesis de estos. En su gran mayoría las técnicas utilizadas para la caracterización de materiales están basadas en la espectroscopía en donde se utilizan electrones, fotones o iones para irradiar un material, produciéndose una serie de fenómenos simultáneos que afectan la energía, intensidad y distribución de estos, que, mediante la medición y análisis de esta información es posible determinar las propiedades fundamentales de los materiales.

En su gran mayoría, las técnicas de caracterización más robustas están basadas en la tecnología de rayos-X, debido a que la serie de fenómenos físicos que ocurren cuando estos fotones interactúan con los materiales permiten la determinación de propiedades físicas y químicas. Desde el punto de vista más básico, se puede determinar la composición elemental, identificar fases y compuestos, el estado químico, y analizar la estructura cristalina. Los fotones de rayos-X tienen la suficiente energía, por ejemplo, para excitar a un electrón proveniente de una capa K hacia el vacío, siendo este fotoelectrón utilizado para realizar espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X mediante la medición de su energía cinética. Al mismo tiempo, es posible que un electrón ubicado en la capa L se relaje de este estado

excitado, emitiéndose rayos-X con una energía característica del átomo correspondiente, permitiendo cuantificar a los elementos presentes en el material. Asimismo, un haz de rayos-X, al irradiar un material a un determinado ángulo puede dispersarse elásticamente con un conjunto de átomos y dependiendo de las diferentes interferencias constructivas y destructivas que ocurren, una señal se detecta, permitiendo determinar la microestructura del material analizado.

2.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X (XPS)

Como se mencionó en la sección anterior, en este trabajo es de especial interés describir las propiedades de los materiales a través de su respuesta ante su exposición a diferentes tipos de radiación. Específicamente, la espectroscopía de fotoelectrones de rayos-X o espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, puede trazarse a la primeras investigaciones de Heinrich Hertz [5], el cual describe por primera vez al fenómeno fotoeléctrico, mismo que Albert Einstein [6] explica a través de la introducción del término fotón y que existe una transferencia de energía de fotones a electrones dentro del átomo. Esto permitió que Rutherford et al. [7,8], pudiera proponer que esta transferencia de energía involucra la energía de los fotones y la energía de enlace de los electrones a través de una relación en donde la diferencia entre estas determina la energía cinética a la cual un electrón se emite hacia el vacío.

Los desarrollos científicos anteriormente mencionados forman parte de la época dorada de la física cuántica de principios del siglo 20, tiempo en que se desarrolló la teoría de esta disciplina. Sin embargo, los desarrollos teóricos no llegaron a su aplicación, sino hasta la llegada de Karl Siegbahn [9], físico experimental galardonado con el premio Nobel, que aprovechando el desarrollo de los espectrómetros de electrones de la época, pudo por primera vez medir un espectro de fotoemisión, demostrando las capacidades de la técnica como lo es la determinación de energías de enlace y enlaces químicos. Actualmente, esta técnica se aplica cada vez más porque provee información acerca del estado químico, estructura electrónica y composición con resoluciones que pueden alcanzar hasta el 0.1% atómico, además, en ocasiones también puede ser utilizada para la determinación de nanoestructuras [10]. Por lo tanto, el XPS, se puede considerar una herramienta muy poderosa para la

determinación de las propiedades físicas y químicas de materiales, que puede ser empleada de manera cualitativa o cuantitativa.

2.3.1 Principios básicos de la técnica

El principio básico del XPS tiene que ver con la ionización de un nivel atómico profundo causada por la interacción de fotones de rayos-X con electrones de ese nivel. Los electrones que han sido emitidos por causa del efecto fotoeléctrico se denominan fotoelectrones y la técnica de XPS instrumentalmente se enfoca en medir la distribución, intensidad y energía cinética de los fotoelectrones. La energía cinética de los fotoelectrones se puede aproximar a través de la diferencia entre la energía de enlace del electrón y la energía de los fotones con los que se irradió la muestra; donde la energía cinética de los fotoelectrones se registra con la ayuda de un espectrómetro que también mide la cantidad de fotoelectrones con esta energía cinética, lo cual se denomina intensidad. El objeto, es obtener una gráfica de energía cinética contra intensidad, que lleva por nombre espectro de fotoemisión, en donde señales notorias en forma de picos, originadas por la naturaleza discreta de los niveles de atómicos [11–13], son las que se utilizan para extraer la información analítica.

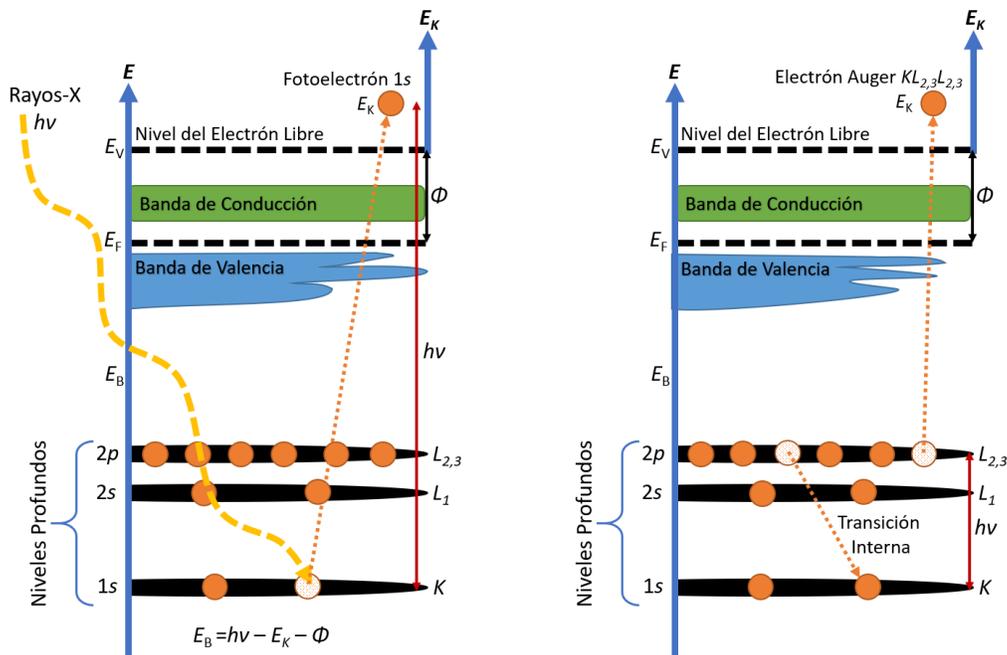


Figura 2.1 Esquema básico del fenómeno de fotoemisión donde un electrón del nivel $1s$ es emitido debido a la absorción de un fotón. También, el diagrama a la derecha muestra la emisión de un electrón Auger mediante la relajación del estado excitado que se generó durante la emisión de un fotoelectrón.

Un esquema del fenómeno de fotoemisión se presenta en la Figura 2.1, en esta se aprecia el proceso de fotoemisión donde se ioniza un electrón de un nivel profundo a través de la interacción de fotones con una determinada energía $h\nu$, produciéndose fotoelectrones con energía E_K . También, se puede apreciar la emisión de un electrón Auger, el cual es un proceso que está en competencia con el de fluorescencia (emisión de rayos-X característicos) para poder relajar el estado excitado que se creó en el proceso de fotoemisión, ya que, el átomo forzosamente tiene que encontrar la manera de relajarse. La energía cinética de los electrones Auger siempre es constante, porque solamente depende de la diferencia energética de una transición interna.

En el esquema se observa que el parámetro que caracteriza a cada fotoelectrón, en el sentido de que permite conocer de qué átomo y el nivel electrónico del que proviene el electrón; es la energía de enlace E_B , la cual está definida de una manera práctica de la siguiente manera [11]:

$$E_B = h\nu - E_K - W \quad 2.1$$

Donde E_K corresponde a la energía cinética con que los electrones llegan al analizador, $h\nu$ es la energía de los fotones y W es la función de trabajo del analizador. Sin embargo, para que la Ecuación 2.1 sea válida existen diversos factores instrumentales que se necesitan considerar para así lograr determinar la energía de enlace real de los fotoelectrones. En el caso más sencillo, el espectrómetro y la muestra deben de estar en contacto eléctrico en equilibrio donde la referencia común sea el nivel de Fermi (E_F). De este modo, la energía cinética a la cual el fotoelectrón es expedido de la muestra es:

$$E_K^1 = h\nu - E_B - \phi_s \quad 2.2$$

En esta expresión E_K^1 corresponde la energía cinética con referencia al vacío, esto es en la superficie de la muestra antes de llegar al analizador y ϕ_s es la función de trabajo de la muestra requerida para llevar al fotoelectrón del nivel de Fermi al nivel de vacío. Entonces, a partir de la energía cinética del fotoelectrón medida en el espectrómetro, se puede conocer la energía de enlace en la muestra con la siguiente relación:

$$E_K + (W - \phi_s) = h\nu - E_B - \phi_s \quad 2.3$$

De esta manera, es fácil observar que regresamos a la Ecuación 2.1. El desarrollo anterior es importante, puesto que permite realizar la calibración del equipo y por ende de los espectros, que coloquialmente se conoce como *shift*. También, es posible simplificar las expresiones anteriores aún más dejando fuera los términos de función de trabajo, sin embargo, esto solo aplica para muestras conductoras que en contacto eléctrico tienen el mismo nivel de Fermi que el analizador. Otra situación cuando este término puede no considerarse es cuando se utiliza un compensador de carga, el cual, a través de inundar la superficie de la muestra con electrones de baja energía, logra compensar cargas que se puedan generar durante el proceso de fotoemisión en muestras aislantes.

Los términos de referencia energética se presentan de manera más clara en la Figura 2.2, de donde se derivan las expresiones anteriores.

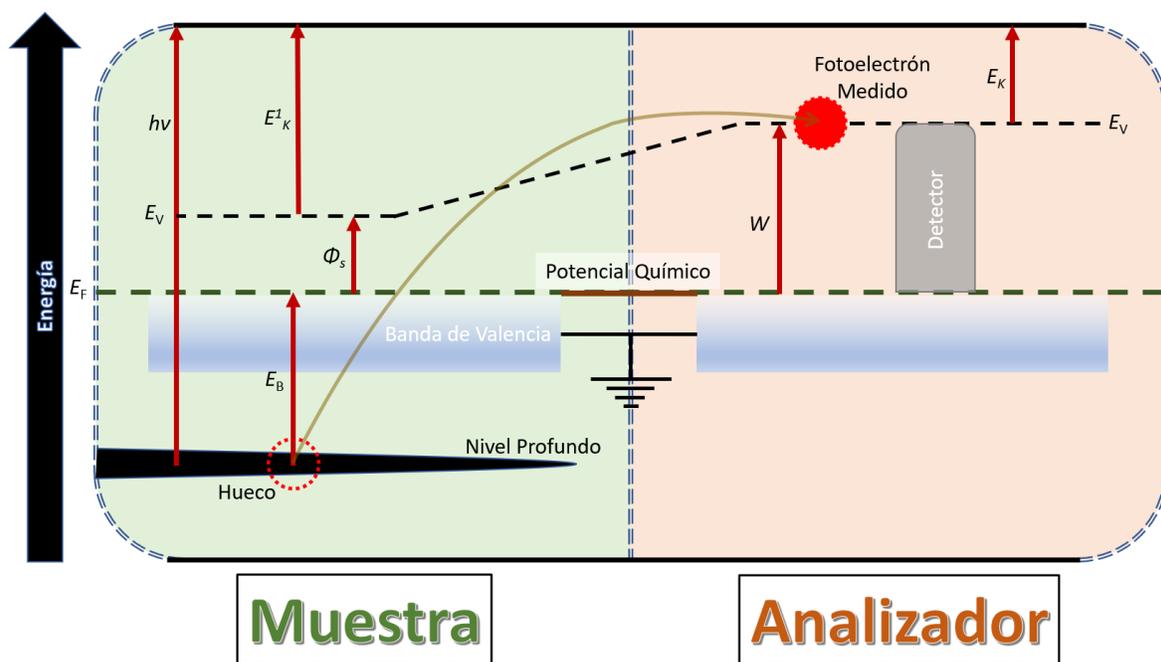


Figura 2.2 Esquema que representa las referencias de energía que se utilizan para determinar la energía de enlace en un experimento XPS. Los fotoelectrones generados tienen que vencer la función de trabajo de la muestra ϕ_s y el analizador mide una energía cinética que depende de la diferencia entre las funciones de trabajo de la muestra y la propia del analizador. La referencia de energía principal se hace con respecto al nivel de Fermi [12,14].

2.3.2 Nomenclatura en XPS

Como en el experimento XPS se mide directamente fotoelectrones provenientes de niveles discretos de energía dentro del átomo, los fotoelectrones se etiquetan dependiendo del subnivel atómico de donde provengan. De esta manera, la nomenclatura utilizada para diferenciar los tipos de fotoelectrones brinda información acerca de la estructura atómica, ya que, se toma en cuenta para etiquetar el subnivel atómico y el momento angular del estado basal y en el caso de los fotoelectrones Auger, las transiciones electrónicas que dieron pie a su generación.

Las señales de fotoemisión dependen del momento angular, el cual se describe mediante la adición vectorial del momento orbital y del espín de la siguiente manera:

$$j = |l + s| \quad 2.4$$

Donde l es la contribución de momento orbital y s es la contribución asociada al momento del espín del electrón. El efecto del momento angular en un espectro de fotoemisión es la presencia de multipletes que se separan en picos observables dentro del espectro. Usualmente, los espectros de fotoemisión se presentan como dobletes cuya separación en energía depende la magnitud del acoplamiento spin-órbita y sus intensidades relativas dependen de la degeneración que tiene el nivel de energía, la cual está descrita mediante la expresión siguiente:

$$2j + 1 \quad 2.5$$

Así, la manera de nombrar a los fotoelectrones dependerá de los números cuánticos. Donde n indica el número cuántico principal correspondiente al nivel de energía, l representa el número cuántico azimutal que indica la forma del orbital y finalmente j que tiene que ver con el acoplamiento espín-órbita.

En la Figura 2.3 se presenta un esquema de cómo cada subnivel cuántico se va nombrando, utilizando las dos notaciones más comunes para los espectroscopistas. También, se muestra mediante barras horizontales la degeneración de cada orbital y por tanto el número posible de electrones que cada subnivel puede albergar.

2.3.3 Arreglo experimental

El esquema del arreglo experimental se presenta en la Figura 2.4, en esta se observa que, para obtener un espectro de fotoemisión, primeramente, es necesario generar rayos-X. Típicamente para instrumentos que cuentan con una fuente de Al para mejorar la resolución, es necesario contar con un monocromador, sin embargo, existen instrumentos sin monocromador equipados con una fuente de Mg, la cual sin ser monocromática presenta mejor resolución espectral en comparación con la señal $K\alpha$ del Al en las mismas condiciones [11,12]. Después, los rayos-X llegan a la muestra y mediante una interacción fotón-electrón, fotoelectrones son emitidos y posteriormente colectados. Cuando los fotoelectrones se colectan, se les mide su energía mediante campos electromagnéticos y se cuenta el número de electrones con cierta energía mediante el uso de instrumentación especializada con el fin de generar un espectro de fotoemisión.

La razón por la cual la técnica es de tipo superficial, es porque está limitada a la trayectoria libre media inelástica de los electrones (IMFP, por sus siglas en inglés) y la distancia de atenuación efectiva (EAL). Estos son parámetros que indican con qué probabilidad los fotoelectrones perderán energía en su viaje a través del material y salir de este en una determinada trayectoria. Esto es de suma importancia porque la intensidad de los fotoelectrones se ve atenuada por el EAL, el cual a su vez es un factor que depende del ángulo de escape de los electrones con respecto a la superficie del material analizado. También, es de suma importancia considerar que si los electrones sufren dispersiones inelásticas antes de llegar al analizador, estos ya no forman parte de la señal principal de fotoemisión, sino que forman parte de la señal de fondo, llamada *background* [15]. Por lo tanto, el espectro se puede dividir en dos partes, fotoelectrones pertenecientes a la señal principal y los que forman parte del *background*, de los cuales es de suma importancia conocer su origen físico para así poder modelar, cuantificar y entender las propiedades de los materiales analizados.

2.3.4 Modelado de la señal de fotoemisión

Para poder aprovechar y extraer la mayor información de los espectros de fotoemisión y hacer cuantificación, es indispensable hacer un modelado de la señal de fotoemisión utilizando métodos de ajuste y formas de línea apropiadas. Para realizar lo anterior, es necesario conocer que factores afectan a las señales de fotoemisión, ya que, la hipótesis del

modelado de las señales experimentales es, que cuando se logra reproducir el espectro, es posible conocer el estado químico y la estructura electrónica que un átomo posee en un determinado material.

Por lo general, los factores que afectan a las señales de fotoemisión se dividen en dos: que son factores propios de la estructura atómica y factores instrumentales que van afectando la forma de los picos de fotoemisión [16]. Por lo general, la forma de los picos es simétrica y su forma puede ser reproducida de una manera satisfactoria mediante un perfil de línea Gaussiano. Este perfil de línea está dado por [17]:

$$G(E) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2\sigma^2}} \quad 2.6$$

Donde E_0 representa el centro del pico y σ la desviación estándar. Un factor importante a determinar es el ancho medio a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés), que se determina de la siguiente manera [17]:

$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2} \sigma \quad 2.7$$

Esta forma de línea se vuelve de uso común para espectros provenientes de equipos donde el ensanchamiento producido por factores instrumentales es importante. Por ejemplo, instrumentos que no cuenten con una fuente monocromática de rayos-X.

La otra forma de línea de extenso uso en XPS es la función Lorentziana. Esta función se expresa de la siguiente manera [18]:

$$L(E) = \frac{I}{1 + \left(\frac{E - E_0}{\gamma}\right)^2} \quad 2.8$$

Donde I corresponde a la amplitud o altura de la función, mientras que el FWHM de esta función está dado por el parámetro 2γ .

La función Lorentziana es de uso extensivo en espectros tomados con instrumento con una muy alta resolución espectral y suele ser utilizada para modelar señales muy finas donde el ancho de la señal está definido por propiedades meramente atómicas, tal como el principio de incertidumbre tiempo-energía [19]. Sin embargo, en XPS y en varias disciplinas de la espectroscopía, las señales por modelar no pueden y no se deben de modelar considerando

funciones ideales, sino que hay que utilizar funciones que permitan considerar varios factores de ensanchamiento y de deformación de la señal para así conocer de una manera más precisa las propiedades de los materiales analizados.

De esta manera, es de especial interés utilizar el perfil Voigt, el cual se define como la convolución entre la función Gaussiana y Lorentziana. El perfil Voigt, por ser resultado de una convolución, sus resultados pueden ser interpretados como para considerar tanto efectos instrumentales como atómicos. Esta función se expresa de la siguiente manera:

$$V(E; \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(E'; \sigma) L(E - E'; \gamma) dE' \quad 2.9$$

Donde la función Lorentziana describe el tiempo de vida que existe del estado excitado que ocurre durante la fotoemisión, hasta el estado final de vacancia que se obtiene después de la relajación del estado excitado [19–21]. Mientras que la función Gaussiana involucra diversos factores instrumentales, tales como el ancho intrínseco de la fuente de rayos-X [19]; resolución, *slits* de entrada y salida del analizador de electrones, entre otros [20,21].

2.3.5 La señal de background en los espectros de fotoemisión de rayos-X

Un aspecto fundamental del análisis cuantitativo de los espectros de fotoemisión es la señal del background. Esto porque no solamente tiene implicaciones en el resultado cuantitativo, tal como lo muestra el trabajo realizado por el Grupo del Dr. Alberto Herrera-Gomez en años recientes [22–26], sino porque también existe información de las propiedades físicas que se esconden detrás del background y para referencia se tiene el trabajo de vida del Prof. Sven Tougaard y sus colaboradores [15,27–29].

Existen diversos métodos para manipular la señal experimental, que van desde la sustracción del background hasta la aplicación de diferentes modelos para modelar la señal. Lo más recomendable es modelar la señal de background, porque se evita perder información del espectro en cuestión [23]. Existen modelos muy simples como lo es conectar una línea recta o sigmoidal debajo del pico de fotoemisión, hasta los basados en la convolución de la función dieléctrica y una señal primaria de fotoemisión [28,30]. Sin embargo, desde los modelos simples hasta los basados en una sólida teoría física fallan en la determinación cuantitativa de los espectros de fotoemisión.

En este trabajo se aplica de manera consistente una variación del modelo originalmente propuesto por Shirley [31,32]. Este modelo se llama *background* Shirley–Vegh–Salvi–Castle (SVSC) y busca reproducir la naturaleza sigmoïdal típica que tiene los picos XPS. La forma funcional de este modelo es la siguiente [33,34]:

$$B_{SVSC,i}(E_k) = k_{SVSC,i} \int_{E_k}^{E_{k,máx}} P_i(E'_k) dE'_k, \quad E_{k,izq} \leq E_k < E_{k,máx} \quad 2.10$$

Donde $k_{SVSC,i}$ es el parámetro SVSC por cada pico i el cual representa la intensidad de la función escalón y $P_i(E'_k)$ es la intensidad del i -ésimo pico con una determinada energía cinética E'_k . En donde se asegura que solamente la señal por debajo del pico contribuye al background.

Además, para determinar la contribución del SVSC, se utiliza un método de tipo práctico denominado método activo [33], que consiste en el uso combinado de diferentes tipos de background en donde las contribuciones individuales de cada background se optimiza durante el proceso de ajuste de la señal experimental. Esto permite modelar con un error mínimo la forma compleja de los espectros de fotoemisión.

2.3.6 Determinación de la composición química mediante XPS

Existen diversas maneras para calcular la composición química mediante XPS, y este un factor determinante por el cual XPS es una técnica de cuantificación en creciente uso en diversos campos de la ciencia de materiales. Sin embargo, el trasfondo que existe en la determinación de la composición química no es trivial, ya que, la cuantificación de la composición de superficie está afectada por una serie de factores físicos que afectan los resultados obtenidos.

