

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES

Síntesis y caracterización de películas delgadas de CuS_x a
diferentes temperaturas de recocido



Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta:

Edgar Guadalupe Zamorano Noriega

Universidad de Sonora

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

DEDICATORIA

A mis padres por todo el apoyo que me dieron para llegar a donde estoy; que sin duda es un camino difícil donde sin ustedes difícilmente podría haberlo logrado, gracias por todo.

A mi hijo Oscar que este trabajo sea una inspiración para ti. Recuerda los consejos que te doy y lo que quiero que logres.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad de Sonora por ser mi alma mater por estos años de formación de licenciatura y maestría.

Agradezco al Departamento de investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) por la oportunidad de formar parte del grupo de investigación al cual pertenezco por estos años.

A la **Dra. Mérida Sotelo Lerma** por estos años de apoyo en el desarrollo de esta investigación.

A la **Dra. Susana Álvarez García** del Departamento de Investigación en Física (DIFUS) y Laboratorio de Espectroscopía Láser, por la caracterización mediante espectroscopía Raman.

A la **Dra. Irela Santos Saucedo** por la caracterización mediante la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA).

A la **Dra. Silvia Elena Burruel Ibarra** por la caracterización mediante la Microscopía Electrónica de Barrido y el análisis microelemental.

Al Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM) por la caracterización y estudio estructural mediante la Difracción de Rayos X (DRX).

A los miembros de mi comité: a la **Dra. Mérida Sotelo Lerma**, al **Dr. Raúl Pérez Salas**, a la **Dra. Rocío Sugich Miranda**, a la **Dra. Mónica Alessandra Acosta Elías** y al **Dr. Francisco Javier Ochoa Estrella**; por sus observaciones y consejos para el desarrollo de este proyecto de investigación.

A mis compañeros y equipo de trabajo Lorenzo, Guillermo, Dagoberto, Martín Jeisson, Igor, y Diego; por su apoyo y consejos para sacar adelante este trabajo.

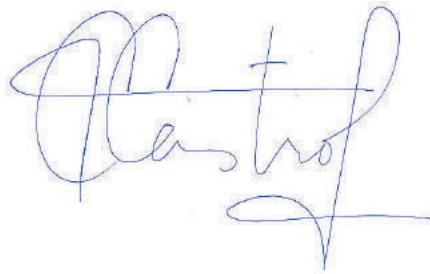
Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca que me fue otorgada.

Al CONACyT por el financiamiento económico otorgado mediante los proyectos Laboratorio Nacional LIFyCS No. 315801 e Infraestructura No.316507.

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

VOTOS APROBATORIOS

Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de maestría de Edgar Guadalupe Zamorano Noriega han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



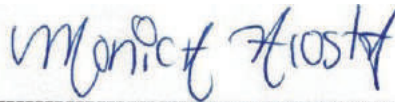
Dra. Mérida Sotelo Lerma
Presidenta



Dra. Rocío Sugich Miranda
Secretaria



Dr. Raúl Pérez Salas
Sinodal



Dra. Mónica Alessandra Acosta Elías
Sinodal

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	ii
VOTOS APROBATORIOS	v
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABLAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
RESUMEN	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	3
3. ASPECTOS TEÓRICOS	4
3.1 Semiconductores en película delgada	4
3.1.1 La teoría de bandas	6
3.1.2 Propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de semiconductores en película delgada y los efectos ocasionados por tratamientos térmicos	11
3.2 El sulfuro de cobre en película delgada	12
3.2.1 Inicios de su investigación	13
3.2.2 Importancia del sulfuro de cobre en el ambiente científico y tecnológico . 14	
3.2.3 Los métodos de síntesis y la elección del método	15
3.3 Técnicas de caracterización	18
3.3.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	18
3.3.2 Espectroscopía Raman	20
3.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)	23
3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	26
3.3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico (DSC-TGA)	28
3.3.6 Resistividad en función de la temperatura	32
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
4.1 Materiales	41

4.2 METODOLOGÍA	41
4.2.1 Síntesis de sulfuro de cobre por deposición en baño químico (DBQ)	41
4.2.2 Tratamientos térmicos	44
4.2.3 Caracterización de las propiedades ópticas y morfológicas-estructurales	45
4.2.3.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	45
4.2.3.2 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA)	45
4.2.3.3 Espectroscopía Raman	48
4.2.4 Caracterización de las propiedades eléctricas	48
4.2.4.1 Determinación de la resistividad	48
4.2.4.2 Obtención de las curvas corriente contra voltaje (I-V)	49
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
5.1 Características estructurales y morfológicas	51
5.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico (DSC-TGA)	51
5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)	53
5.1.3 Espectroscopía Raman	56
5.1.4 Características morfológicas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	58
5.2 Propiedades ópticas	60
5.2.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	60
5.3 Propiedades eléctricas	68
5.3.1 Corriente contra Voltaje (I-V)	68
5.3.2 Resistividad a diferentes temperaturas	69
5.4 Determinación del mecanismo de reacción	76
6. CONCLUSIONES	86
7. PERSPECTIVAS	87
8. REFERENCIAS	88
9. ANEXOS	97
Participaciones académicas	97
Análisis estadístico de dispersión	97

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para la molécula de H_2 . La letra sigma σ y la letra sigma asterisco σ^* representan los orbitales moleculares de enlace y de antienlace respectivamente formados por la unión de los orbitales atómicos 1s de cada átomo de hidrógeno..... 8
- Figura 2. Diagrama de bandas donde se muestra la banda de valencia (BV) la cual representa la banda de mayor energía que contiene electrones y la banda de conducción (BC) la cual es la banda siguiente de mayor energía con ausencia de electrones. Además, se muestra el E_g el cual es la separación energética de las bandas conocida como ancho de banda prohibida. 9
- Figura 3. Métodos para la síntesis de películas delgadas clasificados en métodos físicos y métodos químicos. Los * indican abreviaturas en inglés por su uso común [42]. 16
- Figura 4. Fenómeno de dispersión donde un fotón con energía inicial E_{f0} excita una molécula hasta un estado excitado; en (a) se produce una dispersión del fotón con una energía E_{fd} el cual es mayor que el valor del fotón inicial E_{f0} , lo que produce una dispersión Raman de tipo Anti-Stokes; en (b) la energía del fotón incidente es igual a la energía del fotón dispersado, lo que produce una dispersión Rayleigh, en (c) la energía del fotón dispersado es menor que la energía del fotón incidente, produciendo una dispersión Raman Stokes. 22
- Figura 5. Representación de Bragg del fenómeno de difracción donde se produce un reforzamiento del haz de incidente. θ representa el ángulo que se produce por reflexión especular en la superficie del cristal, 2θ es el ángulo que se produce por la difracción en el material, d es la distancia interplanar. A, B, C y D son los vértices de triángulos rectángulos que forma un ángulo α con un plano adyacente..... 24
- Figura 6. Redes cristalinas de Bravais. Son los 14 arreglos estructurales que un cristalina puede tomar [60]. 25
- Figura 7. Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido [62]. 27

Figura 8. Representación de DSC por flujo de calor, donde 1 es disco, 2 horno, 3 tapa, 4 termopar diferencial, 5 programador y controlador, S crisol con muestra, R crisol con referencia, Φ_{FS} es la razón de cambio del flujo de calor del horno al crisol con la muestra, Φ_{FR} es la razón de cambio del flujo del calor del horno al crisol con la referencia, Φ_m tasa de la medición del flujo de calor, K factor de calibración [65].	30
Figura 9. Representación esquemática de una curva de DSC o termograma, donde se tiene la razón de cambio del flujo de calor medido en el eje de las ordenadas y el valor del tiempo y temperatura en el eje de las abscisas [65].	31
Figura 10. Representación del E_g eléctrico de un material semiconductor mediante el modelo de bandas de energía. Se toma el punto de menor energía de la banda de conducción y el punto mayor energía de la banda de valencia	37
Figura 11. Representación esquemática del modelo de medición para la resistividad de materiales semiconductores utilizando cuatro sondas numeradas del 1 al 4 y distancias entre sondas mostradas como S_1 , S_2 y S_3 [73].	38
Figura 12. Representación esquemática del circuito experimental para la medición de la resistividad [73].	39
Figura 13. Esquema del procedimiento experimental para la síntesis de películas delgadas de CuS_x . (a) vaso reactor con reactivos, (b) termobañõ con vaso reactor y sustrato de vidrio, (c) película de CuS_x obtenida del bañõ	43
Figura 14. Equipo utilizado para la determinación del análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), modelo PerkinElmer DSC 8500	46
Figura 15. Equipo utilizado para la determinación del Análisis Termogravimétrico (TGA), modelo PerkinElmer TGA	47
Figura 16. Representación esquemática de sulfuro de cobre y su arreglo en la medición de Corriente-Voltaje; (a) sustrato de vidrio; (b) óxido de estaño dopado con flúor (FTO); (c) Película delgada de sulfuro de cobre	49