Antes de describir el método para la determinación de la composición química, es importante mencionar que existen maneras más sencillas de determinar la composición. Primeramente, como cualquier método un factor crucial es la correcta determinación de las áreas de los picos de las señales de fotoemisión, puesto que, si estas no son adecuadas, sin importar el método utilizado de cuantificación los resultados no serán significativos del material analizado. Es por esto, que en la sección anterior se hizo hincapié en el modelado de las señales de fotoemisión.

Con la determinación correcta de las áreas, ya es posible hacer cálculos de composición, que van desde métodos sencillos como lo es pesar las áreas con base al factor de Scofield [35], utilizar factores de sensibilidad atómicos como los reportados en el Manual de Phi [36], o bien utilizar referencias internas propias del instrumento donde se realizó la medición. Estos métodos son válidos, pero en ocasiones pueden sub o sobrestimar los resultados de composición, porque estos métodos no consideran los diversos fenómenos que ocurren durante el proceso de fotoemisión.

De este modo, la manera correcta de calcular la composición química debe ser un método basado en el modelo de tres pasos [12,21] considerando los parámetros físicos involucrados en un experimento XPS. En primera instancia, es necesario considerar la probabilidad que existe de que los fotones con una cierta energía puedan excitar a un electrón ubicado en un determinado subnivel, después ponderar la probabilidad inherente de que el fotoelectrón salga del átomo, viaje a través del material y llegue a la superficie de este y por último considerar la probabilidad que existe de que el fotoelectrón salga del material hacia el vacío en una dirección tal que viaje hacia el detector y sea detectado. Todos estos factores, se toman en cuenta de una manera bastante compacta considerando que la densidad atómica de un material depende proporcionalmente de la intensidad de pico de fotoemisión de la siguiente manera [16,22,23,37,38]:

$$I_{i,nl} \sim \rho_i \frac{d\sigma_{i,nl}}{d\Omega} A_i \lambda_i \sin \theta \quad 2.11$$

Esta expresión considera que el material es un medio homogéneo donde la señal de fotoemisión se ve atenuada por la dispersión inelástica que sufren los fotoelectrones en su trayecto a la superficie del material. La Ecuación 2.11 considera que la señal experimental de fotoemisión $I_{i,nl}$ proveniente del subnivel nl de un elemento i es proporcional a ρ_i densidad atómica de cada elemento, $d\sigma_{i,nl}/d\Omega$ la sección eficaz diferencial fotoeléctrica que nos indica la probabilidad de excitar un determinado fotoelectrón tomando en cuenta la geometría y tipo de fuente de radiación utilizada, A_i la eficiencia del analizador a la energía cinética en que se detecta el fotoelectrón, θ el ángulo en que el fotoelectrón sale de la superficie del material hacia el vacío y por último la λ_i que tiene que ver con la distancia de atenuación efectiva de los fotoelectrones.

Como se puede observar, cada uno de los parámetros que determinan la señal de fotoemisión son conocidos y se pueden extraer de valores teóricos o tabulados [39–41], siendo la densidad atómica el único parámetro desconocido. Para la determinación de la densidad atómica, y con ello la composición, es necesario construir un sistema de ecuaciones lineales, que al darle solución de manera auto consistente es posible obtener los valores de la composición química. Este método ha sido empleado con éxito para la determinación de la composición química de nanopelículas, considerándose que es el que provee información más significativa del material analizado.

2.4 Difracción de Rayos-X (XRD)

2.4.1 Principios básicos de la técnica

La difracción de rayos-X es una de las técnicas más utilizadas para la determinación de las propiedades estructurales de los materiales. La técnica se basa en que un haz perteneciente a la región de rayos-X, interacciona con la materia de tal forma que el haz se dispersa coherentemente en determinadas direcciones del espacio a través interferencias constructivas de ondas que están en fase.

Para que el fenómeno de difracción se pueda llevar a cabo es necesario que los rayos-X que inciden en la materia tengan una longitud de onda comparable con las distancias interatómicas del material. Esto es para que los rayos-X dispersados de átomos cercanos puedan interferir constructiva o destructivamente.

Para que un sólido cristalino pueda dispersar rayos-X en ángulos específicos, o sea, dar lugar a un pico de difracción, es necesario que los rayos-X sean dispersados especularmente por átomos pertenecientes a un determinado plano cristalino y que, así mismo, los rayos-X dispersados interfieran constructivamente. La dispersión especular de rayos-X por parte de planos paralelos de átomos se ejemplifica en la Figura 2.5. Para que exista una interferencia constructiva, es necesario que la diferencia de camino óptico entre rayos-X sea un múltiplo entero de la longitud de onda. Esto da lugar a la famosa condición de Bragg [42]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 2.12$$

Donde d es la distancia interplanar, n es un número entero que representa el orden de difracción y θ es el ángulo de incidencia.

Es importante reconocer que una estructura cristalina tendrá un determinado número de planos que se distinguen mediante el uso de índices de Miller (hkl). Con base a la distancia interplanar y los índices de Miller que caractericen al pico de difracción, es posible determinar la distribución espacial de los átomos en el sólido cristalino. Esto se puede observar en la Figura 2.5.

La manera convencional de determinar una estructura cristalina consiste en comparar la posición relativa e intensidad de los picos de difracción con respecto a bases de datos compuestas de los llamados PDF (*Powder Diffraction Files*). La posición de los picos de difracción permite determinar los parámetros de la celda unitaria de la estructura cristalina del material. La forma de línea de los picos de difracción ofrece información acerca del tamaño de cristalita, esfuerzos y posibles defectos en la estructura. Así mismo, si los picos de difracción son intensos, se puede determinar que el material es muy cristalino y en contraparte si no lo son, y existen señales de difracción muy anchas, se puede tomar como indicativo de que el material es amorfo.

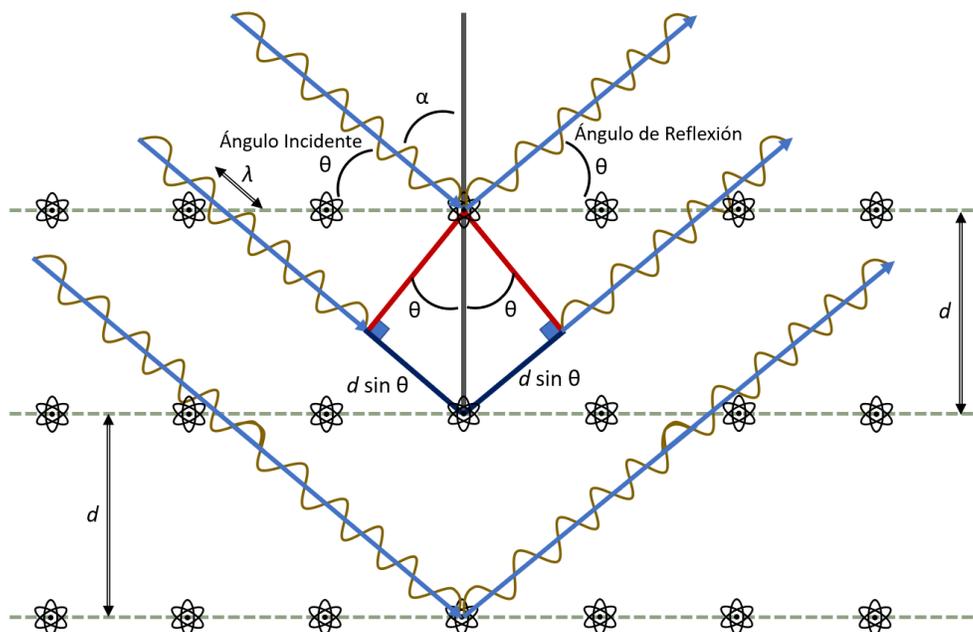


Figura 2.5 Reflexión de Bragg para un conjunto particular de planos separados una distancia d .

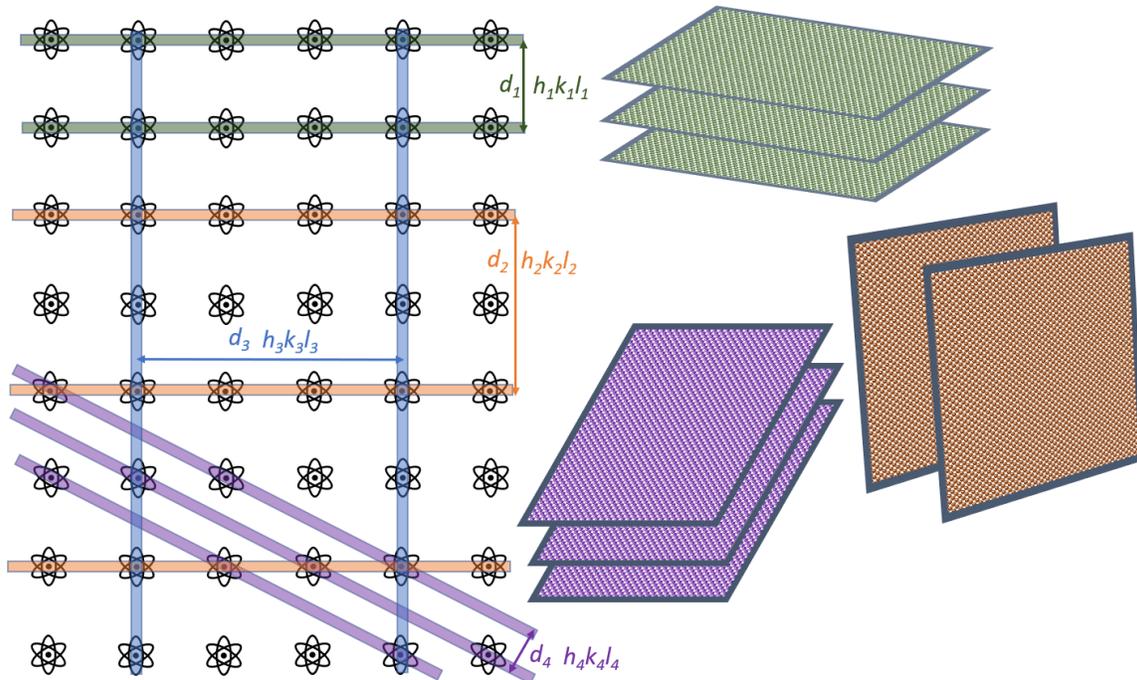


Figura 2.6 Relación entre los índices de Miller y diferentes distancias interplanares para un arreglo periódico de átomos.

2.4.2 Refinamiento estructural de Rietveld

Para extraer la información estructural de los patrones de difracción se requiere de análisis cuantitativos de los datos experimentales. De todos los métodos existentes para analizar patrones difracción, el más famoso y completo es el refinamiento estructural de Rietveld [43,44]; este aunque fue originalmente propuesto para difracción de neutrones, ahora se puede utilizar para datos experimentales como difracción de rayos-X en diferentes configuraciones experimentales, permitiendo el estudio de diferentes aplicaciones y efectos microestructurales [45–47]. El método busca determinar información estructural del material analizado a partir de una estructura cristalina (red de Bravais y una base) de la cual se construye un patrón de difracción simulado y este a su vez se compara con un patrón experimental que es de donde se extrae la información. En contraste con métodos que utilizan las intensidades integradas de los picos de difracción, que pueden considerarse métodos de ajuste semi-empíricos, en Rietveld la totalidad de la información extraída del patrón de

difracción proviene de un modelo estructural en donde el ajuste cuenta con restricciones paramétricas, evitando variables libres durante el análisis.

El método Rietveld primordialmente se basa en que todos los factores que determinan a un patrón de difracción experimental y por ende la totalidad de la información contenida en la señal experimental, pueden ser sujetos a refinamiento utilizando un ajuste o una minimización de mínimos cuadrados [48]. Estos parámetros que determinan las características de un patrón de difracción se pueden clasificar mediante señal de background y de reflexiones (comúnmente llamados picos de difracción).

El background fundamentalmente se compone de dispersiones que pueden ser originadas por el sustrato, porta muestras, aire, entre otros factores externos. También, la señal del background se ve influenciada por dispersiones dentro de la muestra analizada, como dispersión de Compton. Asimismo, puede existir dispersión difusa que contiene mucha información, puesto que, depende de la estructura local y de la fracción amorfa que pudiese existir en el material, así como de las vibraciones atómicas en el cristal [43].

Las señales de reflexiones que se observan como picos de difracción, tienen tres características principales que son la posición, intensidad y la forma de la señal o pico. La determinación de estas características provee información muy importante para determinar la estructura cristalina de la muestra analizada. De este modo, la posición de las señales está influenciada por el parámetro de red, grupo espacial y posibles micro esfuerzos, siendo estos la principal información que se extrae de los análisis cualitativos convencionales. La intensidad de las señales por su parte depende de la estructura cristalina a través de las posiciones atómicas, la temperatura (factor de Debye-Waller), textura y la ocupación atómica, siendo la intensidad de las señales la información que alimenta al análisis cuantitativo de fases. La forma de la señal también es muy importante, porque a través de ella se puede conocer la función instrumental (ensanchamiento provocado por la geometría del instrumento y de los dispositivos para producir el patrón) y la estructura real del material mediante la determinación de microesfuerzos y el tamaño de los dominios cristalinos [43].

Lo que se propone con el método, es que a partir de conocer cada uno de los parámetros antes mencionados, es posible simular un patrón de difracción, al cual se pretende hacerlo parecer lo más posible al patrón de difracción experimental. Esto se hace utilizando

minimizaci3n de m3nimos cuadrados donde la suma cuadrada de las diferencias ente un n3mero n observado (Y_{obsi}) y calculado de (Y_{calci}) de intensidades en un patr3n de difracci3n se pueden minimizar a trav3s de la siguiente relaci3n [48]:

$$\text{MIN} = \sum_{i=0}^{n-1} (w_i(Y_{obsi} - Y_{calci})^2) \quad 2.13$$

Donde i representa toda posici3n angular en el patr3n de difracci3n siguiendo:

$$2\theta_i = 2\theta_o + i\Delta 2\theta \quad 2.14$$

Donde $2\theta_o$ es el 3ngulo de inicio y $\Delta 2\theta$ es el ancho del paso o com3nmente referido como step size por su t3rmino en ingl3s. Mientras que la variable de peso w_i depende de la variancia de los datos observados Y_{obsi} , o, dicho de otra forma, el patr3n de difracci3n experimental.

La intensidad calculada Y_{calci} est3 dada por combinaciones de funciones no lineales y funciones trascendentales o de funciones no anal3ticas de la siguiente manera [48]:

$$Y_{calci} = \sum_{f=1}^{\text{fases}} \left(S_f \sum_{hkl(f)} \left(K_{hkl(f)} |F_{hkl(f)}|^2 \Phi_{hkl(f)}(2\theta_i - 2\theta_{hkl(f)}) \right) \right) + b_i(\text{obs}) \quad 2.15$$

En esta expresi3n se hace una suma de todas las posibles fases, f , presentes en el patr3n de difracci3n, mientras que la suma dentro de los par3ntesis es una suma para todas las reflexiones hkl de una determinada fase que cuente con contribuciones en una posici3n i en el patr3n de difracci3n. Existe un factor de escala S_f que es una constante proporcional a la fracci3n en peso de la fase f , y tiene por objeto modular la intensidad total de las reflexiones correspondientes a esta misma fase. $K_{hkl(f)}$ es un factor de correcci3n para las intensidades de las reflexiones $|F_{hkl(f)}|^2$; este factor toma en cuenta las contribuciones de la geometr3a del instrumento, o bien, el efecto por reflexiones con mayor o menor intensidad de manera individual, como es el caso de textura u orientaci3n preferencial. El valor de la funci3n de forma de pico $\Phi_{hkl(f)}(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ est3 dada para cada punto $(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ en el patr3n de difracci3n, la cual a su vez depende de la posici3n que pueda tener cada reflexi3n de Bragg hkl . Finalmente, $b_i(\text{obs})$, representa la se3al de background en una posici3n i en el patr3n de difracci3n.

Como se puede observar, es necesario modelar la totalidad de las señales presentes en el patrón de difracción para poder tener un patrón simulado que puede reproducir la señal experimental, lo cual no es una tarea trivial. Para poder atacar el problema es posible separar la información contenida en el patrón de difracción en grupos de parámetros dependiendo de su origen [48]:

- Intensidad del pico de difracción $|F_{hkl(f)}|^2 \rightarrow$ estructura cristalina promedio y contribuciones geométricas;
- Posición del pico de difracción $hkl \rightarrow$ red cristalina y simetría, además de contribuciones instrumentales;
- Forma del pico $\Phi_{hkl(f)}(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \rightarrow$ parámetros microestructurales, la función instrumental y contribuciones de la fuente de rayos-X;
- Background $b_i(\text{obs}) \rightarrow$ estructura local y condiciones instrumentales.

Es importante reconocer que los patrones de difracción experimentales pueden ser influenciados por características tanto de la muestra como del instrumento. En varias ocasiones estas contribuciones pueden ser muy significativas, lo cual puede afectar los resultados del refinamiento dando resultados con falta de coherencia con un modelo físico. Por lo tanto, la metodología del Refinamiento Estructural de Rietveld puede ser complementada con resultados de otros métodos de análisis con el fin de conocer las muestras lo más posible antes de hacer el refinamiento.

Sumado a que la metodología del Refinamiento Estructural de Rietveld requiere de parámetros iniciales dentro de un intervalo de convergencia relativamente corto, es de gran utilidad hacer un refinamiento por separado de los parámetros poniendo atención en cada parte de espectro de una manera secuencial, aplicando modelos empíricos, fenomenológicos o físicos. Esto último es importante, y por eso es un refinamiento, ya que, el analista ya debe de saber qué está buscando donde la información estructural se refina, no se busca desde cero, por lo que la síntesis y las técnicas de caracterización complementarias son importantes para poder representar adecuadamente la naturaleza del material estudiado.

2.5 Técnicas de Caracterización Complementarias

2.5.1 Caracterización óptica

Es una técnica de caracterización que se basa en la medición de luz con el fin de determinar propiedades de los materiales. La luz se entiende como aquella radiación electromagnética con energías entre 1.2 meV y 124 eV; posee naturaleza dual, y cuando se comporta como partícula, se utiliza al fotón como modelo para explicar todas las manifestaciones del espectro electromagnético, así como la interacción electromagnética del fotón con otras partículas.

Cuando la luz interactúa con la materia, esta puede dispersarse, absorberse, reflejarse o transmitirse; la ocurrencia de estos fenómenos dependerá de las propiedades estructurales, morfológicas, electrónicas y físicas de la materia, así como de la intensidad y energía de los fotones. Dependiendo de la energía de los fotones, es posible generar varias excitaciones en la materia; por ejemplo, como se muestra en la Figura 2.7

Para la caracterización óptica, los fotones de interés son los que se manifiestan en la región UV, visible y NIR del espectro electromagnético, porque tienen una probabilidad de interactuar con electrones de valencia y excitarlos a niveles de energía superior. Lo que macroscópicamente se observa cuando los fotones interactúan con la materia, son los fenómenos de absorción y reflexión, mientras que, si no hay interacción el fenómeno observado es transmisión.

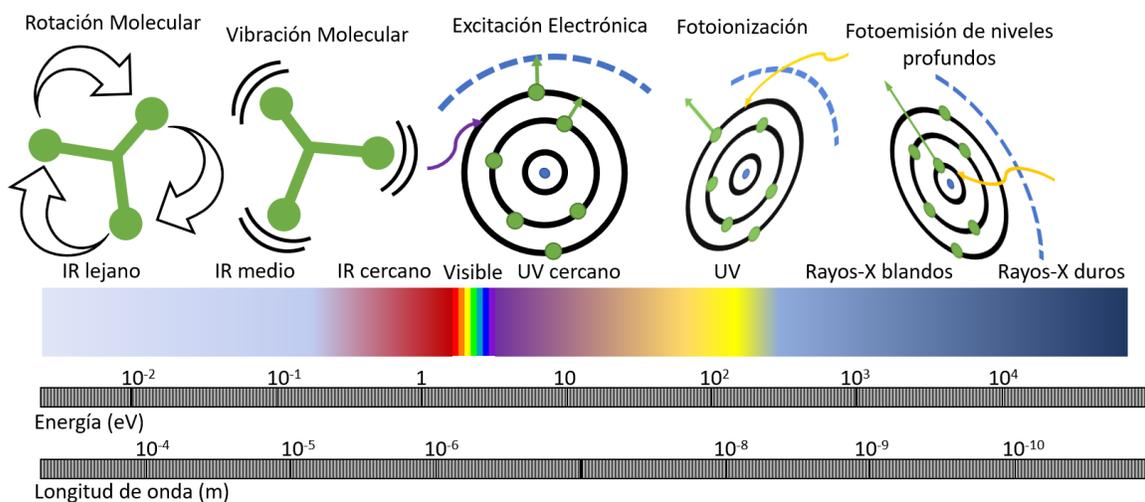


Figura 2.7 Interacciones entre luz y materias donde se muestra la energía aproximada para cada excitación.

La absorción es una propiedad de los materiales de transferir energía de fotones a sus átomos y moléculas. Esta capacidad de ceder energía al material se mide conociendo la energía total incidente y la fracción de energía que se transfirió al material:

$$A = 1 - Tr - Re \quad 2.16$$

Donde A corresponde a la absorción, Tr es la transmisión y Re es la reflexión del material.

Otra manera de medir esta transferencia de energía de fotones al material es mediante absorbancia. Este concepto se entiende como una atenuación de la luz incidente por parte del material. La absorbancia, que también es conocida como densidad óptica (DO), se expresa de la siguiente manera:

$$DO = \log\left(\frac{I_0}{I_T}\right) \quad 2.17$$

Donde I_0 es la intensidad de luz incidente y I_T es la intensidad de luz transmitida. También, a la razón que existe entre la luz incidente total y la intensidad de la luz transmitida se le conoce como transmitancia (T). De esta misma manera a la razón entre la intensidad de luz incidente y la intensidad de luz reflejada se le llama reflectancia (R).

Esto es muy importante porque el espectrofotómetro UV-Vis-NIR solamente tiene la capacidad de medir la transmitancia o reflectancia (especular o difusa) y a través de estos espectros es que se obtienen las propiedades ópticas de interés. En este caso son la brecha de energía prohibida E_g y el coeficiente de absorción.