Figura 17. Representación esquemática del procedimiento experimental para la determinación de las propiedades eléctricas, ópticas y morfológicas de películas delgadas desulfuro de cobre con/sin tratamientos térmicos.....	50
Figura 18. Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis termogravimétrico (DSC-TGA) de sulfuro de cobre sin recocido sintetizado por Deposición en Baño Químico (DBQ).....	52
Figura 19. Difractograma de películas delgadas de sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (S/T), 80°C por 30 minutos, 140°C por 30 minutos, y 200°C por 30 minutos. Intensidad dada en unidades arbitrarias.	54
Figura 20. Espectro Raman de películas delgadas de sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (S/T), 140°C por 30 minutos, 200°C por 30 minutos, y sustrato de vidrio. Intensidad dada en unidades arbitrarias.	57
Figura 21. Imágenes obtenidas por SEM de (a) películas delgadas de sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (S/T), (b) con tratamiento térmico de 80°C/30 min, (C) con tratamiento térmico de 140°C/30 min, y (d) con tratamiento térmico de 200°C/30 min.	58
Figura 22. Efectos en el cambio de color en las películas de sulfuro de cobre en (a) sin recocido y en (b) con recocido.....	60
Figura 23. Valores de transmitancia en el espectro Ultravioleta-Visible de sulfuro de cobre a una temperatura de 80°C de recocido, S/T es la película control sin recocido.	61
Figura 24. Valores de transmitancia en el espectro Ultravioleta-Visible de sulfuro de cobre a una temperatura de 140°C de recocido, S/T es la película control sin recocido.....	62
Figura 25. Valores de transmitancia en el espectro Ultravioleta-Visible de sulfuro de cobre a una temperatura de 200°C de recocido, S/T es la película control sin recocido.....	63

Figura 26. Valores de ancho de banda prohibida para el sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (S/T), y para los diferentes valores de temperatura a tiempos de 30 minutos.....	66
Figura 27. Medición de corriente contra voltaje (I-V) de películas delgadas de CuSx con diferentes temperaturas de tratamiento térmico	68
Figura 28. Variación de la resistividad contra tiempo de tratamiento térmico en películas delgadas de sulfuro de cobre a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, en atmosfera de aire.....	71
Figura 29. Análisis del cambio de la resistividad en función de la temperatura en el rango de los 313 K a los 403 K en intervalos de medición de 10 K.....	73
Figura 30. Análisis del logaritmo natural de la resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) en función del inverso de la temperatura (en Kelvin) para la obtención del band gap eléctrico del sulfuro de cobre a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.	75
Figura 31. Moléculas de agua interactuando con iones cobre en color anaranjado y iones sulfato en color azul mediante interacciones electrostáticas. Las cargas parciales en los átomos de oxígeno y de hidrógeno del agua se presentan mediante la letra griega delta.....	77
Figura 32. Formación de complejo de cobre con amoníaco, estructura plana.	78
Figura 33. Representación de la superficie del vidrio con la presencia de electrones no compartidos que generan cargas negativas y grupos hidroxilo producto del rompimiento de enlaces de silicio.....	82
Figura 34. Capas producidas en un sustrato de vidrio cuando se produce la precipitación ion por ion (primera capa) y la precipitación cluster por cluster (segunda capa).	84

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Aplicaciones más comunes de las películas delgadas en general según las propiedades del material de construcción [8]	5
Tabla 2. Descripción general de las características de los semiconductores según su clasificación como tipo-n y de tipo-p.....	10
Tabla 3. Temperaturas y tiempos de recocido en placa de calentamiento Thermo Scientific.....	44
Tabla 4. Fenómenos estructurales del sulfuro de cobre obtenidos con el análisis calorimétrico, apoyado con información en la literatura.	52
Tabla 5. Características cristalinas de las películas delgadas de sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (S/T), y con tratamientos térmicos de 80°C/30min, 140°C/30min, y 200°C/30min.....	55
Tabla 6. Porcentajes atómicos de cobre y azufre en películas delgadas de sulfuro de cobre a diferentes tratamientos térmicos. Análisis microelemental por EDS ...	59
Tabla 7. Valores promedio de los coeficientes de absorción para el sulfuro de cobre a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico.	64
Tabla 8. Valor de ancho de banda prohibida óptico según la fase de sulfuro de cobre presente [14][38][110][111][112][113].....	65
Tabla 9. Valores de ancho de banda prohibida de sulfuro de cobre con tratamientos térmicos de 80°C a los 200°C a un tiempo de 30 minutos. Uso del método de Tauc.	67
Tabla 10. Valores de resistividad y de conductividad obtenidos mediante el equipo de las cuatro sondas SES instruments modelo DFP-03.....	70
Tabla 11. Valores de ancho de banda prohibida eléctrico para el sulfuro a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico (método eléctrico).	74

LISTA DE ABREVIATURAS

T	Tesla
α	Coefficiente de absorción
R	Resistencia eléctrica
Ω	Ohm, unidad de medida de la resistencia eléctrica
ρ	Resistividad eléctrica
TGA	Análisis Termogravimétrico (siglas en inglés)
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (siglas en inglés)
DRX	Difracción de Rayos X
TEA	Trietanolamina
E_g	Ancho de banda prohibida o band gap en inglés
FTO	Oxido de estaño dopado con flúor (siglas en inglés)
mA	Milésima parte de la unidad de corriente eléctrica Ampere (A)
mW	Milésima parte de Watt, unidad de medida de la potencia en el SI
TOM	Teoría del orbital molecular
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción

RESUMEN

La presente investigación plantea el estudio del sulfuro de cobre como un material semiconductor de interés científico-tecnológico, enfocado en evaluar los cambios que presenta el material al ser tratado a diferentes temperaturas de recocido. El sulfuro de cobre muestra ser una alternativa para satisfacer las necesidades de la población; las que destacan son la aplicación en celdas solares y la aplicación en dispositivos optoelectrónicos. La metodología usada consiste en la síntesis del material en forma de película delgada utilizando el método de deposición en baño químico (DBQ), seguido por recocido a diferentes temperaturas, finalmente caracterizando el material utilizando técnicas de caracterización que permitan obtener información de los cambios de su estructura para poder entender como estos intervienen en las propiedades ópticas y eléctricas del material. El material al ser obtenido por DBQ su estructura en el análisis de difracción por rayos x (DRX) mostró ser un material amorfo, y al aplicarle recocido su estructura cambió a un ordenamiento hexagonal con presencia de fases de covelita CuS y de digenita Cu_9S_5 . El comportamiento eléctrico cambió de ser altamente resistivo, en su estructura amorfa, a ser conductor para su estructura cristalina; además, los resultados ópticos mostraron que su ancho de banda prohibida es relativamente pequeño de 1.47 eV. Con la información obtenida a lo largo de este proyecto de investigación se demuestra que el sulfuro de cobre en película delgada es un material con un alto potencial en aplicaciones futuras, por lo que un seguimiento en su estudio es de vital importancia para aprovechar las propiedades que presenta.

ABSTRACT

The present research proposes the study of copper sulfide as a semiconductor material of scientific-technological interest, focused on evaluating the changes that the material presents when it is treated at different annealing temperatures. Copper sulphide shows to be an alternative to satisfy the needs of the population; those that stand out are the application in solar cells and the application in optoelectronic devices. The methodology used consists of the synthesis of the material in the form of a thin film using the chemical bath deposition method (DBQ acronym in Spanish), followed by annealing at different temperatures, finally characterizing the material using characterization techniques that can obtain information on its changes. structure in order to understand how they intervene in the optical and electrical properties of the material. When the material was obtained by DBQ, its structure in the x-ray diffraction analysis (XRD) showed to be an amorphous material, and when annealing was applied, its structure changed a hexagonal arrangement with the presence of CuS covelite and Cu₉S₅ digenite phases. The electrical behavior changed from being highly resistive, in its amorphous structure, to being conductive for its crystalline structure; furthermore, the optical results showed that band gap is relatively small at 1.47 eV. With the information obtained throughout this research project, it is shown that copper sulfide in thin film is a material with a high potential in future applications, so a follow-up in its study is of vital importance to take advantage of the properties that presents.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los principales problemas en el desarrollo científico y tecnológico es la búsqueda de nuevos materiales que cubran las necesidades de la población; como lo son el desarrollo y mejoramiento de nuevas celdas solares para la captación de la energía solar, el aumento de la velocidad de los microprocesadores, el desarrollo de circuitos integrados microelectrónicos, y demás innovaciones tecnológicas. La búsqueda de estos materiales inició el desarrollo de los semiconductores en película delgada, los cuales tienen la ventaja de utilizar poco material, y son la base de construcción para los dispositivos modernos [1][2][3].

Estos son unos de los motivos del por qué los investigadores siguen con la investigación de los semiconductores en película delgada. Un material en particular es el sulfuro de cobre, que ha sido de interés desde finales de los 50s en los inicios de la construcción de celdas solares para uso espacial [4]. El sulfuro de cobre, a lo largo de los años desde los inicios de su investigación hasta la actualidad, muestra ser un material prometedor para aplicaciones futuras; como por ejemplo, sensores gas amoníaco, fotocatalisis, y aplicaciones en optoelectrónica[5][6].

Para determinar las características del sulfuro de cobre, es decir para su caracterización, se utilizan herramientas de análisis que permiten obtener los detalles en su estructura-morfología; como es el uso de la Difracción de Rayos X (DRX) que, si se complementa con otras técnicas como la espectroscopía Raman, la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), y la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) la información obtenida de los detalles estructurales-morfológicos son más completos. En el caso de las características de sus propiedades eléctricas las técnicas que se pueden utilizar son: la determinación de la resistividad que permite monitorear como cambia la resistencia de la corriente eléctrica al ir realizando diferentes tratamientos al material de estudio, y la determinación de corriente contra voltaje (I-V) que permite determinar el comportamiento de un material semiconductor tipo n o tipo p en un campo eléctrico aplicado. Para el caso de las propiedades ópticas se utiliza la espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) que

permite obtener los parámetros de coeficientes de absorción, transmitancia, reflectancia, y band gap óptico. Estos métodos son los que se utilizan en este trabajo de investigación para obtener las propiedades de este material que lo convierten en un semiconductor importante para su estudio en el ambiente científico.

El método de investigación empleado en este trabajo consiste en la síntesis de las películas delgadas de sulfuro de cobre por el método de Deposición por Baño Químico (DBQ) de una manera estandarizada siguiendo el trabajo publicado por C. German et al.[7], la determinación del mecanismo de reacción para la síntesis de las películas y la realización de las técnicas de caracterización, antes y después de los tratamientos térmicos, mencionadas en el párrafo anterior.