El coeficiente de absorción es una propiedad esencial, puesto que, es una medida de qué tanto se está absorbiendo la luz al momento de viajar a través del material. Para su determinación a través de la caracterización óptica es necesario considerar primeramente que la intensidad de la luz a una determinada distancia x en el material está dada por:

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha x) \quad 2.18$$

De este modo el coeficiente de transmisión se define a partir de la razón de luz transmitida y luz incidente, I/I_0 . La descripción más completa del por qué la intensidad de la luz incidente es diferente a la transmitida, tiene que ver con una serie de fenómenos de dispersión

que ocurren dentro y en las interfaces del material. De este modo, si un material con un espesor x , un coeficiente de absorción α y una cierta Reflectividad R , la intensidad de luz que se transmite por la primera interface aire-sólido está dada por $(1 - R)I_0$; mientras que la luz que llega a la segunda interface sólido-sustrato, por efecto de atenuación de los fotones al viajar por el sólido, corresponde a $(1 - R)I_0 \exp(-\alpha x)$; finalmente, la porción de radiación que llega a ser transmitida está dada por $(1 - R)(1 - R)I_0 \exp(-\alpha x)$. De igual forma, se puede dar múltiples reflexiones internas dentro del material, las cuales eventualmente llegan a salir del material en forma de luz transmitida, pero significativamente atenuadas, tal como se muestra en el esquema de la Figura 2.8. Por lo tanto, la descripción completa del fenómeno de transmisión en un sistema tipo película delgada, en donde la función dieléctrica del material permite la generación de múltiples reflexiones internas está dada por la siguiente expresión:

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha x)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha x)} \quad 2.19$$

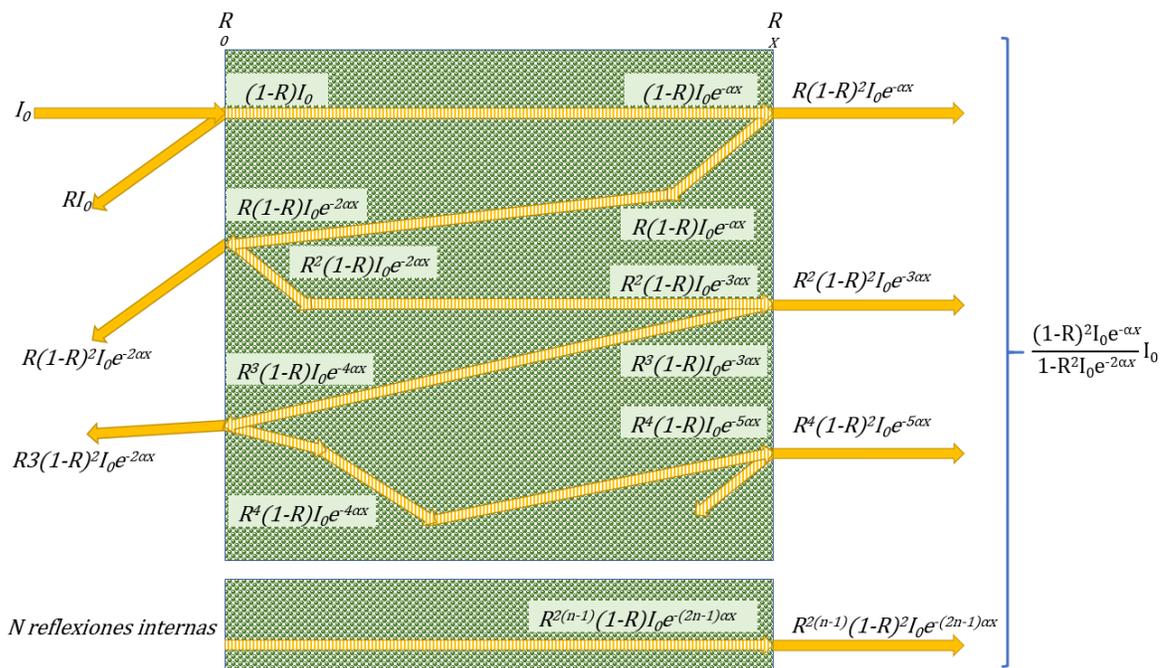


Figura 2.8 Interacciones de una luz incidente con un sistema tipo película delgada donde ocurren múltiples reflexiones internas. Adaptada de la Referencia [49].

Para un material que no es altamente transparente, o bien, cuando el producto αx es grande, el coeficiente de absorción se obtiene a partir de reescribir la ecuación anterior de la siguiente forma:

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha x) \quad \mathbf{2.20}$$

Con el coeficiente de absorción es posible determinar el valor energético de transiciones electrónicas utilizando el método de Tauc. El método se basa en la siguiente relación:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad \mathbf{2.21}$$

Donde A es una constante, el E_g es el gap de energía y n es un factor que puede tomar varios valores; $1/2$ para transiciones directas y 2 para transiciones indirectas. La determinación del E_g se hace a través de la extrapolación de la parte lineal de una gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ contra energía.

Es importante mencionar que, los modelos para la caracterización óptica descritos en esta sección tienen limitaciones, puesto que no se ha tomado el efecto de atenuación y reflexión en las interfaces del sustrato. Por lo que, el comportamiento para longitudes de onda hacia el infrarrojo cercano, o bien, para energías de fotón bajas, tienen imprecisiones propias por no contemplar dentro del modelo el sistema completo aire-película-sustrato-aire.

En un parte de este trabajo, debido a que la información extraída como el E_g y el coeficiente de absorción a energías mayores de 1.5 eV, no se ven significativamente afectadas por considerar un modelo simple como los descritos anteriormente. Es necesario aclarar que, para lograr la determinación completa de las propiedades ópticas de los materiales, es necesario reproducir los espectros experimentales de transmisión y reflexión, considerando el sistema completo y proponiendo una función dieléctrica basada en una serie de osciladores para modelar las propiedades y espectros ópticos de los materiales estudiados. De cierta manera, esto consiste en obtener información de la función dieléctrica del material mediante la simulación de los espectros ópticos de una manera auto consistente.

2.5.2 Caracterización microscópica

La caracterización microscópica de las películas delgadas es una herramienta muy útil para observar la morfología superficial de los materiales, lo cual contribuye a soportar la evidencia e interpretación desarrollada a partir de las técnicas de caracterización por rayos-X.

La caracterización morfológica se basa en controlar la interacción entre electrones aceleradores y un volumen de material el cual es penetrado por estos dándose dispersiones elásticas e inelásticas. Los parámetros importantes a considerar son la energía del haz incidente, densidad del material y el número atómico de los elementos que conforman al material estudiado. De las interacciones que ocurren durante el experimento, los electrones secundarios medidos cerca de la superficie del material son utilizados para hacer una imagen de la morfología de la muestra, lo cual se conoce como microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Asimismo, existen electrones que siguen interactuando de diversas formas con el material, lo cual da lugar a la emisión de señales características y continuas de rayos-X que son emitidas del bulto del material dependiendo del volumen de interacción que se tenga a partir de los parámetros de medición; a la medición de la intensidad y energía de los rayos-X emitidos se le conoce como espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) lo cual permite conocer la composición química de la muestra en bulto.

El SEM como caracterización complementaria es muy importante porque nos permite distinguir características microestructurales que pueden estar relacionadas con difracción de rayos-X, además de que nos muestra cómo es nuestro material a una escala nanométrica lo cual es importante para elegir una aplicación del material estudiado.

Un aspecto importante que se deben de considerar en SEM es la resolución espacial, ya que, esta se puede modular a partir del voltaje de aceleración de los electrones, donde al momento de reducir el voltaje de aceleración se puede mejorar la resolución y la morfología superficial puede observarse con mayor definición. Sin embargo, un valor muy bajo puede hacer que lo observado sea en realidad las características morfológicas de contaminación superficial. En contraste, incrementar el voltaje de aceleración puede provocar pérdida de información.

También, como la imagen SEM se genera con electrones secundarios, la definición es dependiente de las propiedades conductoras del material estudiado, para algunos casos esto es un detrimento al estudio de los materiales, pero puede ser de utilidad para distinguir entre diferentes tipos de materiales, por ejemplo, en una mezcla, a través de diferentes contrastes.

Para el presente estudio de sulfuros metálicos, el ZnS siendo un aislante se espera que sus cristales no sean brillantes en contraste con otros sulfuros metálicos como CuS y SnS.

Capítulo 3. Depósito de Películas Delgadas Mediante Rutas Químicas

3.1 Depósito en Baño Químico

El depósito en baño químico es una técnica utilizada para depositar una gran variedad de semiconductores, por ejemplo, en el año 2000 se conocían más de 40 semiconductores distintos que se pueden obtener con esta técnica [50], y en años recientes sigue siendo un método de depósito que sigue produciendo materiales con propiedades interesantes.

Sin embargo, este método no ha sido explotado a su máximo porque el entendimiento de los mecanismos de depósito y el poder controlar las propiedades de los materiales depositados no es del todo sencillo [51], aunado a que al finalizar los depósitos se produce una cantidad significativa de residuos peligrosos. No obstante, el depósito en baño químico presenta una serie de ventajas que hacen del método uno muy atractivo, por ejemplo, en términos de instrumentación, es el método de obtención de películas delgadas más simple que existe, solo se requiere de los instrumentos necesarios para tener agitación y una solución termoestable [50,51]; los precursores de reacción son comunes, no necesariamente de alta pureza; se puede depositar materiales prácticamente sobre cualquier tipo, tamaño y forma de sustrato; los depósitos se llevan a cabo a presión atmosférica y son de temperatura baja (menor de 100°C); y finalmente se pueden obtener diferentes tipos de materiales con potencial para diferentes aplicaciones tecnológicas. Las ventajas antes mencionadas hacen de este método una técnica versátil y de bajo costo.

El depósito en baño químico consiste en un conjunto de reacciones químicas que se llevan a cabo en una solución de reacción, en su mayoría soluciones acuosas, contenida en un reactor el cual además contiene un sustrato sólido en contacto con la solución de reacción, un ejemplo del arreglo experimental típico del depósito en baño químico se presenta en la Figura 3.1.

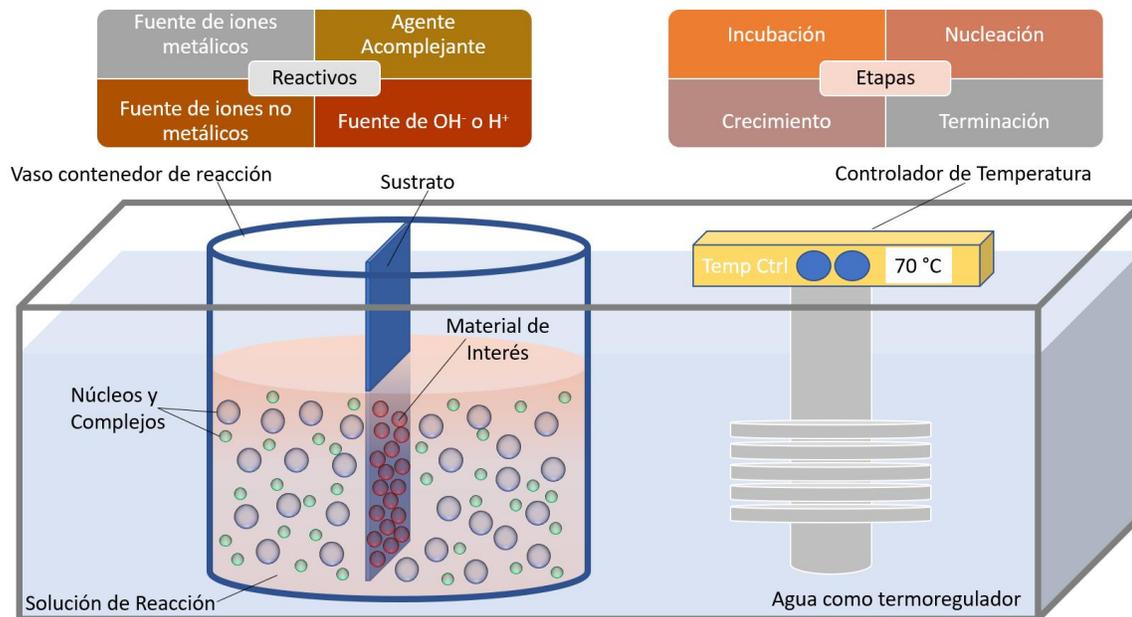
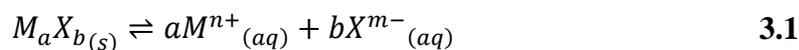


Figura 3.1 Arreglo experimental típico utilizando en depósito en baño químico.

Generalmente, la solución de reacción contiene una fuente iones metálicos (una sal soluble en el disolvente), una fuente de iones no metálicos (en su mayoría calcogenuros), un agente acomplejante y una fuente de iones OH⁻ o H⁺. Las fuentes de iones serán los componentes finales del material a depositar, mientras que el agente acomplejante y ya sea la presencia de OH⁻ o H⁺ dictan el tipo de mecanismo que se lleva a cabo en la formación del material de interés.

Fundamentalmente, los mecanismos de deposición en baño químico dependen de la constante del producto de la solubilidad K_{sp} , donde la solubilidad de una sal iónica poco soluble depende la siguiente reacción general de equilibrio:



La cual describe que un sólido M_aX_b se disuelve en la solución para dar una concentración de iones aM^{n+} y bX^{m-} . Para este equilibrio entre la fase sólida y los iones en solución, se aplica la Ley de Acción de Masa y siendo la concentración del sólido un número constante se obtiene la constante del producto de la solubilidad:

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

De este modo, es posible estimar la concentración necesaria de iones en solución para que ocurra la precipitación del sólido, ya que, cuando el producto iónico excede al producto de la solubilidad, la precipitación sucede espontáneamente, ya sea, mediante la reacción de los iones en la superficie del sustrato, o bien en la solución, formando núcleos del sólido [52].

La formación de películas delgadas utilizando depósito en baño químico conlleva varios aspectos que deben de ser tomados en cuenta con el objeto de que el material obtenido sea una película homogénea, compacta y bien adherida al sustrato. En la solución de reacción se pueden llevar a cabo dos tipos de precipitaciones, una denominada homogénea, la cual se lleva a cabo en la solución y otra llamada heterogénea, la cual se da en el sustrato de manera lenta y gradual. El objetivo del ajuste de las condiciones de reacción es lograr que la precipitación heterogénea predomine sobre la homogénea. Para lograr esto, es importante considerar la razón de formación de núcleos en la superficie del sustrato, la cual depende del grado de supersaturación de la solución de reacción.

También el tipo de agente complejante es una parte fundamental del proceso, porque este regula lenta y gradualmente la cantidad de iones disponibles en la reacción. La ausencia o la insuficiencia de este podría dar lugar a la precipitación homogénea del material y por ende no se formaría una película sobre el sustrato.

El crecimiento de películas sobre el sustrato se puede dar de diversas maneras, generalmente todos los mecanismos de crecimientos propuestos en la literatura se pueden reducir a los siguientes [53]:

- Ion por Ion: depósito en forma lenta y gradual sobre el sustrato de los iones individuales de los componentes del material de interés.
- Agregado por Agregado: formación de partículas pequeñas del material de interés en la solución, las cuales se adhieren al sustrato mediante la formación de núcleos.
- Mixto: involucra los dos tipos de crecimiento anteriormente descritos.

El tipo de precipitación y el mecanismo de crecimiento están en competencia activa durante la formación del material de interés, para poder lograr el predominio de uno sobre

los demás y sintetizar una película de buena calidad es necesario considerar el rol del agente acomplejante y los iones OH^- o H^+ , los cuales regulan la disponibilidad de los iones en solución que formará el material. De esta forma, el depósito de una película delgada se puede dividir en 4 etapas [51]:

- Incubación: los reactivos de la solución de reacción se ponen en contacto por primera vez, forman distintas especies químicas y llegan a un equilibrio químico.
- Nucleación: se forman núcleos y una superficie responsable de la adhesión para dar lugar al posterior crecimiento de la película.
- Crecimiento: la superficie formada en la etapa de nucleación comienza a incrementar su espesor, o bien, sirve como semilla para el crecimiento de otra película compuesta de cristales grandes crecidos a expensas de otros cristales incipientes. Asimismo, se dan procesos de agregación y coalescencia de núcleos y adsorción de especies iónicas.
- Terminación: el material que se está formado ya no forma parte de la película y se remueve fácilmente, debido a que los reactivos de la solución se agotan o se forman núcleos excesivamente grandes como para adherirse a la película.

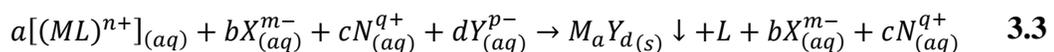
3.2 SILAR

El método SILAR se considera una modificación del método de depósito en baño químico [52]. El nombre proviene de adsorción y reacción sucesiva de capas de iones, SILAR por sus siglas en inglés. El método SILAR presenta también una serie de ventajas que lo hacen bastante competitivo; esto es que la tasa de depósito y espesor de las películas se puede controlar mediante el uso de diferentes ciclos de depósito. Además, se logra evitar la precipitación homogénea excesiva del material.

El método se basa en la adsorción y reacción secuencial de iones sobre un sustrato. Para lograr esto primeramente se sumerge un sustrato en una solución que contiene iones del material de interés, después el sustrato se enjuaga, luego se sumerge en una solución que contenga otro ion del material de interés y finalmente se vuelve a enjuagar [51]. Los fenómenos que ocurren durante este proceso son los siguientes [52]:

- Adsorción: iones presentes en una solución precursora se adsorben en la superficie del sustrato formando la denominada doble capa eléctrica de Helmholtz, la cual consiste en una capa interna compuesta de iones cargados positivamente y una capa externa cargada negativamente compuesta por los respectivos contraiones. En general, la adsorción inicial es de cationes metálicos que son atraídos electrostáticamente a centros cargados negativamente en la superficie del sustrato [54].
- Primer Enjuague: iones adsorbidos en exceso o débilmente adsorbidos son removidos de la capa adherida al sustrato, la cual también actúa como una capa donde se da el fenómeno de difusión.
- Reacción: iones de otra solución precursora entran al sistema y reaccionan con las especies adsorbidas en la superficie del sustrato. Los iones se difunden a través de la capa de difusión donde los cationes adsorbidos reaccionan con los aniones de la solución, formando un compuesto sólido en la interface entre cationes adsorbidos y aniones en la solución.
- Segundo Enjuague: exceso de especies y especies que no reaccionaron, así como subproductos de la reacción se remueven de la capa superficial.

La reacción heterogénea que se lleva a cabo en la interface entre los cationes adsorbidos en la superficie aM^{n+} y aniones $dY_{(aq)}^{p-}$ en solución, representa un ciclo completo SILAR, se puede expresar de la manera presentada a continuación donde también se considera la presencia de agente acomplejante L .



Una representación esquemática del proceso antes descrito, ejemplificando la obtención de una película semiconductor se presenta en la Figura 3.2. Idealmente, el proceso antes descrito produce una monocapa del material de interés y el proceso se repite una y otra vez hasta lograr el espesor deseado.

Los factores que afectan al fenómeno de crecimiento en cada ciclo SILAR, son al igual en que baño químico, concentración de precursores utilizados, contraiones, pH de las

soluciones, agentes complejantes, tiempos de inmersión y la temperatura. Todo esto debiéndose ajustar para que se den las condiciones favorables para que se forme una película homogénea y fuertemente adherida al sustrato.

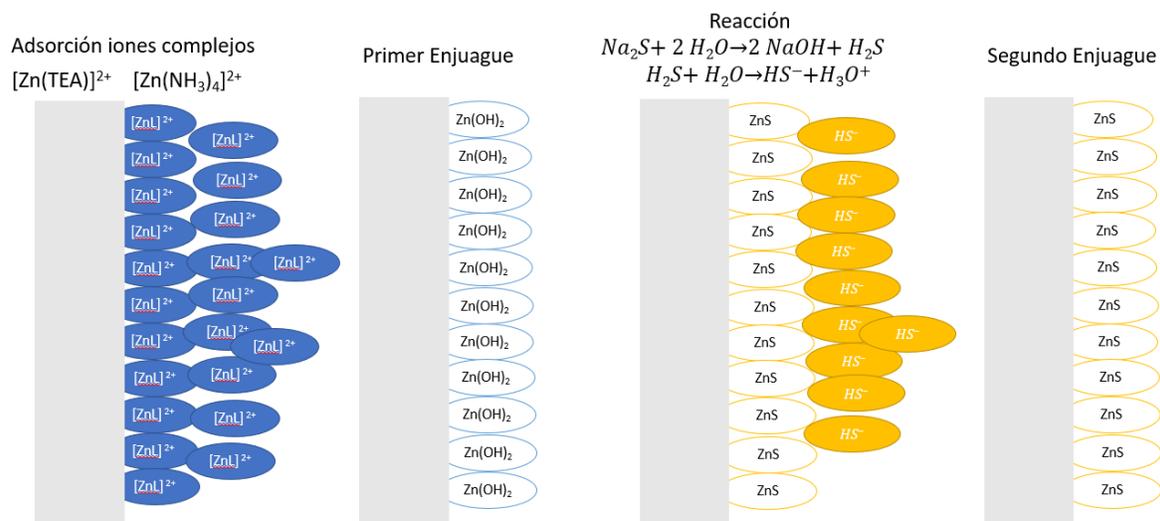


Figura 3.2 Representación esquemática del método SILAR en la obtención de películas delgadas de ZnS.

Asimismo, las desventajas que presenta el método SILAR es la generación de residuos peligrosos, sin embargo, el costo, versatilidad y la posibilidad de obtención de nuevos materiales de sistemas binarios, ternarios y cuaternarios [52], hacen de esta técnica de depósito una atractiva para seguir investigando, además de que todavía existen cuestiones por resolver como es la determinación de qué ocurre en pasos intermedios del ciclo SILAR por compuestos específicos, qué especies se forman durante el ciclo, y cómo las condiciones de reacción afectan las propiedades de los materiales, solo por citar algunas.