Los resultados obtenidos muestran que el sulfuro de cobre es un material tipo p. Al tratarse térmicamente cambia la estructura de amorfo a una estructura de nanocristales de covelita CuS y digenita Cu_9S_5 , mostrando una estructura hexagonal, con parámetros de celda en caso de la covelita de: $a= 3.79136 \text{ \AA}$, $b= 3.79136 \text{ \AA}$, $c= 16.45777 \text{ \AA}$; e índices de Miller (1 0 2), (1 0 3), (0 0 6), (1 1 0); y para la digenita: $a= 3.91791 \text{ \AA}$, $b= 3.91791 \text{ \AA}$, $c= 47.72537 \text{ \AA}$; e índices de Miller (0 0 15), (1 0 7), (1 0 10), (1 1 0) [5][6]. Las propiedades ópticas muestran un coeficiente de absorción arriba de los $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ para la mayoría de las muestras, y un band gap óptico de $\sim 1.47 \text{ eV}$. A pesar de las limitaciones por el tiempo y por la situación mundial que se enfrenta, se pudieron obtener suficientes resultados para demostrar que los cambios en los parámetros observados demuestran que los tratamientos térmicos influyen en la morfología y estructura del material, lo que provoca que las propiedades ópticas y eléctricas cambien. Estos resultados pueden sugerir que este material es un buen candidato para una futura aplicación en optoelectrónica.

2. OBJETIVOS

General

Sintetizar y caracterizar películas delgadas de CuSx a diferentes temperaturas de recocido

Particulares

1. Sintetizar películas de sulfuro de cobre por Deposición en Baño Químico (DBQ).
2. Proponer un posible mecanismo de síntesis para la formación de las películas de sulfuro de cobre
3. Aplicar recocido a las películas obtenidas por DBQ
4. Obtener información estructural mediante el uso de la Difracción de Rayos X (DRX), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), y por espectroscopía Raman.
5. Obtener las propiedades ópticas de las películas delgadas de sulfuro de cobre mediante Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV-Vis).
6. Obtener las propiedades eléctricas de las películas delgadas de sulfuro de cobre mediante el análisis de la resistividad y corriente contra voltaje I-V.

3. ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 Semiconductores en película delgada

Los semiconductores, en particular los que se presentan en forma de película delgada, son la base de construcción de los dispositivos electrónicos modernos, los cuales para su fabricación se busca la forma de cómo obtenerlos de tal manera que sean accesibles para la población en general mediante técnicas de fabricación con poco gasto energético y que utilicen materias primas de bajo costo. Cada vez, la demanda de equipos de cómputo como los microprocesadores o dispositivos microelectrónicos en estado sólido es mayor; toda la industria de dichos dispositivos es completamente dependiente de la fabricación de películas delgadas en estado sólido[1][2]. La elección del método para la fabricación de los semiconductores en película delgada toma los criterios de las aplicaciones y de las propiedades del material. Las aplicaciones son variadas; como ejemplo se mencionan en la tabla 1 las aplicaciones más típicas de las películas delgadas en general según las propiedades del material.

Tabla 1. Aplicaciones más comunes de las películas delgadas en general según las propiedades del material de construcción [8]

PROPIEDAD DE LA PELÍCULA DELGADA	APLICACIÓN
Óptica	Revestimiento reflectivo/antireflectivo Filtros para interferencia Decoración (color, lustre) Discos de memoria (CDs) Guías de onda
Eléctrica	Aislantes Conducción Dispositivos semiconductores Controladores piezoeléctricos
Magnética	Discos de memoria
Química	Barreras de difusión o aleación Barreras contra oxidación o corrosión Sensores Gas/líquido
Mecánica	Recubrimientos tribológicos (resistencia al desgaste) Dureza Adhesión Micromecánica
Térmica	Capas de barrera Disipadores de calor

La información de la tabla 1 da una idea del campo tan amplio que abarca la tecnología de las películas delgadas y por lo tanto de la importancia que mantiene el estudio de estos materiales para el desarrollo científico tecnológico. Toda tecnología va encaminada a satisfacer las necesidades de la población en general, las cuales pueden ser la necesidad de dispositivos de almacenamiento de energía más eficientes (baterías), celdas solares con mayor eficiencia, dispositivos con mayor procesamiento de datos (en el caso de microprocesadores), etc.

Las películas delgadas se pueden clasificar en cuatro tipos: óxidos térmicos, capas dieléctricas, películas policristalinas, y películas metálicas [9]. Donde el grado de espesor se obtiene con el tipo de técnica de deposición en el sustrato (vidrio, cuarzo, plástico, etc.). Según el espesor se le llama película delgada o gruesa. De manera general valores de $\leq 1 \mu\text{m}$ se les considera películas delgadas, pero ese valor disminuye a medida que la tecnología avanza [2]. Para entender el comportamiento de los sólidos semiconductores, y por lo tanto de las películas delgadas semiconductoras en estado sólido, se recurre a la teoría de bandas; donde se clasifican los materiales como aislantes, semiconductores, y conductores; teoría que se basa a su vez en la teoría del orbital molecular.