Capítulo 4. Caracterización Detallada de Sulfuro de Estaño Obtenido a Diferentes Temperaturas de Depósito

4.1 Perspectivas del capítulo

En este capítulo se presenta la investigación realizada en películas delgadas de sulfuro de estaño depositados químicamente en solución haciendo un análisis de sus propiedades a diferentes temperaturas de reacción. Las aportaciones de esta investigación son las siguientes:

- a) Una nueva formulación química, la cual se desarrolló a partir de la formulación clásica para la obtención de SnS publicada por Nair y Nair [55]. El cambio sustancial es que en este trabajo se reemplazó la acetona por etanol, lo cual permite una mejor disolución de la sal de estaño y que el uso de tioacetamida se reduce en un 38%. Lo cual a su vez permite la deposición de películas delgadas de SnS a temperaturas de reacción mayores de 50 °C lo que contribuye a la reducción en los tiempos de depósito.
- b) El depósito de películas delgadas de “buena calidad” se logró mediante la sensibilización de los sustratos de vidrio empleados y colocando los sustratos en una determinada posición dentro de la solución de reacción. La “buena calidad” se comprueba a través de la apariencia cualitativa de las películas, el cual es un aspecto que rara vez se presenta en la literatura.
- c) Se presenta un refinamiento estructural de Rietveld para evaluar las diferentes fases cristalinas que componen a las películas, donde se hace un especial énfasis por correlacionar los resultados estructurales con las demás caracterizaciones realizadas.

4.2 Resultados de la investigación

Materials Science in Semiconductor Processing 89 (2019) 131–142



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Science in Semiconductor Processing

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mssp



Detailed characterization of good-quality SnS thin films obtained by chemical solution deposition at different reaction temperatures



D. Cabrera-German^{a,b}, J.A. García-Valenzuela^{b,c}, M. Cota-Leal^{a,b}, M. Martínez-Gil^{a,b}, R. Aceves^d, M. Sotelo-Lerma^{a,*}

^a Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, C.P. 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico

^b SMARTER-Lab Nucleus for Research & Divulcation, A.C., Blvd. Eusebio Francisco Kino No. 848, C.P. 83150 Hermosillo, Sonora, Mexico

^c Departamento de Ciencias Químico Biológicas, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, C.P. 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico

^d Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, C.P. 83000 Hermosillo, Sonora, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Tin sulfide
Chemical bath deposition
Quantitative XPS
Thin films
Rietveld refinement
Deposition temperature

ABSTRACT

A process for the chemical deposition of good-quality SnS thin films is presented. This process consists of a careful substrate sensitization; the placement of the substrate in a particular angle in the reaction solution; and the use of an aqueous reaction solution composed of stannous chloride, ethanol, triethanolamine, thioacetamide, and ammonium hydroxide. This process enables the deposition of good-quality SnS thin films that are homogeneous and strongly adhered to the substrate, even at a temperature of 70 °C. The effect of reaction temperature (40, 45, 50, 55, 60, 65, and 70 °C) on the properties of the SnS thin films was studied by means of X-ray diffraction (including a Rietveld analysis), scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, optical spectroscopy, and current photo-response. Rietveld analysis shows the presence of two tin sulfide orthorhombic phases (α -SnS and β -SnS) and a platelet-like microstructure with less than 20% of the total volume oriented in the (111) plane. Surface morphology confirms that grains have platey-like habits. It is found that with increasing reaction temperature the thin films increase in thickness, become more crystalline, and the conductivity photo-response improves, making the prepared SnS thin films suitable for optoelectronic applications.

1. Introduction

Tin sulfur binary compounds expressed as Sn_xS_y , represent an emergent class of electronic materials that have been studied for several decades [1–8]. Three Sn_xS_y compounds are known to exist at ambient conditions, all of which are semiconducting materials: SnS, SnS_2 , and Sn_2S_3 [9–11]. From these, SnS, which is a non-toxic material, is of great interest due to its good chemical stability [12], its absorption coefficient greater than 10^4 cm^{-1} [13], and its *p*-type conductivity [14]. Additionally, SnS has a polymorphic nature and is able to adopt orthorhombic and cubic structures at ambient conditions by changing certain chemical parameters [15–19]. Furthermore, each phase has its own energy band gap; around 1.13 eV for orthorhombic and 1.73 eV for the cubic phase [15–20]. This means that it is possible to modulate the energy band gap by tuning the SnS structure.

The previous reasons make SnS a useful semiconductor material for a variety of applications, such as photovoltaics, optoelectronics, chemical sensors, water-splitting, and others [21,22]. Also, SnS is

especially important because it can be employed as a precursor in the synthesis of quaternary semiconductors like $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [23,24]. However, the performance of SnS devices critically depends on the employed method of synthesis. SnS thin films can be prepared by several physical and chemical methods. Physical methods usually employ high vacuum and complex experimental systems that make the synthesis process expensive; among which sputtering [25], pulsed laser deposition, and evaporation by e-beam [26] are worth mentioning. On the other hand, chemical methods based on chemical solutions provide an affordable and technically simple process; these may include sol-gel [27], successive ionic layer adsorption reaction (SILAR) [28], and chemical bath deposition (CBD) [19,20,29–33].

Chemical bath deposition (or better, chemical solution deposition) has been one of the simplest, inexpensive, and effective techniques employed for the synthesis of metallic chalcogenides and, of course, for the synthesis of SnS. There are plenty of reports of SnS thin films obtained by chemical solution deposition with different formulations and reaction conditions [8,19,20,29–33]. Among them, perhaps the *recipe*

* Corresponding author.

E-mail address: msotelo@guaymas.uson.mx (M. Sotelo-Lerma).

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.09.009>

Received 22 June 2018; Received in revised form 31 August 2018; Accepted 8 September 2018
1369-8001/ © 2018 Published by Elsevier Ltd.

Capítulo 5. Análisis del Estado Químico de Películas Delgadas de Sulfuros de Cobre

5.1 Perspectivas del capítulo

En el presente capítulo se encuentra el análisis fundamental realizado a los espectros de fotoemisión de películas de sulfuro de cobre haciendo uso de métodos cualitativos y cuantitativos con el objeto de hacer la determinación del estado químico de estos materiales, lo cual para películas de sulfuro de cobre depositadas químicamente en solución no se había hecho con anterioridad. Esta sección es de especial interés, porque se aplican diversas metodologías de análisis para soportar los resultados y es una investigación que sirve de ejemplo de todo lo que se puede y debe considerarse al analizar espectros de fotoemisión aplicable a cualquier material en forma de película delgada. De este modo, las aportaciones realizadas son las siguientes:

- a) Se presenta un análisis químico utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X de películas delgadas de sulfuro de cobre obtenido mediante deposición química en solución.
- b) Se proponen por primera vez un conjunto de parámetros que permiten el modelado completo de la señal de fotoemisión incluyendo las correspondientes al Cu $2p_{3/2}$ y la de Cu $2p_{1/2}$ y con esto la determinación de las intensidades apropiadas para calcular la composición química utilizando modelos basados en parámetros físicos. El modelado completo de la señal de fotoemisión es uno de los aspectos más importantes para determinar las intensidades correctas [22,23] y es lo que diferencia a este trabajo de lo reportado en la literatura.
- c) Se presenta un modelado y reproducción de la señal de background en el espectro de fotoemisión utilizando el método práctico de análisis de Shirley-Vegh-Salvi-Castle (SVSC) [33,56,57].
- d) Se exponen condiciones y consideraciones importantes al momento de la síntesis y de la adquisición de datos experimentales, puesto que estos son determinantes para los resultados finales.

- e) Se presenta una formulación química que permite la obtención de películas delgadas de sulfuro de cobre, particularmente una película que recién salida de la solución de reacción es amorfa con características de una estructura tipo pirita y otra película que después de un subsecuente tratamiento térmico presenta características de la covelita de cobre.
- f) Se determina el estado químico de los sulfuros de cobre obtenidos, primeramente, el sulfuro de cobre amorfo solamente presenta Cu^+ mientras que la película tratada térmicamente presenta los dos estados de oxidación Cu^+ y Cu^{2+} . De igual manera, el análisis en su conjunto provee información acerca de la transición de amorfo a covelita del sulfuro de cobre.
- g) Se asientan las bases y la evidencia experimental inicial que indican que el sulfuro de cobre obtenido directamente de la solución de reacción es un polimorfo de sulfuro de cobre cúbico tipo pirita el cual sigue siendo un problema abierto sin resolver debido a sus características amorfas.
- h) El objeto que el análisis y evidencia experimental presentada pueda ser utilizando en estudios teóricos de primeros principios o semiempíricos relacionados a la determinación de la compleja estructura electrónica de los sulfuros de cobre, además de que los parámetros determinados puedan ser utilizados en otro tipo de material compuestos de Cobre y/o Azufre.

5.2 Resultados de la investigación

Applied Surface Science 481 (2019) 281–295



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc



Full length article

Assessing the chemical state of chemically deposited copper sulfide: A quantitative analysis of the X-ray photoelectron spectra of the amorphous-to-covellite transition phases



D. Cabrera-German^{a,b}, J.A. García-Valenzuela^{c,b}, M. Martínez-Gil^{a,b}, G. Suárez-Campos^{a,b}, Z. Montiel-González^d, M. Sotelo-Lerma^a, M. Cota-Leal^{a,b,*}

^a Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, Hermosillo, Sonora C.P. 83000, Mexico

^b SMARTER-Lab Nucleus for Research & Divulcation A.C., Blvd. Eusebio Francisco Kino No. 848, Hermosillo, Sonora C.P. 83150, Mexico

^c Departamento de Ciencias Químico Biológicas, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, Hermosillo, Sonora C.P. 83000, Mexico

^d CONACYT-Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Unidad Monterrey, Apodaca, Nuevo León C.P. 66628, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Quantitative XPS
Active background approach
Copper sulfide
Chemical bath deposition
Peak-fitting
X-ray photoelectron spectroscopy

ABSTRACT

Precise determination of the chemical composition and structure of copper sulfides is important to understand the different phase properties. To contribute in this matter, a set of peak-fitting parameters that allows for an accurate reproduction and subsequent quantitative analysis of the X-ray photoemission spectra of copper sulfides films is presented. The results show that the as-deposited brown-gold film, obtained by chemical solution deposition, is composed of Cu(I) and that it has an amorphous nature with a chemical composition of $\text{Cu}_{1.67 \pm 0.15}$, which is related to the composition of a pyrite-type structure. After annealing in a nitrogen-rich atmosphere, the film turned blue-green and shows a mixed Cu(I)/Cu(II) state with photoemission signals characteristic of covellite where the chemical composition was determined to be $\text{Cu}_{1.00 \pm 0.20}$. This chemical composition, in addition to the X-ray diffraction results, supports that the as-deposited amorphous copper sulfide film, when annealed, certainly turns into covellite. All the results suggest that the proposed quantitation method is suitable for quantitative analysis of copper sulfides, even when presenting an oxide overlayer.

1. Introduction

Determination of the copper (and sulfur) oxidation state in copper sulfides is still a debated issue. Uncertainty in this matter goes hand in hand with the uncertainty in the real chemical composition and structure of copper sulfide materials, for which at least nine defined structural phases are known to exist [1]: chalcocite (Cu_2S), djurleite ($\text{Cu}_{1.94}\text{S}$), digenite ($\text{Cu}_{1.80}\text{S}$), anilite ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$), geerite ($\text{Cu}_{1.60}\text{S}$), spionkopite ($\text{Cu}_{1.39}\text{S}$), yarrowite ($\text{Cu}_{1.12}\text{S}$), covellite (CuS), and a pyrite-type copper sulfide cubic phase (CuS_2); conveniently, these phases are better referred in literature as Cu_xS . This diversity of phases makes copper sulfide an interesting material not only for technological areas, but also for fundamental research, this because of the need to understand the formation of the various stoichiometries of these materials. The reason for the latter is that the various stoichiometries of copper sulfide, each of which is assigned to a specific structural phase, present clearly distinct electrical and optical properties [2–7], which definitively define the ultimate application.

Although copper sulfide failed to form a stable solar cell structure when coupled with cadmium sulfide (CdS), which was the driving force for the research on copper sulfides during its first years of study (with the discovery of the photovoltaic effect of this structure [8]), nowadays there is a renewed interest due to the current technological applications of these materials. For our particular case, for example, we are interested in the use of chemical-solution-deposited copper sulfide thin films as a precursor for the copper-zinc sulfide (CZS) ternary and copper-zinc-tin sulfide (CZTS) quaternary semiconducting compounds for applications in photovoltaics, as well as a precursor of copper iodide (CuI) films [9] for application as a hole-transporting layer (HTL), which is also important in photovoltaics research. However, given that the electrical and optical properties largely depend on the structure and composition of the copper sulfides [2–7], the synthesis of these materials and the fabrication of devices (photovoltaic devices, in our case) should be done under well-defined and well-controlled conditions. In the same way, determining the real chemical composition of each copper sulfide phase is quite

* Corresponding author at: Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, Hermosillo, Sonora C.P. 83000, Mexico.

E-mail address: mcota@smarterlab.com.mx (M. Cota-Leal).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.054>

Received 2 November 2018; Received in revised form 22 February 2019; Accepted 5 March 2019

Available online 06 March 2019

0169-4332/ © 2019 Published by Elsevier B.V.

Capítulo 6. Estudio de Películas Delgadas de Cu-Zn-S Depositado mediante SILAR

6.1 Introducción al capítulo

En este capítulo se encuentra la investigación realizada sobre la obtención de películas delgadas del sistema Cu-Zn-S mediante SILAR. Se presentan las condiciones de depósito con las que se puede formar una película de ZnS fuertemente adherida al sustrato sin tratamientos previos para mejorar la adherencia. Mediante la variación de la concentración de iones Cu^{2+} en la solución catiónica se puede incorporar Cu en el ZnS, hasta formar CuS cristalino a partir de la semilla amorfa de ZnS. En esta sección se presenta un análisis detallado de los espectros de fotoemisión y se estudia la influencia del Cu en las propiedades, morfológicas, ópticas y eléctricas.

6.2 Antecedentes

El desarrollo de la electrónica transparente requiere de películas delgadas conductoras transparentes tipo-p, sin embargo, casi no existen materiales que tengan el potencial para ser utilizados en aplicaciones optoelectrónicas.

De los materiales que se han estudiado para este propósito está el NiO, CuI, y diversos óxidos de la familia CuMO_2 , donde M es un metal, sin embargo, los materiales obtenidos presentan una baja conductividad, o bien, una pobre transparencia. Aunado al hecho de que los métodos de depósito propuestos se llevan a cabo en condiciones no favorables para la industria de la electrónica flexible.

De esta manera, tal como lo propone Mallik et al. [58], una alternativa atractiva es sintetizar películas delgadas del sistema Cu-Zn-S, en donde se pretende obtener materiales ternarios tipo $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{S}$ o bien nanoestructurados tipo $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$, en donde se busca contar con las propiedades transparentes del ZnS y las conductoras del CuS. Si bien, existen otros reportes donde se obtienen materiales con potencial de aplicación, desde el punto de vista de la ciencia básica, todavía sigue la pregunta de si es posible obtener un material ternario del sistema Cu-Zn-S, ya que, le evidencia en la literatura que soporta dicha afirmación no es concluyente.

Asimismo, en la formación de materiales compuestos, todavía no se ha determinado cómo a partir de un material tipo-n como lo es el ZnS, se obtienen materiales con conductividad tipo-p a través de la simple incorporación de Cu; por lo que el mecanismo de incorporación de Cu a las películas y su correlación con las propiedades optoelectrónicas del material sigue siendo cuestiones por estudiar con fin de producir materiales con potencial aplicación en electrónica transparente.

6.3 Detalles experimentales

6.3.1 Materiales

Los precursores utilizados para depositar películas delgadas de Cu-Zn-S, consistieron, de manera general, en sales de zinc y cobre para la solución catiónica y Na₂S para la solución aniónica. Asimismo, con base a investigación previa donde se pretendía obtener películas delgadas homogéneas y con un reflejo uniforme, se determinó que también es necesario agregar a la solución catiónica un agente acomplejante con el propósito de controlar los iones libres presentes en la solución. Por lo tanto, durante la preparación de la solución catiónica se agregó trietanolamina (TEA) y NH₄OH logrando una liberación gradual de iones libres en la solución durante el tiempo que duró el depósito y también controlar la presencia de especies químicas en solución. Esto es de especial importancia por la diferencia en los productos de solubilidad de las sales de zinc y cobre.

De esta manera, los reactivos utilizados para preparar las soluciones necesarias para el depósito de películas delgadas de Cu-Zn-S por el método SILAR, se presentan en la Tabla 6.1. Como el objeto de este capítulo fue estudiar el efecto de la concentración de cobre en las películas delgadas de Cu-Zn-S. Se prepararon varias soluciones variando la cantidad de CuSO₄ en la solución, tal y como se indica en la Tabla 6.1.

Para el enjuague, se utilizó agua destilada (resistividad ~500 KΩ), la cual se denomina solución de enjuague.

Tabla 6.1 Detalles de las formulaciones utilizadas para preparar 150 mL de las soluciones necesarias para el método SILAR.

Solución Catiónica	Solución Aniónica
X mL de CuSO ₄ 0.05 M	5 mL de Na ₂ S 0.09 M
3 mL de ZnSO ₄ 0.2 M	
1 mL de TEA 3.75 M	145 mL de Agua Destilada
1 mL de NH ₄ OH 4.0 M	
145-X mL de Agua Destilada	

Donde X toma valores de 1, 2, 3, 4 y 5.

6.3.2 Condiciones de depósito

El método SILAR consiste en la inmersión subsecuente de un sustrato en diferentes soluciones aniónicas y de enjuague, las cuales componen un ciclo. Para estos ciclos es importante tener un control automatizado sobre los tiempos en que el sustrato se introduce a la solución y en la rapidez en que se transfiere de una solución a otra. Para esto, el proceso SILAR se llevó a cabo en un equipo *home-made* diseñado por el M.C. Miguel Martínez-Gil del Grupo de la Dra. Mérida Sotelo de la Universidad de Sonora. El instrumento *home-made* se divide en tres partes (mecánica, control y software). La parte mecánica está conformada por dos rieles, donde cada riel es acoplado a un motor a pasos que provee el movimiento en el eje *x* o *z*. Para tener control de estos motores se utilizaron los controladores A488 con la ayuda de una placa Arduino Mega que a su vez fue la interfaz con el software de control desarrollado. Por otro lado, el software para el control se utilizó la plataforma de LabView de National Instrument.

Las condiciones a las cuales se desarrollaron los depósitos son las presentadas en la Tabla 6.2, donde se enumeran las condiciones con que fueron programados los ciclos SILAR. Es importante mencionar que, con estas condiciones, se logró obtener películas delgadas en sustratos de vidrio Fisherbrand™ Superfrost Plus Microscope Slides sin ninguna preparación especial. Simplemente, los sustratos de vidrio fueron limpiados con detergente Alconox®, agua destilada y alcohol isopropílico, para inmediatamente después ser sometido al depósito SILAR. Esto representa un avance en comparación con otros trabajos en que la baja adherencia de las películas es un factor determinante en el proceso; por ejemplo, otros

reportes han utilizado películas delgadas de CdS como semilla para aumentar la adherencia de películas de CuS [59], paso que se omite en el presente trabajo.

Tabla 6.2 Condiciones de depósito SILAR utilizadas para obtener películas de Cu-Zn-S.

Parámetro	Condición de Depósito
Número de Ciclos	50
Temperatura Soluciones Iónicas	65 °C
Temperatura Solución de Enjuague	Temperatura Ambiente ~ 25 °C
Tiempo de Inmersión	10 s
Razón de Inmersión y Emersión	10 mm s ⁻¹
Rapidez de Transferencia entre Soluciones	10 mm s ⁻¹
Duración de 1 ciclo	65 s

Bajo las condiciones propuestas, la adherencia de las películas se puede considerar buena, ya que, además de omitir pasos en la preparación del sustrato para aumentar la adherencia, las películas obtenidas tienen cierta resistencia mecánica, debido a que posterior al depósito, estas no se desprenden del sustrato ni se pierde su homogeneidad aun después de tallarse con un algodón húmedo por toda la superficie de la película, lo cual habla en términos cualitativos de la gran adherencia que cuentan las películas de Cu-Zn-S.

6.3.3 Consideraciones preliminares

Una parte importante del trabajo realizado fue el de realmente determinar las características de las películas obtenidas durante el método SILAR. Derivado de trabajo previo, se observó que las películas tienden a reaccionar con el oxígeno atmosférico y de cierta manera podría considerarse que, a partir de 24 horas de exposición al aire, estas ya tienen una superficie modificada por efecto de la oxidación del zinc. A falta de un sistema interconectado donde la superficie de las películas no sea expuesta a la atmósfera, se tuvo que proceder con una serie de cuidados para no exponer la superficie. Estos cuidados consisten en transferir de manera inmediata las películas, posterior al depósito, a una cámara de guantes para su almacenaje. La atmósfera controlada cuenta con una presión de 1.0 mBar

sobre la atmosférica, un nivel de oxígeno equivalente de 100 ppm con una humedad de 25 ppm.

De la misma forma, para trasladar las muestras a cada uno de los instrumentos de caracterización, las películas fueron introducidas a contenedores plásticos herméticos con bomba de vacío manual. Una vez dentro de estos contenedores, las muestras fueron transferidos a cada uno de los instrumentos para caracterización. Con esto se tiene que la superficie no se ve afectada por el tiempo que transcurre entre la finalización del depósito y el momento en que se mide la película.

6.3.4 Nomenclatura de muestras

En el presente se estudia el efecto de la concentración de iones cobre en la solución catiónica sobre las propiedades de películas delgadas de Cu-Zn-S. Como se puede observar en la Tabla 6.1, el volumen de la solución precursora de CuSO_4 va incrementando en la solución catiónica. Por lo tanto, las películas estudiadas se nombran conforme a este volumen siguiendo lo establecido en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3 Nomenclatura utilizada para identificar las películas delgadas de Cu-Zn-S obtenidas con diferentes volúmenes de CuSO_4 en la solución catiónica.