3.1.1 La teoría de bandas

La teoría de bandas está estrechamente relacionada con la teoría del orbital molecular (TOM). La TOM explica la posibilidad de la combinación de orbitales atómicos para la formación de nuevos orbitales moleculares; fenómeno que explica el comportamiento de la combinación de especies atómicas que no se pudieron explicar con la anterior teoría de Lewis [10]. En la TOM las propiedades de la simetría, así como las energías relativas de los orbitales atómicos determinan cómo se lleva a cabo dicha combinación.

Para la combinación lineal de orbitales se utiliza la ecuación de Schrödinger la cual es utilizada tanto para electrones en moléculas como para orbitales atómicos; utilizando las sumas y diferencias de las funciones de onda atómicas se llega a tres

condiciones esenciales necesarias para la combinación de orbitales atómicos: la primera condición explica que la simetría de los orbitales debe ser tal que las regiones con el mismo signo de la función de onda ψ se superpongan. La segunda condición explica que las energías de los orbitales atómicos deben ser similares. Y la tercera condición explica que la distancia entre los átomos debe ser lo suficientemente corta para proporcionar una buena superposición de orbitales, pero no tan corta como para que interfieran las fuerzas repulsivas de otros electrones o los núcleos [11].

Con la combinación de los orbitales atómicos se obtiene una molécula con una energía menor en comparación con el total de la energía de los átomos individuales. Un ejemplo que demuestre la TOM es la molécula de hidrógeno H_2 ; en este caso se cuenta con dos orbitales $1s$ que conducen a la formación de dos orbitales moleculares: un orbital molecular de enlace y un orbital molecular de antienlace. La energía de los orbitales moleculares de enlace que se pueden formar es menor que los orbitales atómicos iniciales y por lo tanto presentan una mayor estabilidad. Por el contrario, los orbitales de antienlace que se pueden formar presentan una mayor energía que los orbitales atómicos iniciales, por lo tanto, presentan una menor estabilidad. La explicación anterior se puede entender en que los orbitales moleculares de enlace producen enlaces covalentes estables y que los de antienlace producen enlaces inestables. Una manera de representar a la TOM es mediante un diagrama de niveles de energía del orbital molecular, en la figura 1 se muestra este diagrama para la molécula de hidrógeno, donde σ y σ^* representan al orbital molecular de enlace y de antienlace respectivamente. Para átomos con mayor cantidad de electrones y por lo tanto con una cantidad mayor de orbitales atómicos, la cantidad de los orbitales moleculares formados es mayor, por lo que el acomodo de los niveles de energía produce lo que se conoce como bandas de energía.

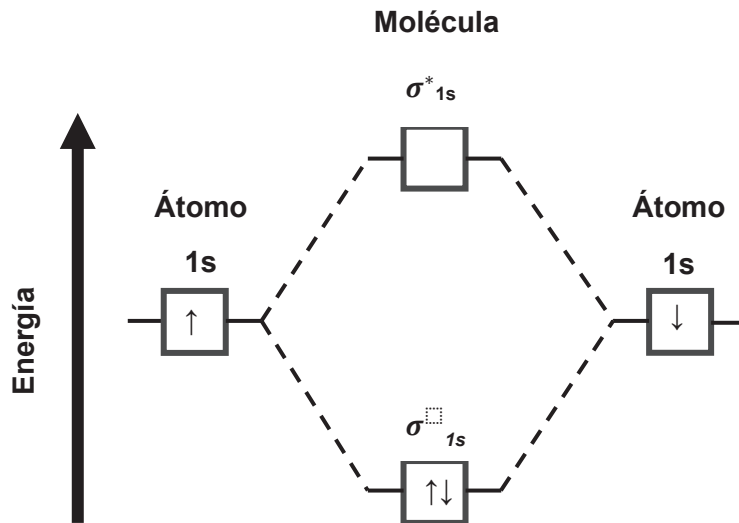


Figura 1. Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para la molécula de H_2 . La letra sigma σ y la letra sigma asterisco σ^* representan los orbitales moleculares de enlace y de antienlace respectivamente formados por la unión de los orbitales atómicos 1s de cada átomo de hidrógeno.

En la teoría de bandas cuando intervienen una gran cantidad de átomos en la combinación de orbitales atómicos, se agrupan orbitales con energías similares formando lo que se conoce como bandas de energía; dichos niveles contienen los electrones de los átomos. La banda de más alta energía que contiene electrones es llamada banda de valencia (BV), la banda que le sigue en mayor energía es llamada banda de conducción (BC) la cual no cuenta con electrones. En la figura 2 se muestra la representación esquemática de la teoría de bandas [12].