Clave	Volumen de CuSO_4 0.05 M en la solución catiónica
ZnS	0 mL
Cu 1 mL	1 mL
Cu 2 mL	2 mL
Cu 3 mL	3 mL
Cu 4 mL	4 mL
Cu 5 mL	5 mL

6.4 Análisis cualitativo de las películas obtenidas

Las películas obtenidas resultan ser consistentes y bastante reproducibles; a partir de 10 repeticiones por muestra y midiendo en diferentes instrumentos distribuidos en distintos centros de investigación de la República Mexicana los resultados obtenidos son consistentes

entre sí. Asimismo, a través de estar continuamente preparando muestras durante 1 año, se tiene que las películas no tienen una gran variabilidad desde el punto de vista cualitativo, al igual que, como se muestra más adelante, en sus propiedades medibles como lo son su estructura química, propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, los resultados son consistentes.

En la Figura 6.1, se presenta una serie de películas de Cu-Zn-S obtenidas con diferentes concentraciones de cobre en la solución catiónica. En estas, es claro que se está incorporando cobre a las películas debido al cambio de color de blanco para ZnS hasta verde para la película correspondiente a Cu 5 mL. Este gradiente en color en función del aumento de concentración de cobre en la solución puede deberse ya sea a la formación de un material nanoestructurado de Cu-Zn-S o la formación de un compuesto de sulfuro de cobre sobre la matriz de ZnS.

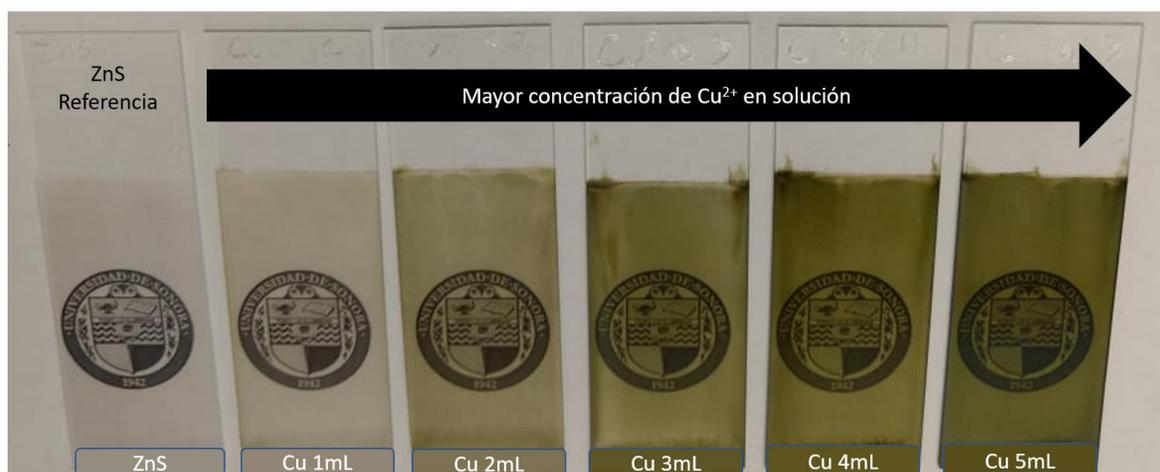


Figura 6.1 Películas de Cu-Zn-S obtenidas mediante el método SILAR. Los recuadros en la parte inferior de la imagen indican el color de las películas. Existe un claro cambio en el color en función de la concentración de cobre en la solución catiónica.

En cuanto a la calidad de las películas obtenidas, se puede apreciar que estas son homogéneas y uniformes, cubriendo la totalidad del sustrato con gran adherencia. Es importante mencionar que solamente en las orillas superiores e inferiores se puede apreciar partes menos transparentes, lo cual se debe a zonas en donde las soluciones se acumulan por causa de su adherencia a la superficie del sustrato y el efecto de la gravedad. Esto resulta en un mayor espesor en estas zonas, pero es un resultado esperado debido a la conformación del

sistema SILAR utilizado en este trabajo. Sin embargo, la mayor parte del sustrato no presentó estos detalles.

6.5 Caracterización detallada de las películas

6.5.1 Morfología superficial y espesor

La morfología superficial y el espesor de las películas fue estudiada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) utilizando un instrumento modelo Zeiss Supra-40 de la Universidad de Texas en Dallas.

La morfología superficial para las películas se muestra en la Figura 6.2. Es posible observar que la morfología superficial cambia con el aumento de la concentración de cobre en la solución catiónica. Para el caso de ZnS, se tiene que existe una película uniforme con estructuras tipo islas encima de granos globulares bien definidos de alrededor de 300 nm. Interesantemente, al incorporar cobre, se observa que la morfología cambia, donde los granos se pierden y se observan aglomerados de un tamaño de alrededor de 100 nm. Esto indica que la incorporación de cobre tiene un efecto importante en la morfología de las películas y tal como esta propiedad también tiene un efecto sobre las propiedades ópticas, esto puede en cierto grado, explicar el cambio en color observado anteriormente.

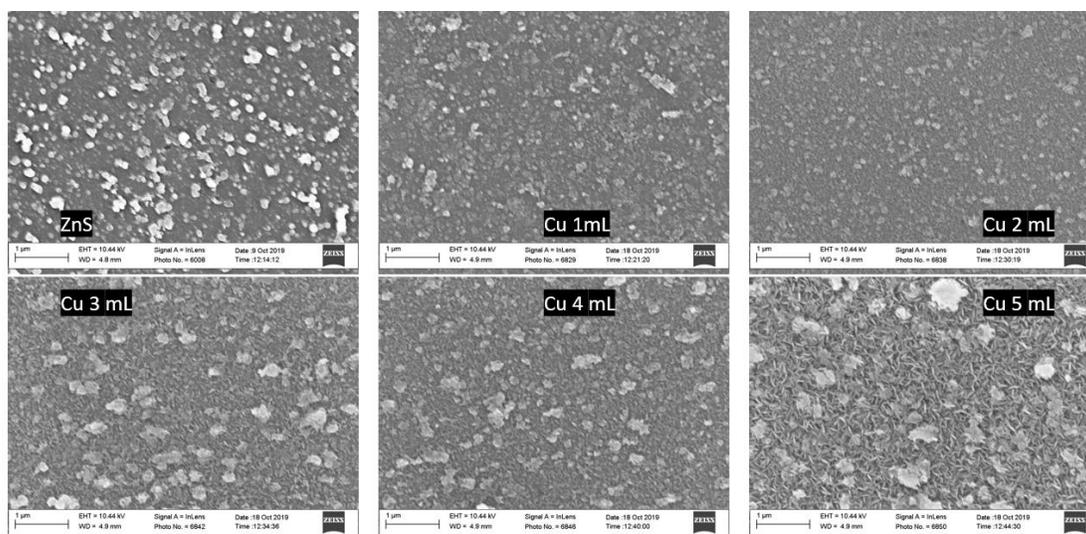


Figura 6.2 Micrografías SEM de las películas delgadas de Cu-Zn-S obtenidas a diferentes concentraciones de cobre en la solución catiónica.

Después del cambio abrupto en la reducción del tamaño de grano entre ZnS y Cu 1 mL, la morfología evoluciona a medida que aumenta la concentración de cobre en la solución catiónica de tal manera que nanoplacas insipientes emergen de los granos en Cu 2 mL, las cuales comienzan a crecer hasta llegar a una morfología predominantemente de nanoplacas, la cual es típica de la microestructura del sulfuro de cobre covelita.

La morfología superficial de las películas con cobre está compuesta de nanoplacas orientadas aleatoria y homogéneamente distribuidas en la superficie observada. Lo cual puede indicar que granos de sulfuro de cobre crecen sobre una matriz de ZnS que también tiene granos orientados aleatoriamente. Un posible mecanismo de formación puede consistir en la incorporación de cobre por difusión en la película de ZnS y en los centros donde se incorporó el cobre se forman pequeños granos de sulfuro de cobre donde comienzan a crecer las nanoplacas de sulfuro de cobre.

El espesor de las películas se estudió a través de micrografías de la sección transversal de los materiales obtenidos. Los resultados se presentan en la Figura 6.3, donde se aprecia que efectivamente se obtienen películas delgadas conformales y de gran uniformidad, con la excepción de la película de Cu 1 mL, donde la incorporación del cobre en la película ha deteriorado la uniformidad de la película.

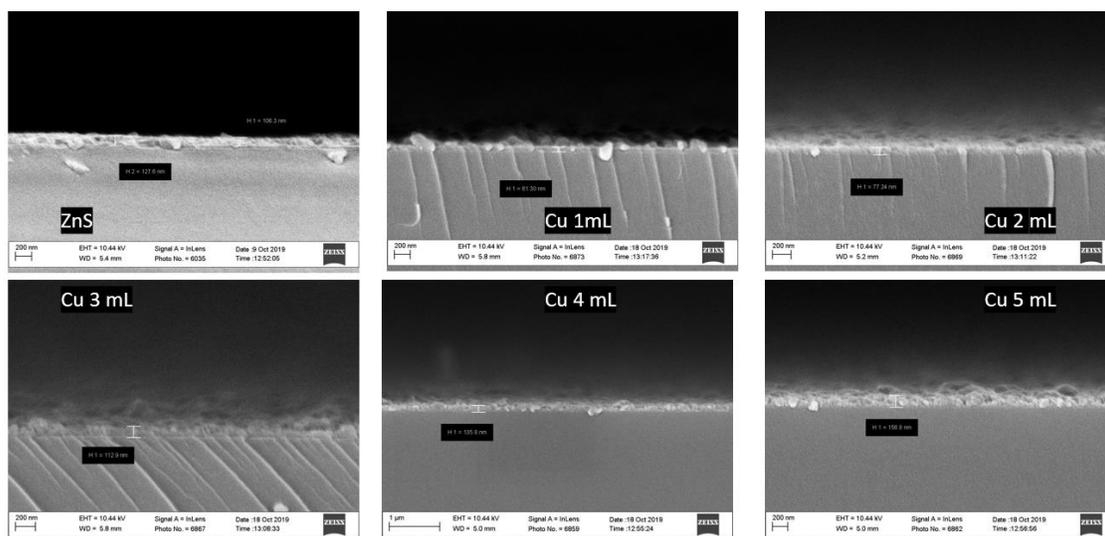


Figura 6.3 Sección transversal de las películas de Cu-Zn-S depositadas con diferentes concentraciones de cobre en la solución catiónica.

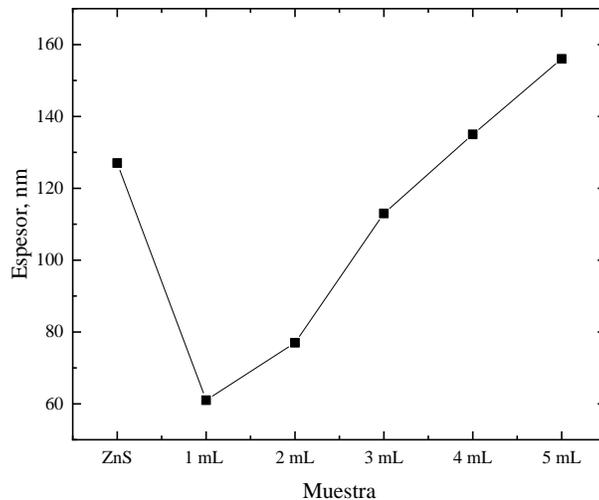


Figura 6.4 Espesor de las películas de Cu-Zn-S obtenidas con diferentes concentraciones de cobre en la solución catiónica.

El espesor promedio de las películas se grafica en función de la concentración de cobre en la solución de cobre en la Figura 6.4, en donde es notable que el espesor de la película de ZnS decrece considerablemente cuando se agrega cobre a la solución catiónica y conforme aumenta la concentración de cobre, el espesor aumenta.

6.5.2 Mediciones ópticas

Los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de muestran en la Figura 6.5. Los espectros fueron obtenidos con un espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis-NIR 3600 midiendo el rango espectral de 250 a 2500 nm. Para los espectros de transmitancia se utilizó aire en el haz de referencia y para reflectancia en el haz de referencia se utilizó un espejo estándar base aluminio operado en modo especular normal a la superficie.

Como ya se había observado anteriormente, el color de las películas está fuertemente influenciado por la incorporación de cobre en las películas, lo cual se comprueba con los espectros de transmitancia. En estos se observa que existe un corrimiento de la transición fundamental hacia mayor número de onda, lo cual explica el cambio de color a verde alrededor de 530 nm. También, se observa que la transmitancia decrece lo cual puede ser explicado por el aumento en el espesor de las películas y la formación de sulfuro de cobre en las películas, el cual intrínsecamente es un material más absorbente que el sulfuro de zinc. Estos resultados implican que, de manera general, el E_g decrece en función de la incorporación de cobre.

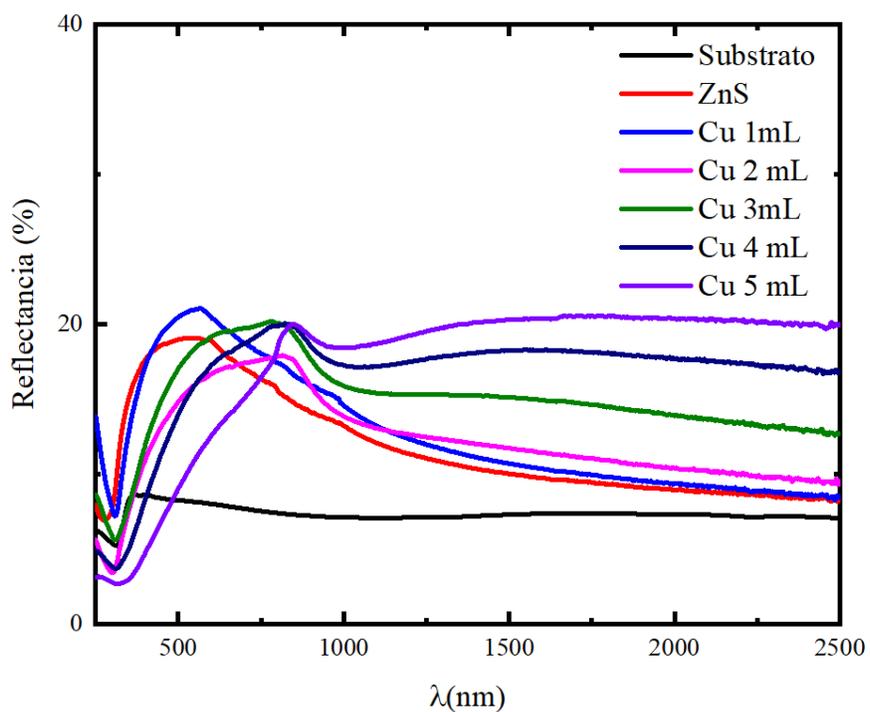
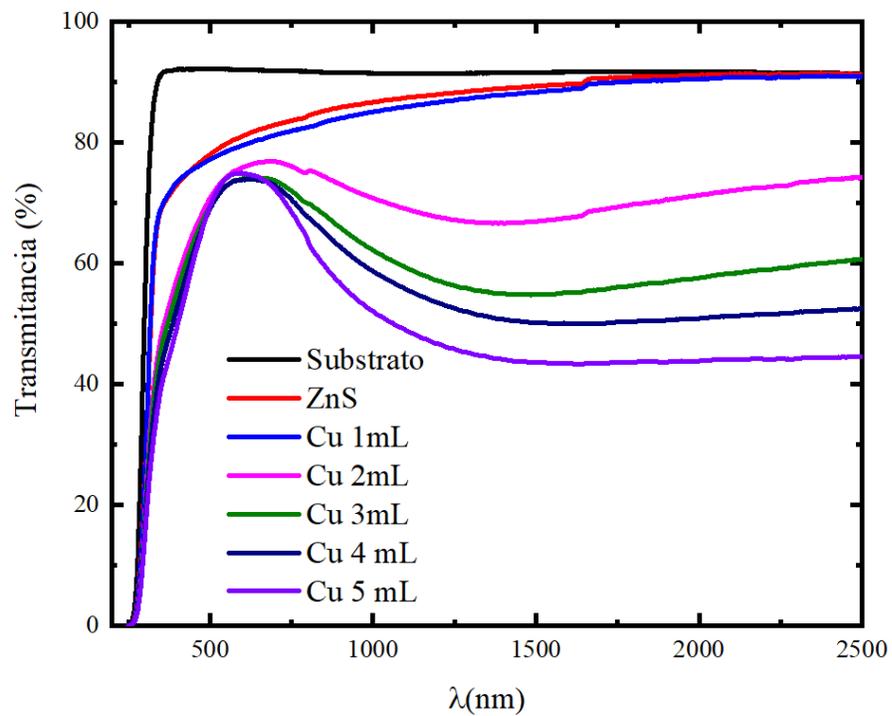


Figura 6.5 Espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de Cu-Zn-S depositadas a diferentes concentraciones de cobre en la solución catiónica. Se incluyen los espectros del sustrato para referencia.

Además, en los espectros de reflectancia también se observa que la incorporación de 1 mL Cu aumenta significativamente el carácter absorbente de la película pues los espectros son ligeramente más reflejantes, a pesar de tener un espesor aproximado de 70 nm menor que la película de ZnS. De igual manera la contribución del CuS domina a partir de la muestra Cu 2mL provocando un cambio drástico de la forma de los espectros. Al ser un material más absorbente en el intervalo IR, la reflectancia empieza a aumentar con el aumento de la concentración de Cu. En esta región el ancho de los máximos de reflectancia indica que todas las muestras tienen carácter amorfo dominante y existe un efecto de la cristalización del CuS que es más claro en la muestra de mayor concentración de Cu, porque se produce un máximo ligeramente más definido y angosto en esta región.

Otro factor importante, es el decremento monotónico de la transmitancia en función de la concentración de cobre en la parte del infrarrojo del espectro. En contraparte, en los espectros de reflectancia, se observa un incremento monotónico de la reflectancia. Estos efectos de la incorporación del cobre en las películas, es un comportamiento típico de un aumento en los portadores de carga, por lo que, desde las mediciones ópticas, es posible determinar que el cobre tiene un efecto importante en las propiedades eléctricas de las películas.

6.5.3 Análisis estructural

En la Figura 6.6 se presenta la difracción de rayos-X de las películas, donde se observa que las películas de ZnS tienen un patrón característico de un material amorfo. Los difractogramas, a medida que aumenta la concentración de Cu, muestra el incremento en intensidad de picos de difracción correspondientes a la estructura de la covelita.

Es posible que las películas sean de un carácter ZnS amorfo, y sobre esta matriz amorfa crece CuS en forma de covelita. Mientras que en la frontera entre ZnS y CuS covelita, existe la presencia de un material pseudo ternario de Zn-Cu-S.

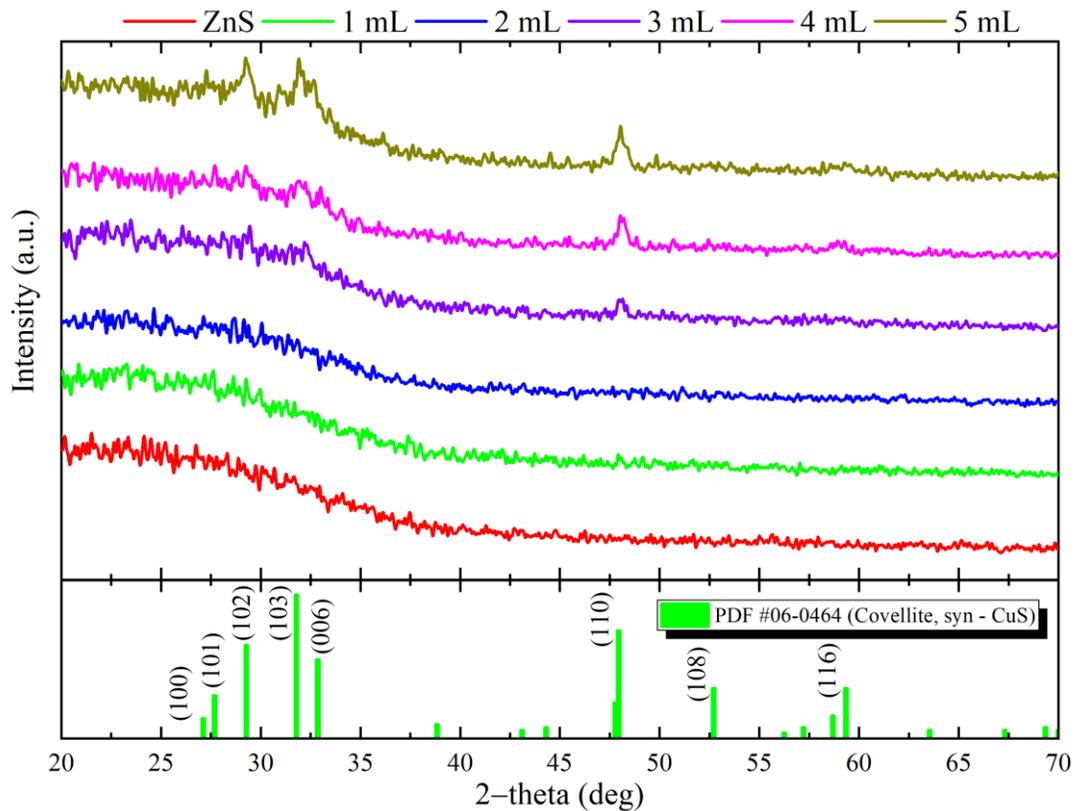


Figura 6.6 Difracción de rayos-X de las películas de Cu-Zn-S.

Para corroborar las muestras de ZnS y las demás con difractograma amorfo, se realizaron mediciones RAMAN, las cuales tienen mayor sensibilidad a espesores menores en comparación con difracción de rayos-X. Los resultados se presentan en la Figura 6.7 en donde se muestra claramente como la señal asociada a la dispersión RAMAN de CuS incrementa en función de la concentración de cobre en la solución catiónica. La única señal asociada a ZnS es la banda ancha alrededor de 550 cm^{-1} correspondiente a modos vibracionales de segundo orden de la fase cúbica β -ZnS, la cual es predominantemente amorfa debido a la anchura de la banda y la intensidad que presenta.