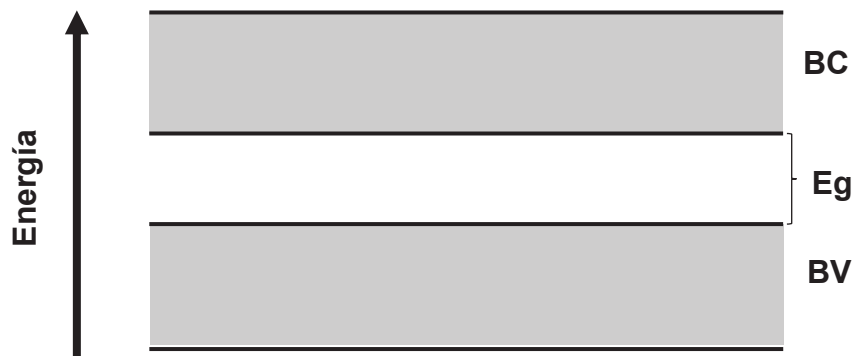


Figura 2. Diagrama de bandas donde se muestra la banda de valencia (BV) la cual representa la banda de mayor energía que contiene electrones y la banda de conducción (BC) la cual es la banda siguiente de mayor energía con ausencia de electrones. Además, se muestra el E_g el cual es la separación energética de las bandas conocida como ancho de banda prohibida.

Para que un electrón pueda pasar de la banda de valencia a la banda de conducción tiene que vencer una brecha o separación energética llamada ancho de banda prohibida o E_g . Cuando el E_g de un material es lo suficientemente pequeño el material conducirá la electricidad; cuando es muy amplio el material se comportará como un aislante de la electricidad. En el caso en que el ancho de banda prohibida no sea ni muy grande ni muy pequeño, el material se comportará como un semiconductor [13]. La tabla 2 muestra una descripción general de los tipos de semiconductores según su clasificación como p y n. La clasificación de la tabla es para materiales extrínsecos es decir con dopaje, sin embargo, ese comportamiento también se presenta en materiales puros conocidos como intrínsecos.

Tabla 2. Descripción general de las características de los semiconductores según su clasificación como tipo-n y de tipo-p.

	TIPO DE SEMICONDUCTOR	
	Tipo-n	Tipo-p
CARACTERISTICAS	<ul style="list-style-type: none"> • Generalmente con dopaje de elementos pertenecientes al grupo 15 de la tabla periódica. • Los electrones son los portadores mayoritarios. • Los huecos son los portadores minoritarios. • La densidad de electrones es mucho mayor que la densidad de huecos $n_e^- \gg n_h$. • El nivel de la energía de Fermi está cerca de la banda de conducción y lejos de la banda de valencia. 	<ul style="list-style-type: none"> • Generalmente con dopaje de elementos pertenecientes al grupo 13 de la tabla periódica. • Los huecos son los portadores mayoritarios. • Los electrones son los portadores minoritarios. • La densidad de huecos es mucho mayor que la densidad de electrones $n_h \gg n_e^-$. • El nivel de la energía de Fermi está cerca de la banda de valencia y lejos de la banda de conducción.

3.1.2 Propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de semiconductores en película delgada y los efectos ocasionados por tratamientos térmicos

La teoría de bandas permite entender el comportamiento de los semiconductores cuando son estimulados por la luz, determinando el comportamiento de sus propiedades ópticas; y cuando son estimulados por un campo eléctrico determinando el comportamiento de las propiedades eléctricas. El comportamiento óptico de un material semiconductor se puede ver afectado por tratamientos térmicos en el material, ocasionando desplazamientos de las longitudes de onda en las bandas de absorción en la región del espectro visible atribuidos a efectos del tamaño cuántico [14][15]. Este efecto altera los valores en el ancho de banda prohibida. Se observa en materiales semiconductores con regiones cristalinas, afectando a la vez las propiedades físicas, químicas y ópticas del material [16]. El efecto del tamaño cuántico es un fenómeno físico que relaciona el tamaño de las regiones cristalinas del material semiconductor y la interacción con la luz; cuantizando los portadores de carga, así como los espectros de energía de excitón [17]. El análisis del efecto del tamaño cuántico es un tema que no forma parte de los objetivos de este trabajo de investigación, aunque tiene relevancia en el comportamiento del material ante la interacción de la luz y repercute en las propiedades eléctricas, es un tema que se dejará para investigaciones posteriores.

Los efectos del tratamiento térmico son notables en cambios en el ancho de banda prohibida atribuido a la reducción de los defectos estructurales en la red de la película, así como en un incremento del tamaño de grano [18]. Además, causa un ensanchamiento en la banda de absorción, desplazamientos de los picos de absorción hacia longitudes de onda más largas en la región del visible. En el ancho de banda prohibida, el tratamiento térmico tiende a disminuir el valor [19]. En la morfología, el tratamiento térmico provoca cambios en el tamaño de grano, aumentando la cantidad de regiones cristalinas [20][21][22].