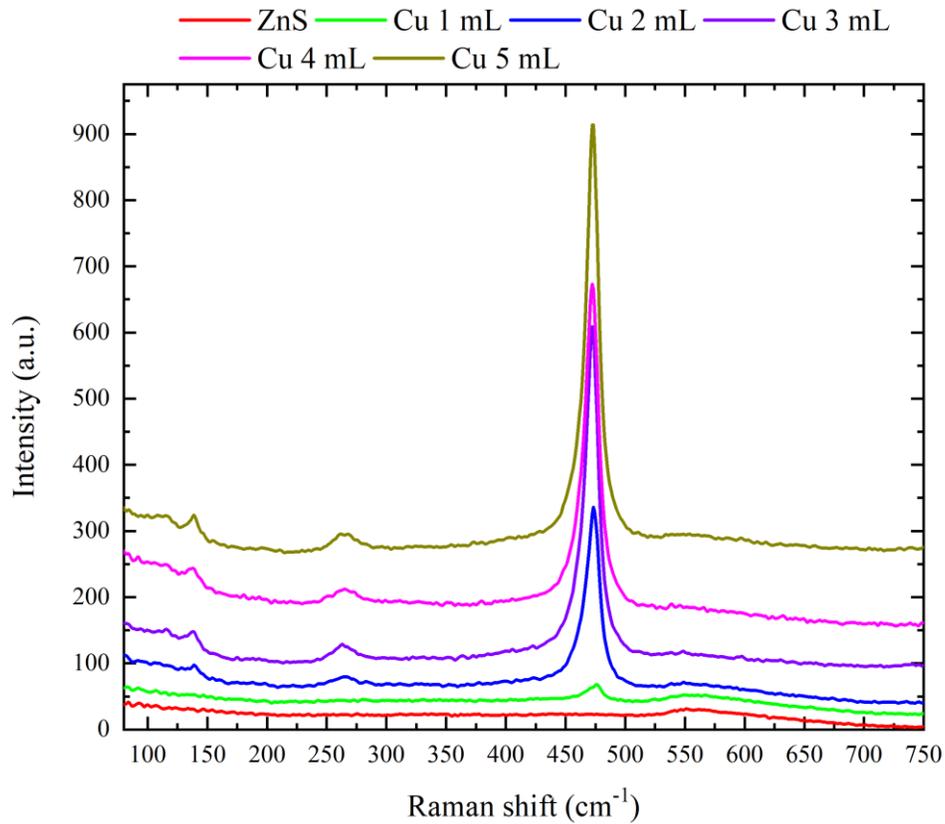


Figura 6.7 Espectros RAMAN de las películas de Cu-Zn-S.

6.5.4 Estructura química

Para demostrar la incorporación de Cu en las películas de ZnS, se realizaron mediciones de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X. En la Figura 6.8 se muestran los niveles profundos correspondientes al Zn 2p y al Cu 2p medidos de las películas de Cu-Zn-S en función de la concentración de Cu en la solución catiónica. Los resultados muestran claramente la observación realizada en la Figura 6.1, donde la intensidad del Cu 2p aumenta en función del aumento de la concentración de Cu en la solución, evidenciando, que la proporción de Cu en las películas efectivamente se puede controlar a partir de variar la concentración de Cu en la solución precursora.

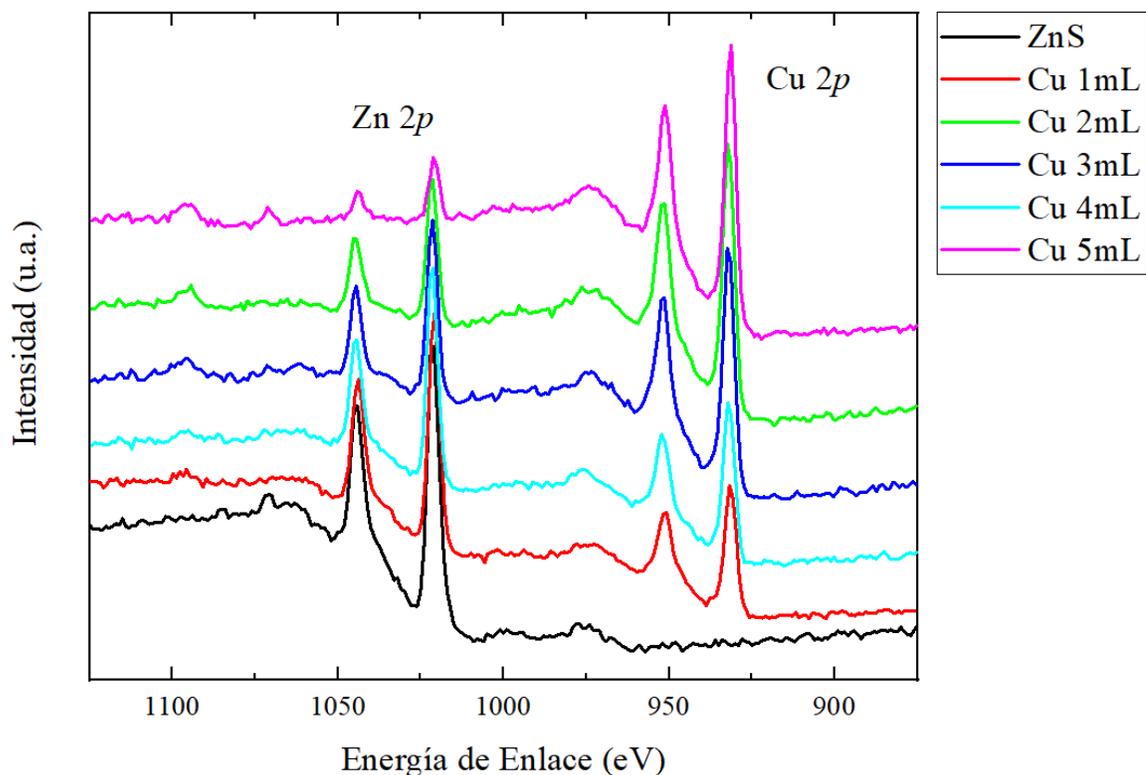


Figura 6.8 Espectros de fotoemisión del subnivel Zn 2p y Cu 2p correspondiente a las películas de Cu-Zn-Sen función de la concentración de Cu en la solución catiónica.

Para analizar el tipo de especies presentes en las películas, primeramente, se midieron los espectros de alta resolución del Zn 2p, los cuales se presentan en la Figura 6.9. En estos resultados se observa que la señal del Zn 2p, aparece en una posición para la película de ZnS y cuando se agrega Cu en la solución catiónica, esta señal se corre a mayores energías de enlace, lo que implica que, al incorporar Cu en las películas, el ambiente químico del Zn sufre cambios significativos a causa del Cu en la película.

Los espectros de fotoemisión de alta resolución del Cu 2p se presentan en la Figura 6.10. En estos resultados no se observan cambios entre cada aumento de la proporción de Cu, solamente se observa un aumento en la intensidad lo que implica una mayor cantidad de Cu presente en la solución. Como era de esperarse, en la película correspondiente a ZnS, no hay señal de Cu 2p y al incorporar el Cu en las películas, las señales correspondientes aumentan

siguiendo la proporción de Cu incorporado. Es interesante notar que las señales que aparecen para el Cu 2p, corresponden a Cu con un ambiente químico muy similar al de la covelita.

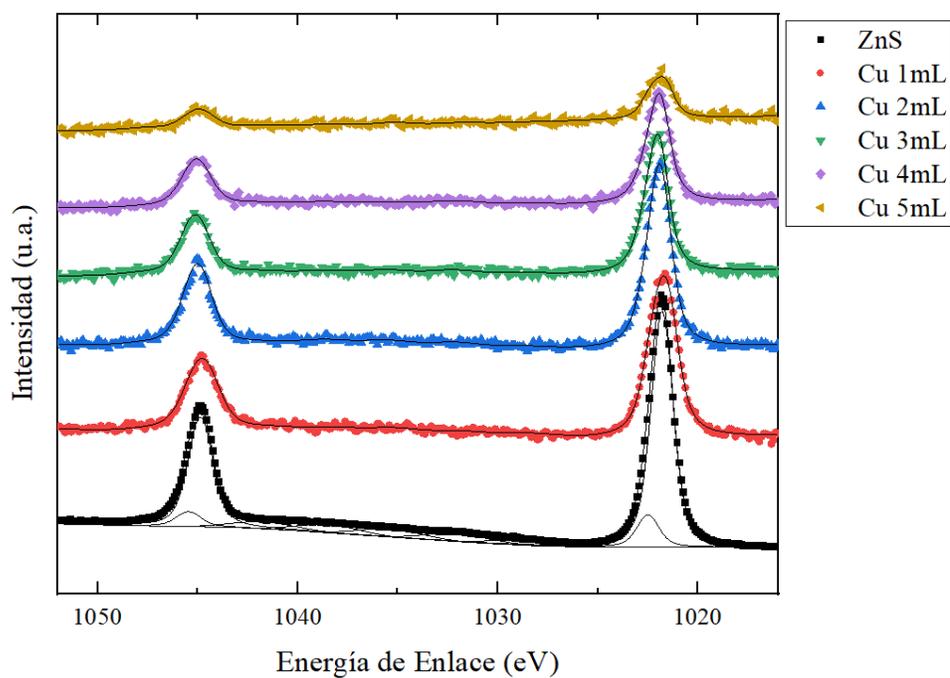


Figura 6.9 Espectros de alta resolución del Zn 2p.

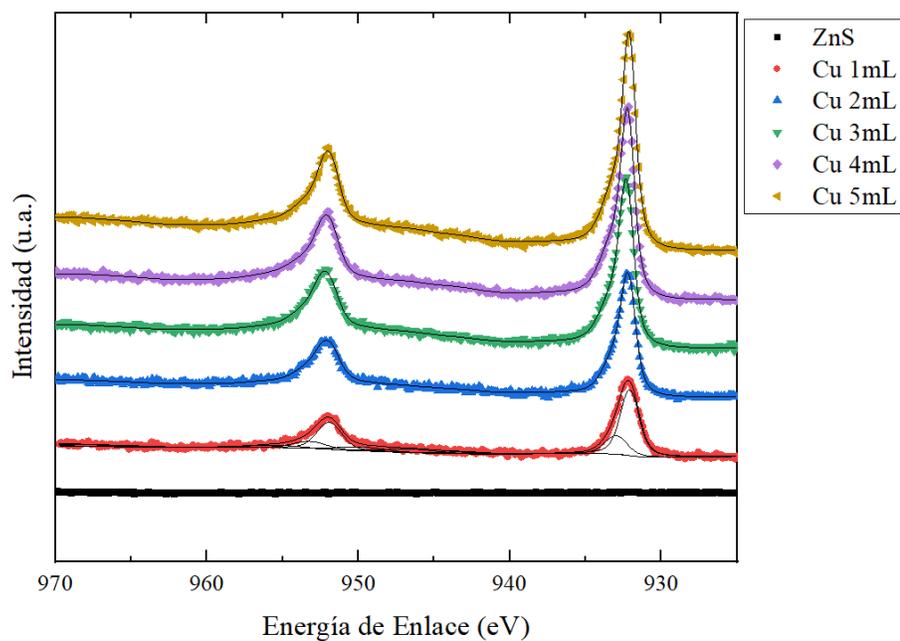


Figura 6.10 Espectros de alta resolución del Cu 2p.

En la Figura 6.11 se presentan los resultados correspondientes al S 2p, donde se observa que para la película de ZnS, el espectro obtenido es bastante sencillo y asignable al azufre del ZnS, sin embargo, al incorporar Cu, se comienza a observar las señales correspondientes a los azufres presentes en la covelita y señales de S que no corresponden a ninguna otra señal reportada en la literatura. Las señales de S 2p, que se encuentran a mayores energías de enlace corresponden a sulfuros subestequiométricos que pueden corresponder a un compuesto pseudo ternario de Zn-Cu-S.

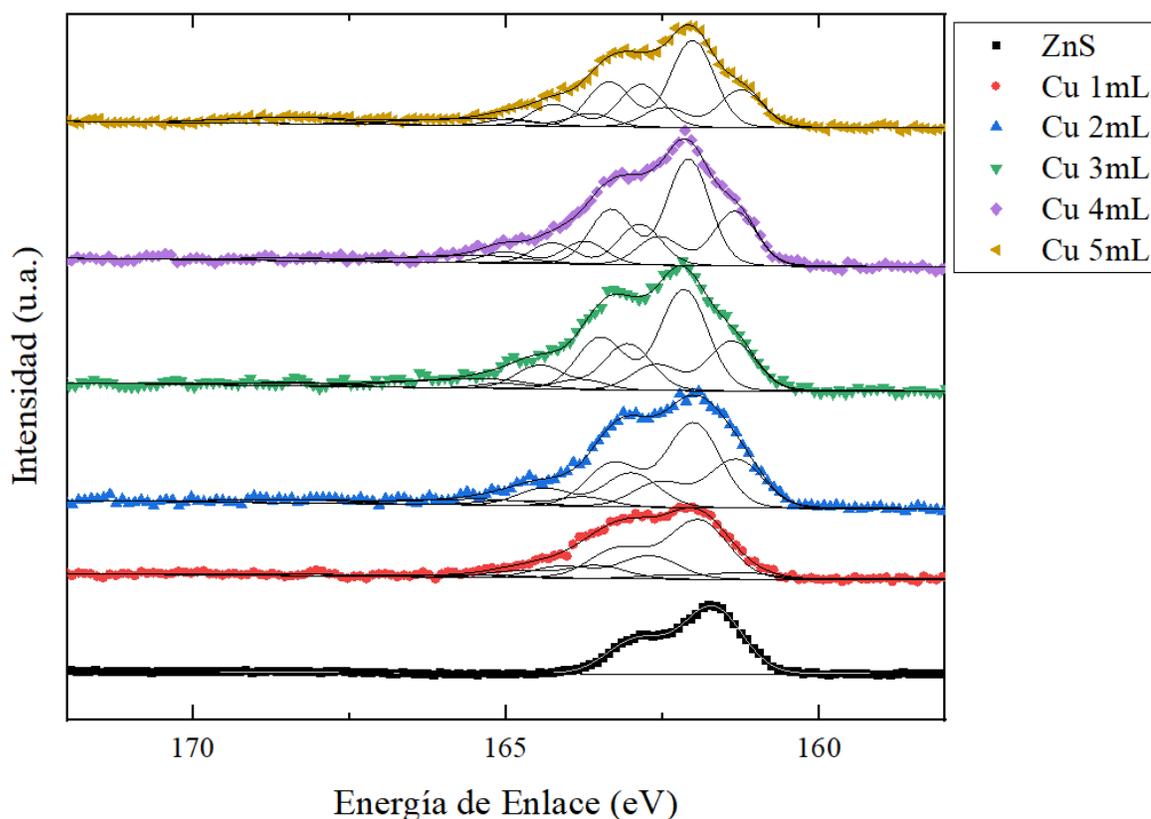


Figura 6.11 Espectros de alta resolución del S 2p.

Tal como ya se estableció en la sección experimental de este capítulo, estas películas tienden a formar óxidos, esto debido a que el ZnO es más estable que el ZnS y a que la covelita tiende a formar una capa de óxido en su superficie [60,61]. Lo anterior, sumado a las condiciones altamente oxidantes, es bastante presumible que exista presencia de óxidos

en las películas. Es por esto que en la Figura 6.12 se presentan los espectros de alta resolución del O 1s donde claramente se observa la presencia de dos señales de oxígeno.

De estas señales, la primera ubicada a menor energía de enlace alrededor de 531.5 eV se puede atribuir a la presencia de óxidos metálicos, sin embargo, como está ubicado fuera del intervalo de 529.5-530.5 eV, es posible que estos óxidos metálicos sean amorfos o altamente no estequiométricos [22,61,62].

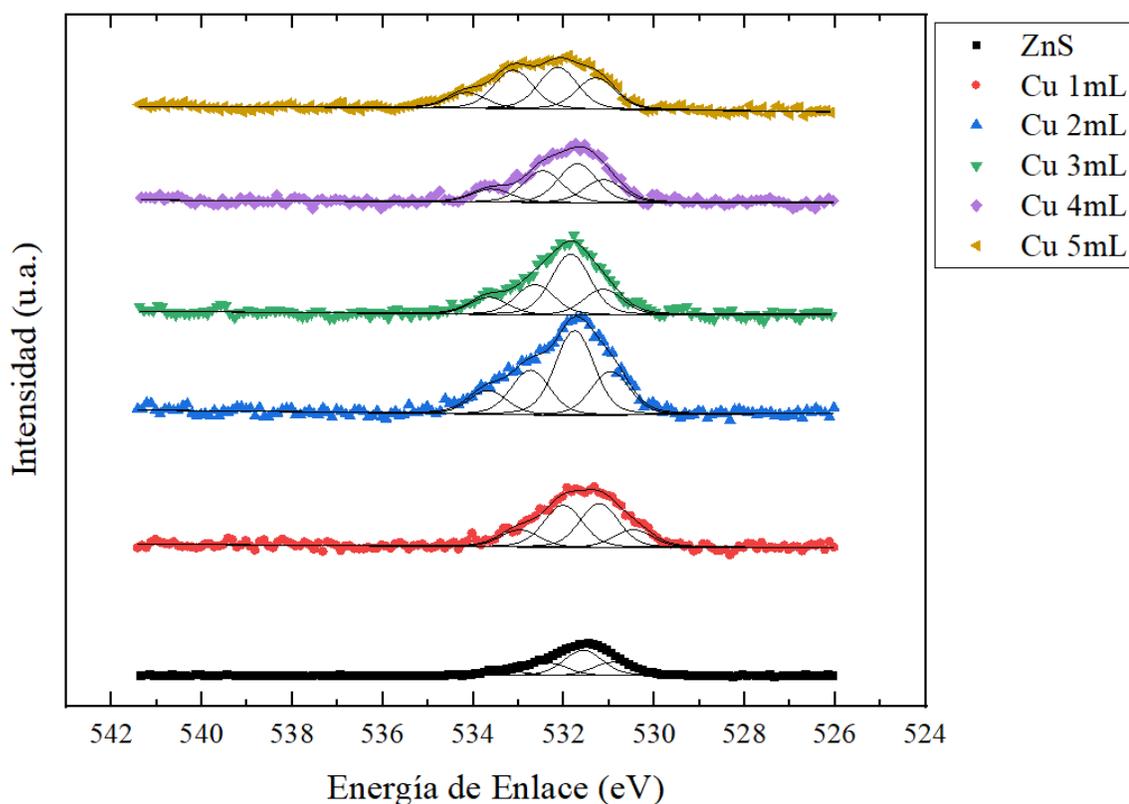


Figura 6.12 Espectros de alta resolución del O 1s.

La otra señal ubicada a mayor energía de enlace se puede atribuir a compuestos orgánicos que se adhieren a la superficie por la exposición de la superficie a la atmósfera y también puede asociarse a sulfatos, sulfitos o subóxidos de azufre adheridos a la superficie de las películas.

Los resultados de la composición química de las películas de Cu-Zn-S se encuentran en la Figura 6.13. Estos resultados fueron obtenidos mediante la determinación del área de los

picos asociados a sulfuros y óxidos dentro de los espectros de alta resolución. Los valores de estas áreas fueron corregidos mediante la Ecuación 2.11. Primeramente, se observa que la composición para la película de ZnS resulta en porcentajes atómicos de Zn y S muy similares, sin embargo, cuentan con un porcentaje atómico de oxígeno de alrededor de 9%, lo cual indica que las películas de ZnS tienen deficiencia de zinc.

Al momento de incorporar iones Cu^{2+} en la solución catiónica, podemos observar claramente el efecto de la incorporación de cobre dentro de las películas, puesto que el porcentaje atómico de Cu aumenta mientras que el de Zn decrece. También, se puede apreciar que la cantidad de azufre decrece ligeramente y la de oxígeno se mantiene, sin embargo, al aumentar la concentración de iones Cu^{2+} , el porcentaje atómico de azufre aumenta y el de oxígeno decrece ligeramente. Este comportamiento del azufre puede deberse al crecimiento de covelita en función de mayor concentración de iones Cu^{2+} en la solución catiónica; el comportamiento no es lineal del todo, porque también en la superficie de la covelita se forma óxido de cobre, es por eso que para la muestra de 5 mL, se ve un ligero aumento del oxígeno y decremento del azufre.

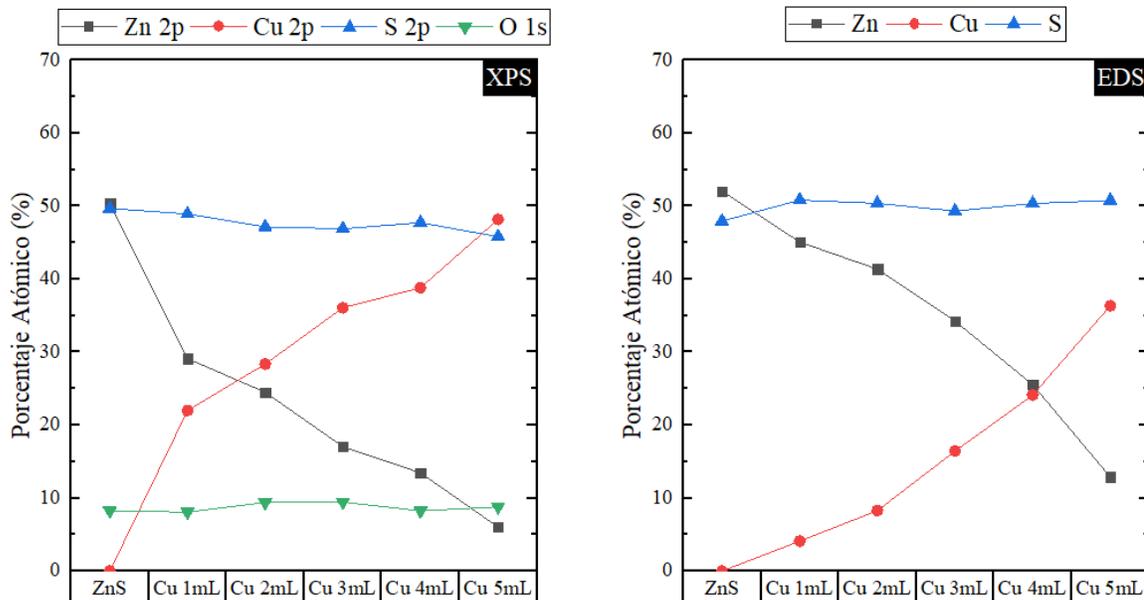


Figura 6.13 Resultados del cálculo de la composición química mediante XPS y estimación de composición mediante EDS.

El comportamiento de los porcentajes atómicos determinado mediante la técnica de XPS, indican que en la superficie de las películas existe una serie de interacciones y estructuras complejas que no son triviales de determinar. En este sentido, desde la caracterización de la morfología superficial que es sumo complejo, se podía suponer que la composición en los primeros 10 nm de superficie también no sería determinante. Es por esto, que, como complemento del cálculo de la composición, se obtuvieron valores de porcentaje atómico utilizando EDS que es una técnica de bulto.

Los resultados de la composición utilizando EDS, también se muestran en la Figura 6.13. Es muy notable, que el porcentaje de azufre es bastante constante alrededor de 50%, lo cual indica que las películas tienen una fuerte presencia de óxidos en la superficie. Interesantemente, el comportamiento de los porcentajes de cobre y zinc, aunque son similares, difieren sustancialmente, ya que, la cantidad de cobre apenas supera al zinc en la muestra de Cu 4mL, mientras que en XPS, este cambio se da en la muestra de Cu 2mL. Este resultado sirve como evidencia para determinar que el cobre no se incorpora a las películas mediante un mecanismo de adsorción-reacción, sino, que la formación de la covelita es mediante intercambio iónico que depende de una difusión de iones cobre entre la solución catiónica y la superficie de la película, mientras que en la fase sólida se da la formación de una película con un gradiente de concentración con mayor cantidad de cobre en la superficie y menos en el bulto, lo cual varía en función de la concentración de iones Cu^{2+} en la solución catiónica.

Para tener una idea más clara de las diferencias entre el bulto y la superficie en cuanto a las proporciones relativas de cobre y zinc, en la Figura 6.14 se presenta una comparación entre las diferentes razones Cu/Zn en la superficie, bulto y la razón molar en la solución catiónica. Aquí, es fácil apreciar las claras diferencias entre cada situación, primeramente, las diferencias entre la razón molar de la solución catiónica y lo que realmente se encuentra en la película es notable, por lo que se confirma que el cobre no se incorpora a las películas mediante adsorción-reacción.

Comparando las diferencias de la razón Cu/Zn de la superficie (XPS) y la razón Cu/Zn del bulto (EDS) es claro como sí existe un gradiente de concentración de cobre en el perfil vertical de las películas de Cu-Zn-S. Este es un hallazgo importante porque en trabajos

similares en la literatura, no se reporta que existe un gradiente de concentración, simplemente se asume que la concentración es homogénea, cuando la evidencia proporcionada indica lo contrario.

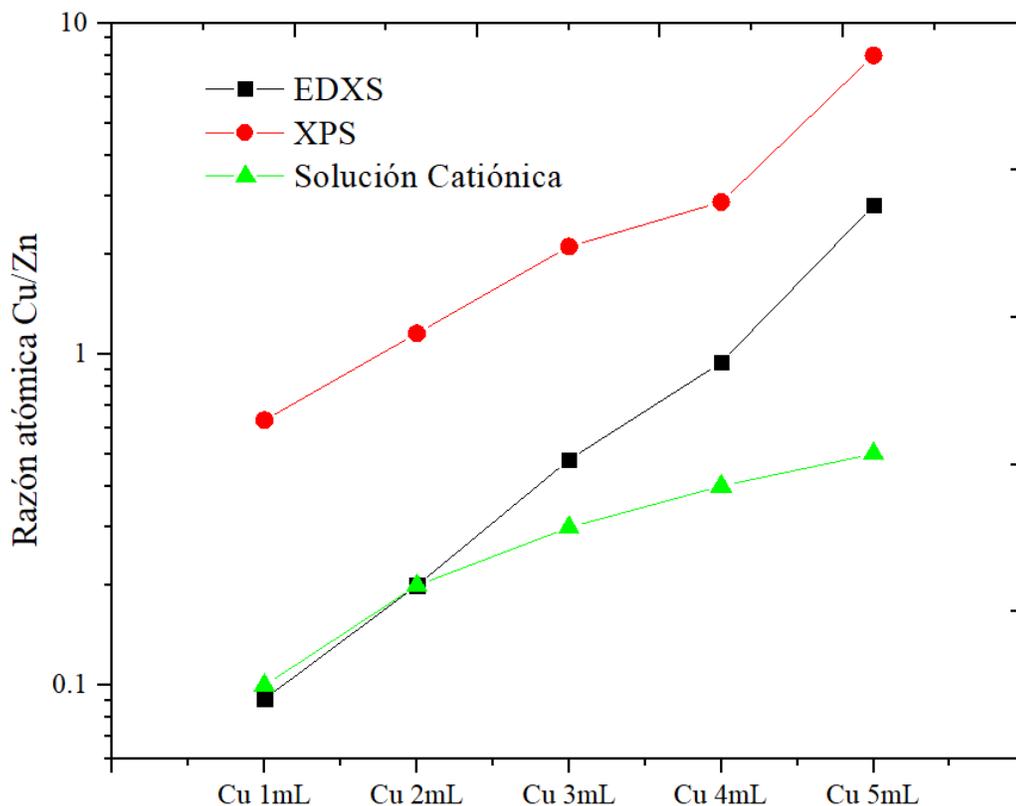


Figura 6.14 Comparación de las razones Cu/Zn para diferentes concentraciones de Cu²⁺.

6.5.5 Propiedades eléctricas

Los resultados de las mediciones de Efecto Hall de las películas de Cu-Zn-S se presentan en la Figura 6.15. Los resultados primeramente muestran que para ZnS no hay resultados, puesto que, las películas son tan resistivas que el instrumento no pudo medirlas. Sin embargo, al incorporar Cu en las películas, se observa que la concentración de portadores aumenta y la resistividad de las películas decrece notablemente. Con el método SILAR propuesto, se tiene que la concentración de portadores se puede modular desde 10^{13} hasta 10^{21} cm^{-1} abarcando casi 8 órdenes de magnitud. También, se tiene que la movilidad de los portadores está en el

intervalo 1-4 cm^2/Vs , lo cual son valores competitivos para tecnología de películas conductoras transparentes.

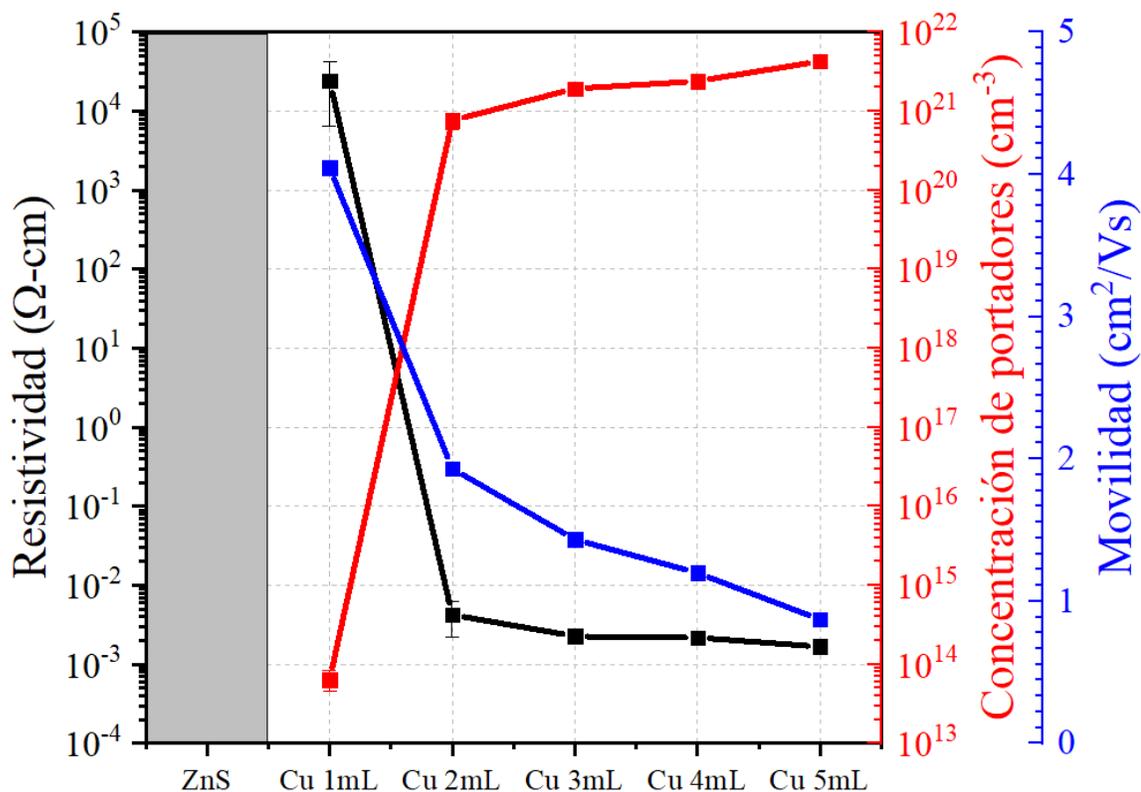


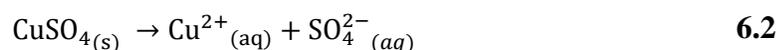
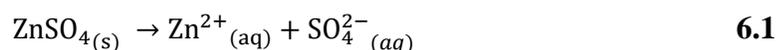
Figura 6.15 Mediciones de Efecto Hall obtenidas de las películas de Cu-Zn-S.

6.6 Mecanismo de reacción propuesto

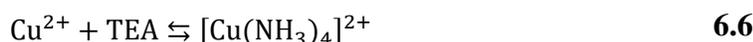
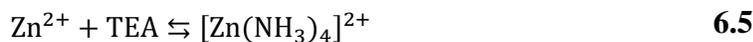
A partir de la caracterización realizada con anterioridad es posible proponer un mecanismo de reacción el cual se basa en el mecanismo de activación de la esfalerita bastante conocido en metalurgia [63–70].

Es importante mencionar que la naturaleza exacta del mecanismo de reacción requiere de investigación complementaria debido a que el efecto de la trietanolamina como agente complejante bajo las condiciones de reacción propuestas se necesita de estudiar a detalle.

El mecanismo de reacción se puede dividir por partes, primeramente, podemos considerar la disociación de las sales metálicas en la presencia de agua. Bajo las condiciones del vaso de la solución catiónica tenemos que en un medio acuoso las fuentes de iones metálicos se disocian formando iones acuosos, las siguientes reacciones pueden considerarse completas:



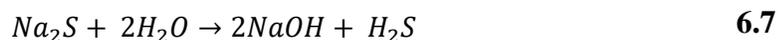
En la solución catiónica, las sales metálicas entran en contacto con trietanolamina (TEA) y iones amonio. La presencia de amoniaco y TEA en la solución proveen al medio los OH^- necesarios para que se lleven a cabo las reacciones de equilibrio que se presentan a continuación, en donde el pH de la solución catiónica es de ~ 10 , por lo que se propone que ocurra lo siguiente [71–73]:



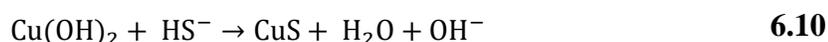
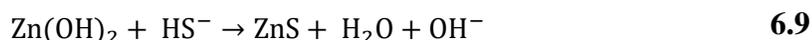
Después de introducir el sustrato en la solución catiónica, estos complejos o bien los mismos cationes en la solución interactúan con cargas negativas provenientes de átomos en la superficie del vidrio, logrando la adsorción de estas especies en la superficie del sustrato [54,74,75]. Con esto, tenemos la formación contralada de una capa que contiene iones metálicos fuertemente adheridos al sustrato junto con complejos positivamente cargados adheridos al sustrato.

Después, en el primer vaso de enjuague, se produce la remoción de partículas o complejos que no están fuertemente ligados al sustrato, donde se da la formación de una película de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ o la combinación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dependiendo directamente de la proporción de iones en la solución catiónica.

En la solución de reacción, se da la formación de iones azufre que estarán disponibles para reaccionar con los hidróxidos metálicos formando sulfuros. La formación de los iones azufre a partir del precursor Na_2S se da de la siguiente manera:



De esta manera, la formación de los sulfuros metálicos se da de la siguiente manera:

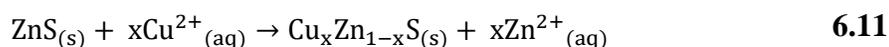


En este punto, es importante considerar por separado tres condiciones de reacción para entender de la mejor manera el posible mecanismo de reacción y relacionarlo con la evidencia proporcionada por la caracterización avanzada desarrollada. En primera instancia, si no hay presencia de iones Cu^{2+} , se dará la formación de una película predominantemente de ZnS siguiendo el mecanismo planteado en la Figura 3.2. Sin embargo, cuando se introducen iones cobre en la solución catiónica existen dos posibles mecanismos de reacción que dependen de la concentración de Cu^{2+} en la solución.

Para poder explicar el decremento abrupto en el espesor terminal de las películas al momento de que existe la presencia de iones cobre en la solución, podemos referirnos al esquema de la Figura 6.16; en donde es posible observar la formación de CuS y ZnS en la superficie del vidrio. Sin embargo, el CuS por si solo tiene una muy baja adherencia al vidrio [59], por lo que al momento de introducir el sustrato en el segundo enjuague para remover partículas débilmente adheridas, la mayoría de los núcleos de CuS se desprenderán. Es por esto, que la cinética de formación de la película cambia y el espesor terminal de la Figura 6.4 muestra un decremento abrupto del espesor. Lo que se muestra en la Figura 6.16 es lo que posiblemente esté ocurriendo en los primeros ciclos de depósito.

De este modo, es necesario que para que se incorpore cobre a las películas es necesario que se forme una especie de capa semilla de ZnS sobre la cual los iones cobre se incorporarán

mediante intercambio iónico y difusión al ZnS formando un ternario metaestable, tal como se ejemplifica en la Figura 6.17, siguiendo la siguiente reacción de intercambio:



Es importante mencionar que, como el estado químico de este material es metaestable, y por lo que se obtiene a partir de XPS, el estado de oxidación del cobre, al momento de incorporarse a la matriz de ZnS, se reduce de Cu^{2+} a Cu^+ , donde para asegurar la neutralidad de carga, el estado de oxidación del azufre se oxida formando diferentes estados de oxidación, que se comprueban mediante la presencia de diversos picos en el espectro de fotoemisión de S 2p. Por lo que, del resultado anterior tenemos que el estado de oxidación del azufre es una función del grado de incorporación del cobre:

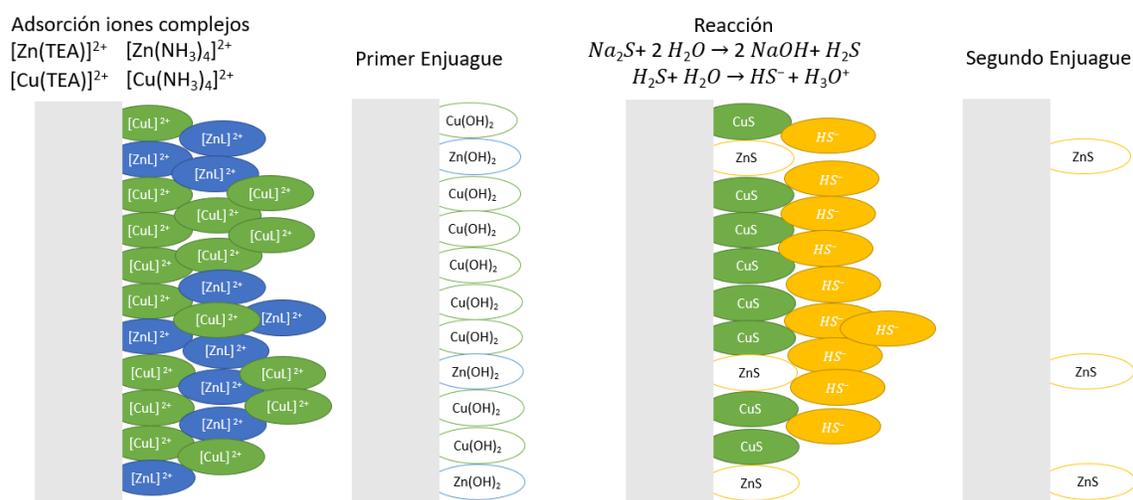
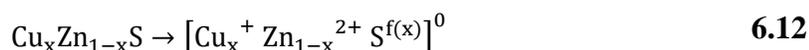


Figura 6.16 Formación de una película de Cu-Zn-S donde el CuS se desprende del sustrato después del segundo enjuague.

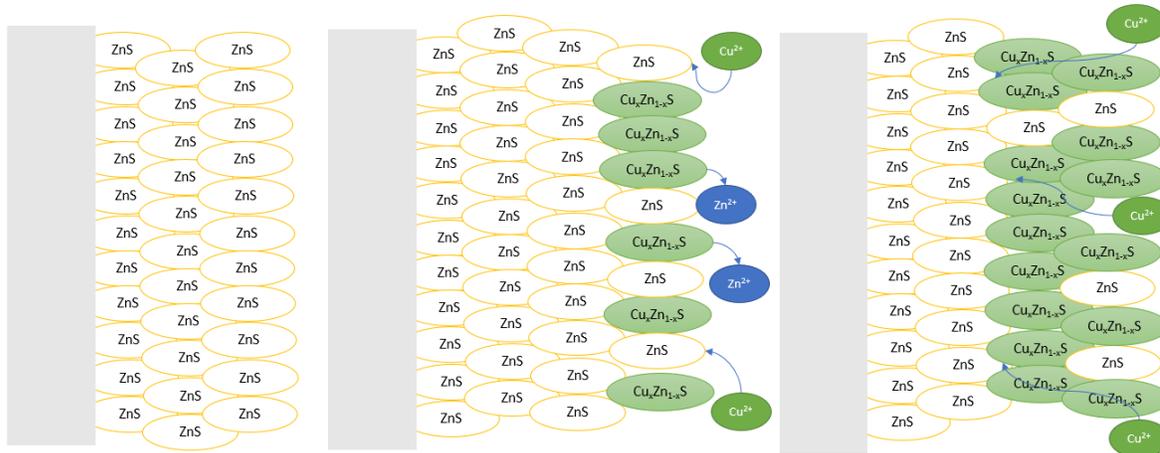
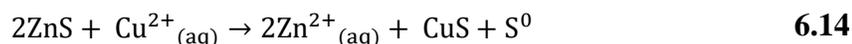
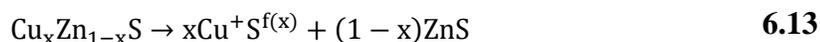


Figura 6.17 Formación de ternario metaestable a partir del intercambio iónico de Cu por Zn en una película de ZnS.

Asimismo, a través del material metaestable $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}_{(s)}$ formado en la superficie, es que se da la difusión de Cu^{2+} hacia el interior de la película. Después de varios ciclos de depósito, se da la formación de una covelita estable, obedeciendo las siguientes reacciones:



Es importante notar que en la reacción anterior el estado químico del azufre puede tomar la forma de S^{2-} , S^- o bien cualquier unidad de polisulfuros dentro de la estructura de la covelita del tipo S_n^{2-} . También, como se observa en la Ecuación 6.14, mediante este mecanismo también se puede formar azufre elemental, del cual se observó presencia en los espectros de fotoemisión. Lo anterior se representa de manera gráfica en la Figura 6.18, lo cual aplica para el tercer caso, cuando la concentración de Cu^{2+} en la solución catiónica aumenta.

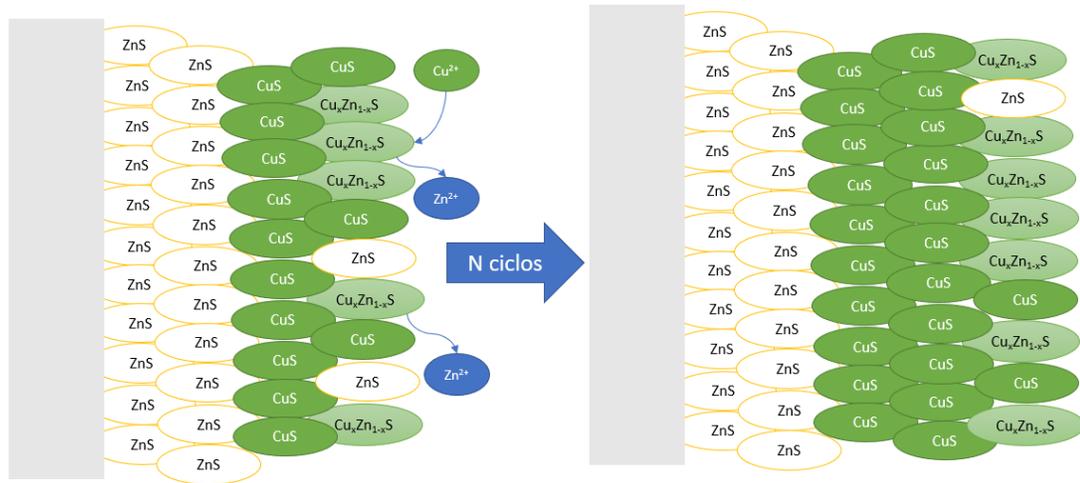
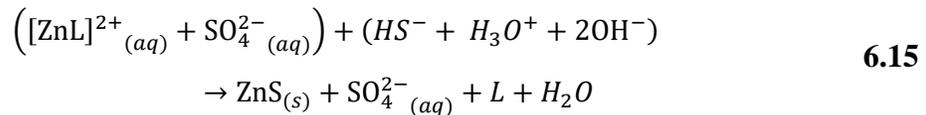


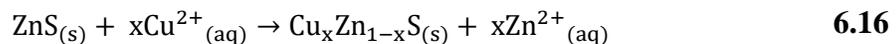
Figura 6.18 Esquema que representa la formación de una covelita estable a partir del ZnS y el ternario metaestable.

Para resumir los resultados, tenemos la formación de películas con SILAR en presencia de solo Zn^{2+} , para bajas y altas concentraciones de Cu^{2+} en la solución catiónica. De este modo, las películas resultantes obedecerán los siguientes pasos generales y reacciones en el estado sólido:

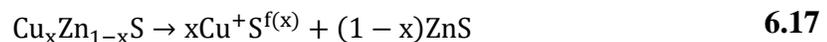
1. Adsorción y reacción sucesiva de ZnS (espesor mínimo).



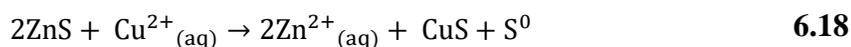
2. Intercambio iónico y difusión de Cu^{2+} formando sulfuro metaestable, donde el azufre adopta estados de oxidación tipo S^{2-} , S^- , S_n^{2-} .



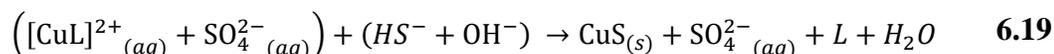
3. Reducción a Cu^+ y oxidación de S^{2-} .



4. Formación de covelita a partir de sulfuro metaestable, donde también se forma azufre elemental.



5. Adsorción y reacción sucesiva de ZnS y CuS sobre sulfuros de cobre



De esta manera la formación resultante de las películas se presenta en la Figura 6.19.

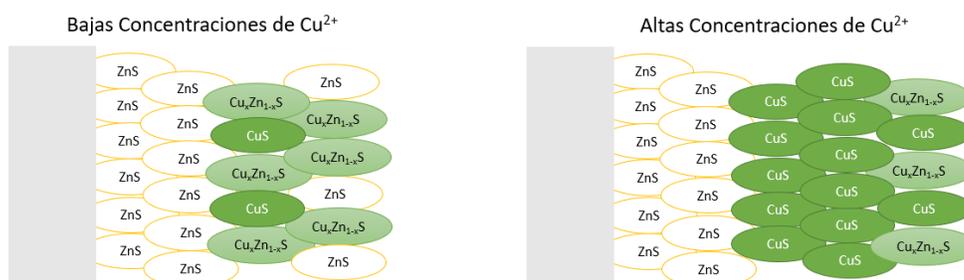


Figura 6.19 Perfil propuesto de la formación resultante de las películas de Cu-Zn-S.

6.7 Conclusiones

En esta investigación se ha obtenido que mediante el método SILAR es posible obtener películas de ZnS y de Cu-Zn-S con gran uniformidad y adherencia sin la necesidad de precursores, semillas o películas adicionales; se pueden depositar directamente sobre vidrio.

A partir de la caracterización desarrollada, es posible concluir que las películas obtenidas son materiales nanoestructurados con composición variable $(\text{CuS})_x:(\text{ZnS})_{1-x}$. Las películas muestran una estructura química compleja la cual puede atribuirse a un alto grado de amorficidad de las películas con diferentes coordinaciones que los átomos de azufre adoptan alrededor del cobre y zinc. Se obtiene que los comportamientos observados pueden atribuirse a la cristalización de la covelita la cual no es altamente cristalina.

Las propiedades ópticas y eléctricas se obtienen que se pueden modular en función de la concentración de cobre en las películas, por lo que los materiales desarrollados tienen gran potencial en aplicaciones optoelectrónicas, por ejemplo, fotodetectores infrarrojos.

El mecanismo de formación se basa en un posible intercambio iónico y difusión de iones de cobre a través de una matriz amorfa de ZnS donde se forma un ternario metaestable y una covelita metaestable similar al proceso conocido de activación de la esfalerita.

Capítulo 7. Conclusiones y Perspectivas de Futuros Trabajos

De manera general, se obtiene que un análisis detallado de la estructura de los sulfuros metálicos permite entender mejor sus propiedades y por ende como estas se ven influenciadas por el procesamiento en solución, permitiendo posibles aplicaciones o post-procesamientos.

De manera práctica, los resultados obtenidos pueden contribuir al uso de las técnicas de deposición química en solución a escala industrial. Lo cual es importante para países en vías de desarrollo que requieren de tecnología económica y versátil para producir materiales con potenciales aplicaciones en energía.

A partir de las investigaciones desarrolladas en esta tesis, se desprenden posibles trabajos futuros con diferentes enfoques con el objeto de ampliar el conocimiento de la ciencia de películas delgadas, o establecer las correlaciones entre propiedades y condiciones de depósito necesarias para lograr la aplicación tecnológica de materiales sustentables. De esta forma, a continuación, se enlistan posibles preguntas por resolver o ideas de investigación que podrían resolver cuestiones que quedaron inconclusas en las investigaciones antes aquí desarrolladas.

- Para el estudio sistemático de los mecanismos de reacción es necesario complementar los estudios con diagramas de distribución de especies, con el objeto de determinar qué especies están presentes en la solución a determinadas condiciones de reacción. De igual manera, la corroboración de dichos diagramas deberá estar acompañada de mediciones de voltamperometría u otras de química analítica.
- Un aporte importante para el desarrollo de aplicaciones basadas en SnS, sería el desarrollo de una formulación química para la obtención de películas delgadas de este material en donde no se utilice una fuente de iones amonio. Se pudiera explorar desarrollar una formulación cambiando la fuente del ion acomplejante por citrato. De igual manera, se pudiera explorar la reducción de la concentración de reactivos, con el objeto de hacer que la deposición sea más sustentable.
- Un resultado importante es que existe la presencia de óxido en las películas de SnS, por lo que futuras investigaciones podrían estar encaminadas en buscar si

existe una relación entre la concentración de óxidos y las propiedades optoelectrónicas de las películas

- Fabricar dispositivos fotodetectores para evaluar el desempeño de las películas de SnS presentadas en este trabajo.
- Un resultado importante, es que la orientación preferencial de las películas de SnS depende de la temperatura de reacción, por lo que es necesario determinar por qué ocurre esto, además, tal vez resolver cómo el ion complejo con TEA actúa para producir la microestructura encontrada. Además, los resultados deberán de corroborarse con análisis de difracción de rayos-X más detallados, como lo es la determinación de polos y el uso de otras geometrías para conducir las mediciones.
- Los resultados de la estructura química de los sulfuros de cobre obtenidos mediante depósito en baño químico deberán de corroborarse mediante cálculos ab-initio o DFT.
- Es importante que se determine cómo evolucionan los espectros de fotoemisión de los sulfuros de cobre depositados en función de algún tratamiento térmico, esto con el fin de saber cómo es la evolución de la estructura química y correlacionar las propiedades microestructurales, ópticas y eléctricas para fabricar un dispositivo optoelectrónico.
- A partir del modelado del background en los espectros de fotoemisión, se tiene que la estructura electrónica de los sulfuros de cobre es compleja, por lo que sería interesante explorar fenómenos físicos con uso de rayos-X blandos y duros. Asimismo, todavía es necesario determinar la función dieléctrica de estos materiales necesaria para saber cómo se comportan los electrones al momento de viajar por el material.
- El depósito de los materiales presentados en este trabajo puede ser llevada a cabo en diferentes sustratos, por lo que sería interesante evaluar si las propiedades optoelectrónicas cambian o permanecen iguales cuando se depositan en sustratos flexibles, evaluando estas propiedades con el sustrato a condiciones normales y en flexión.

-
- Sería interesante desarrollar estudios cinéticos con fin de determinar a qué tiempo se obtienen películas con las propiedades más favorables para ser aplicadas en aplicaciones optoelectrónicas.
 - En cuanto a las películas depositadas con SILAR, es interesante explorar qué materiales se pueden formar incorporando diferentes sales en la solución catiónica.

Referencias

- [1] L. Solymar, D. Walsh, *Electrical properties of materials*, 8th ed., Oxford University Press, Oxford, 2010.
- [2] H. Katagiri, K. Jimbo, W.S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2455–2460. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.002>.
- [3] S. Abermann, Non-vacuum processed next generation thin film photovoltaics: Towards marketable efficiency and production of CZTS based solar cells, *Sol. Energy*. 94 (2013) 37–70. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.04.017>.
- [4] T.R. Rana, N.M. Shinde, J. Kim, Novel chemical route for chemical bath deposition of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films with stacked precursor thin films, *Mater. Lett.* 162 (2016) 40–43. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.09.100>.
- [5] H. Hertz, ., *Ann. Phys. U. Chem.* 31 (1887) 421.
- [6] A. Einstein, ., *Ann. Phys.* 17 (1905).
- [7] E. Rutherford, ., *Philos. Mag.* 28 (1914).
- [8] E. Rutherford, H. Robinson, W.F. Rawlinson, ., *Philos. Mag.* 18 (1914).
- [9] K. Siegbahn, *ESCA-Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*, 1967.
- [10] S. Tougaard, Improved XPS analysis by visual inspection of the survey spectrum, (2018) 657–666. <https://doi.org/10.1002/sia.6456>.
- [11] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 2003.
- [12] S. Hofmann, *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*, Springer S, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>.
- [13] P. Van der Heide, *X-ray photoelectron spectroscopy: An introduction to principles and*

practices, 1 edition, Wiley, Hoboken, New Jersey., 2012.

- [14] C.C. Chusuei, D.W. Goodman, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Encycl. Phys. Sci. Technol.* (2002) 921–938.
- [15] S. Tougaard, P. Sigmund, Influence of elastic and inelastic scattering on energy spectra of electrons emitted from solids, *Phys. Rev. B.* 25 (1982) 4452–4466. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.4452>.
- [16] A. Herrera-Gomez, F.S. Aguirre-Tostado, P.G. Mani-Gonzalez, M.O. Vazquez-Lepe, A. Sanchez-Martinez, O. Ceballos-Sanchez, R.M. Wallace, G. Conti, Y. Uritsky, Instrument-related geometrical factors affecting the intensity in XPS and ARXPS experiments, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 184 (2011) 487–500. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2011.08.002>.
- [17] E.W. Weisstein, Gaussian Function, *MathWorld--A Wolfram Web Resour.* (2015). <http://mathworld.wolfram.com/GaussianFunction.html> (accessed July 10, 2015).
- [18] E.W. Weisstein, Lorentzian Function, *MathWorld--A Wolfram Web Resour.* (2015). <http://mathworld.wolfram.com/LorentzianFunction.html> (accessed October 7, 2015).
- [19] T.A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, Second Pri, Plenum Press, New York, 1978. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0118-0>.
- [20] S. Suga, A. Sekiyama, *Photoelectron Spectroscopy: Bulk and Surface Electronic Structures*, Springer S, Springer, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-37530-9>.
- [21] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy: principles and applications*, 3rd ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2003. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09280-4>.
- [22] D. Cabrera-German, G. Gomez-Sosa, A. Herrera-Gomez, Accurate peak fitting and subsequent quantitative composition analysis of the spectrum of Co 2 p obtained with Al K α radiation: I: cobalt spinel, *Surf. Interface Anal.* 48 (2016) 252–256. <https://doi.org/10.1002/sia.5933>.
- [23] M. Bravo Sanchez, J.A. Huerta-Ruelas, D. Cabrera-German, A. Herrera-Gomez,

Composition assessment of ferric oxide by accurate peak fitting of the Fe 2 p photoemission spectrum, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 253–260. <https://doi.org/10.1002/sia.6124>.

- [24] D. Cabrera-German, G. Molar-Velázquez, G. Gómez-Sosa, W. de la Cruz, A. Herrera-Gomez, Detailed peak fitting analysis of the Zn 2 p photoemission spectrum for metallic films and its initial oxidation stages, *Surf. Interface Anal.* 49 (2017) 1078–1087. <https://doi.org/10.1002/sia.6280>.
- [25] A. Herrera-Gomez, D. Cabrera-German, A.D. Dutoi, M. Vazquez-Lepe, S. Aguirre-Tostado, P. Pianetta, D. Nordlund, O. Cortazar-Martinez, A. Torres-Ochoa, O. Ceballos-Sanchez, L. Gomez-Muñoz, Intensity modulation of the Shirley background of the Cr 3 p spectra with photon energies around the Cr 2 p edge, *Surf. Interface Anal.* 50 (2018) 246–252. <https://doi.org/10.1002/sia.6364>.
- [26] A. Herrera-Gomez, D. Cabrera-German, Response to the letter: Comment on “Intensity modulation of the Shirley background of the Cr 3 p spectra with photon energies around the Cr 2 p edge” by R. Bavand, L. Chen, R. França, et al, *Surf. Interface Anal.* 50 (2018) 686–687. <https://doi.org/10.1002/sia.6472>.
- [27] F. Yubero, J.M. Sanz, B. Ramskov, S. Tougaard, Model for quantitative analysis of reflection-electron-energy-loss spectra: Angular dependence, *Phys. Rev. B.* 53 (1996) 9719–9727. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.9719>.
- [28] N. Pauly, S. Tougaard, F. Yubero, Determination of the Cu 2p primary excitation spectra for Cu, Cu₂O and CuO, *Surf. Sci.* 620 (2014) 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2013.10.009>.
- [29] A.C. Simonsen, F. Yubero, S. Tougaard, Quantitative model of electron energy loss in XPS, *Phys. Rev. B.* 56 (1997) 1612–1619. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.1612>.
- [30] F. Yubero, S. Tougaard, Quantification of plasmon excitations in core-level photoemission, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 045414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.045414>.

- [31] D. Shirley, High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Phys. Rev. B.* 5 (1972) 4709–4714. <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.5.4709> (accessed January 16, 2015).
- [32] A. Proctor, P. Sherwood, Data analysis techniques in x-ray photoelectron spectroscopy, *Anal. Chem.* (1982) 13–19. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00238a008> (accessed September 12, 2014).
- [33] A. Herrera-Gomez, M. Bravo-Sanchez, O. Ceballos-Sanchez, M.O. Vazquez-Lepe, Practical methods for background subtraction in photoemission spectra, *Surf. Interface Anal.* 46 (2014) 897–905. <https://doi.org/10.1002/sia.5453>.
- [34] A. Herrera-Gomez, The Peak-Shirley Background, Internal Report. CINVESTAV-Unidad Queretaro, 2012. <http://www.gro.cinvestav.mx/~aherrera/reportesInternos/peakShirley.pdf>.
- [35] J.H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 8 (1976) 129–137.
- [36] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, J. Chastain, R.C. King, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, 1995.
- [37] J.T. Grant, Methods for quantitative analysis in XPS and AES, *Surf. Interface Anal.* 14 (1989) 271–283. <https://doi.org/10.1002/sia.740140602>.
- [38] A. Herrera-Gomez, Self consistent ARXPS analysis for multilayer conformal films with abrupt interfaces, Internal Report. CINVESTAV-Unidad Queretaro, 2008. <http://www.gro.cinvestav.mx/~aherrera/reportesInternos/arxpsAnalysisSharpInterfaces.pdf>.
- [39] J. Yeh, I. Lindau, Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 < Z < 103$, *At. Data Nucl. Data Tables.* 32 (1985) 1–155.
- [40] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, Calculations of electron inelastic mean free paths.

- V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range, *Surf. Interface Anal.* 21 (1994) 165–176. <https://doi.org/10.1002/sia.740210302>.
- [41] C.J. Powell, A. Jablonski, NIST Electron Effective-Attenuation-Length Database - Version 1.3, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 2011.
- [42] N.W. Ashcroft, M.N. David, *Solid State Physics*, College Ed, Harcourt, Inc., 1976.
- [43] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151–152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>.
- [44] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [45] J. Rodríguez-Carvajal, Recent developments of the program FULLPROF, *Comm. Powder Diffr. (IUCr). Newsl.* 26 (2001) 12–19.
- [46] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B Condens. Matter.* 192 (1993) 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I).
- [47] J. Rodríguez-Carvajal, Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the Program FULLPROF, (2016). http://www.cdifx.univ-rennes1.fr/fps/Microstructural_effects.pdf.
- [48] R. Dinnebier, M. Müller, Modern Rietveld Refinement, a Practical Guide, in: E.J. Mittemeijer, U. Welzel (Eds.), *Mod. Diffr. Methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2013: pp. 27–60. <https://doi.org/10.1002/9783527649884.ch2>.
- [49] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications, Inc., New York, 1975.
- [50] R.S. Mane, C.D. Lokhande, Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 1–31. <https://doi.org/10.1016/S0254->

0584(00)00217-0.

- [51] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
- [52] H.M. Pathan, C.D. Lokhande, Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Bull. Mater. Sci.* 27 (2004) 85–111. <https://doi.org/10.1007/BF02708491>.
- [53] M. Froment, D. Lincot, Phase formation processes in solution at the atomic level: Metal chalcogenide semiconductors, *Electrochim. Acta.* 40 (1995) 1293–1303. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00065-M](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00065-M).
- [54] J.A. García-Valenzuela, M. Cota-Leal, D.O. Corona-Martínez, M.R. Baez-Gaxiola, M. Martínez-Gil, M. Sotelo-Lerma, D. Cabrera-German, On the Adherence of Chemically Deposited CdS Films to Common Inorganic Substrates: Effect of Cd²⁺ Concentration in Solution, Substrate Surface Chemistry, and Reaction Temperature, *ChemistrySelect.* 4 (2019) 1650–1665. <https://doi.org/10.1002/slct.201803033>.
- [55] M.T.S. Nair, P.K. Nair, Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 6 (1991) 132–134. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/6/2/014>.
- [56] J. Végh, The analytical form of the Shirley-type background, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 46 (1988) 411–417. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(88\)85038-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(88)85038-2).
- [57] A. Salvia, J.E. Castle, The intrinsic asymmetry of photoelectron peaks: dependence on chemical state and role in curve fitting., *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 95 (1998) 45–56. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(98\)00205-9](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00205-9).
- [58] A. Mallick, S. Chattopadhyay, G. De, D. Basak, High figure of merit p-type transparent conducting thin film based on solution processed CuS-ZnS nanocomposite, *J. Alloys Compd.* 770 (2019) 813–822. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.178>.
- [59] O.Y. Ramírez-Esquivel, D.A. Mazón-Montijo, Z. Montiel-González, F.S. Aguirre-

Tostado, Deposition of Highly Crystalline Covellite Copper Sulphide Thin Films by SILAR, *Phys. Status Solidi.* 214 (2017) 1700500. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700500>.

- [60] M. Kundu, T. Hasegawa, K. Terabe, K. Yamamoto, M. Aono, Structural studies of copper sulfide films: effect of ambient atmosphere, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9 (2008) 035011. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035011>.
- [61] D. Cabrera-German, J.A. García-Valenzuela, M. Martínez-Gil, G. Suárez-Campos, Z. Montiel-González, M. Sotelo-Lerma, M. Cota-Leal, Assessing the chemical state of chemically deposited copper sulfide: A quantitative analysis of the X-ray photoelectron spectra of the amorphous-to-covellite transition phases, *Appl. Surf. Sci.* 481 (2019) 281–295. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.054>.
- [62] V.M. Jiménez, A. Fernández, J.P. Espinós, A.R. González-Elipe, The state of the oxygen at the surface of polycrystalline cobalt oxide, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 71 (1995) 61–71.
- [63] A.N. Buckley, R. Woods, H.J. Wouterlood, An XPS investigation of the surface of natural sphalerites under flotation-related conditions, *Int. J. Miner. Process.* 26 (1989) 29–49. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(89\)90041-0](https://doi.org/10.1016/0301-7516(89)90041-0).
- [64] A.N. Buckley, W.M. Skinner, S.L. Harmer, A. Pring, R.N. Lamb, L.J. Fan, Y.W. Yang, Examination of the proposition that Cu(II) can be required for charge neutrality in a sulfide lattice - Cu in tetrahedrites and sphalerite, *Can. J. Chem.* 85 (2007) 767–781. <https://doi.org/10.1139/V07-078>.
- [65] M. Ejtemaei, A. V. Nguyen, Characterisation of sphalerite and pyrite surfaces activated by copper sulphate, *Miner. Eng.* 100 (2017) 223–232. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.11.005>.
- [66] J.H. Chen, Y. Chen, Y.Q. Li, Quantum-mechanical study of effect of lattice defects on surface properties and copper activation of sphalerite surface, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 20 (2010) 1121–1130. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60266-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60266-1).

- [67] J. hua CHEN, Y. CHEN, Y. qiong LI, Effect of vacancy defects on electronic properties and activation of sphalerite (110) surface by first-principles, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.* 20 (2010) 502–506. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60169-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60169-2).
- [68] A.P. Chandra, A.R. Gerson, A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite, *Adv. Colloid Interface Sci.* 145 (2009) 97–110. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.001>.
- [69] A.R. Gerson, A.G. Lange, K.E. Prince, R.S.C. Smart, The mechanism of copper activation of sphalerite, *Appl. Surf. Sci.* 137 (1999) 207–223. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(98\)00499-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(98)00499-1).
- [70] I.J. Kartio, C.I. Basilio, R. Yoon, An XPS Study of Sphalerite Activation by Copper, *Langmuir.* 14 (1998) 5274–5278. <https://doi.org/10.1021/la970440c>.
- [71] A.E. Martell, R.M. Smith, *Critical Stability Constants*, Springer US, New York, 1982. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6761-5>.
- [72] R.M. Smith, A.E. Martell, *Critical Stability Constants*, Springer US, Boston, MA, 1975. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-4452-0>.
- [73] R.M. Smith, A.E. Martell, *Critical Stability Constants*, Springer US, Boston, MA, 1976. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5506-0>.
- [74] U.M. Patil, R. V. Ghorpade, M.S. Nam, A.C. Nalawade, S. Lee, H. Han, S.C. Jun, PolyHIPE Derived Freestanding 3D Carbon Foam for Cobalt Hydroxide Nanorods Based High Performance Supercapacitor, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep35490>.
- [75] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, D. Payne, *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, Springer Vienna, Vienna, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-211-99311-8>.