3.2 El sulfuro de cobre en película delgada

Ya vimos en el tema anterior sobre los semiconductores en película delgada. La importancia radica en que son la base de construcción de los dispositivos electrónicos modernos y por lo tanto de la tecnología actual; por lo que entender su funcionamiento desde la perspectiva de la teoría de bandas, así como de su estructura, son la base para comprender su comportamiento y sus aplicaciones futuras. El sulfuro de cobre en película delgada presenta cinco fases estables a temperatura ambiente las cuales cuentan con una relación estequiométrica de cobre y azufre; esas fases son: calcocita Cu_2S , djurleita $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$, digenita $\text{Cu}_{1.85}\text{S}$, anilita $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ y covelita CuS [23][24][25]. Las diferencias que presentan la una de la otra son principalmente en la composición estequiométrica y en su estructura cristalina, pudiendo presentar estructuras, entre las posibles, de tipo hexagonal y ortorrómbica. Las diferencias estructurales y de composición impactan en el comportamiento óptico y eléctrico del sulfuro de cobre; en el caso de la calcocita se pueden presentar tres formas en la celda unitaria: monoclinica, hexagonal y cubica; las cuales son conocidas como las faces α -calcocita, β -calcocita y γ -calcocita respectivamente; estas formas pueden cambiar la una de la otra por tratamientos térmicos aplicados en el material. En el caso de las propiedades ópticas y eléctricas, la digenita es menos resistiva ($\sim 346 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$) y con un ancho de banda prohibida menor ($\sim 1.6 \text{ eV}$) que la calcocita, ya que esta presenta una resistencia de $\sim 5.72 \times 10^5 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ y ancho de banda prohibida de $\sim 1.87 \text{ eV}$ [26].

El sulfuro de cobre es un material semiconductor que exhibe un comportamiento tipo-p en mediciones eléctricas de Efecto Hall donde se miden tipo de portador, movilidad, resistividad, entre otros parámetros [27]. En mediciones de corriente contra voltaje el sulfuro de cobre con presencia de la fase calcocita puede mostrar una curva con comportamiento de tipo diodo [28]. Este material presenta transmitancias en el rango de los 350-1100 nm, misma que puede variar con la aplicación de tratamientos térmicos. Este tipo de características del sulfuro de cobre iniciaron su investigación en el pasado, dando resultados prometedores que continúan generando interés en las investigaciones científicas actuales.

3.2.1 Inicios de su investigación

El inicio de la investigación del sulfuro de cobre fue en la década de los 50's con el inicio de la carrera espacial; se buscaba la manera de obtener energía de la luz solar, principalmente para satélites espaciales. En 1962 la compañía RCA construyó una celda solar donde utilizó películas de Cu_xS (x es la proporción de Cu en el compuesto) como contactos, obteniendo una eficiencia mayor al 5% [29]. En 1965 la corporación Clevite en Ohio Estados Unidos inició con la construcción de grandes áreas celdas solares en película delgada de $\text{Cu}_x\text{S-CdS}$ como producción piloto, obteniendo una eficiencia de 5-7%; utilizaron el método chemi-plating por su nombre en inglés, el cual consistía en sumergir una película de CdS en una solución de CuCl por cinco segundos, enjuagado, secado y un tratamiento térmico a 250°C por dos minutos [4][30]. En 1966 R. R. Chamberlin y J. S. Skarman fabricaron celdas fotovoltaicas de películas de $\text{Cu}_x\text{S-CdS}$ mediante la técnica de pulverizado químico, obteniendo una eficiencia de 4%[31]. En 1972 las empresas que obtuvieron una eficiencia mayor al 8% fueron: S.A.T., Francia y AEG-Telefunken, Alemania. En 1980 Julio A. Bragagnolo et al. construyeron celdas policristalinas de $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$ obteniendo una eficiencia mayor al 9.15% [32]. Estos inicios marcan la importancia del sulfuro de cobre en la aplicación de captación de energía, lo tomaron como una capa absorbidora o como contacto en la fabricación de las celdas solares. Sin embargo, las aplicaciones que puede tener este material no se quedan solo en celdas solares, ya que diversas investigaciones contemporáneas siguieron que es un material con un futuro científico-tecnológico.

3.2.2 Importancia del sulfuro de cobre en el ambiente científico y tecnológico

Las diferentes investigaciones realizadas al sulfuro de cobre por diversos investigadores en el ambiente científico ayudan a comprender su comportamiento y encaminarlo hacia diversas aplicaciones para satisfacer las necesidades de la población; esta es la importancia que mantiene el sulfuro de cobre en la época actual y del por qué en este trabajo de investigación se decidió investigarlo en vez de otro material. Tenemos el caso de A. M. Al-Dhaflrit et al. quienes en 1991 fabricaron celdas solares de $\text{Cu}_x\text{S-CdS}$ enfocado en el tipo de fase de cobre presente en el compuesto de sulfuro de cobre; obtuvieron fases de calcocita Cu_2S , djurleita $\text{Cu}_{1.9}\text{S}$, y covelita CuS mediante una técnica de tensión de polarización. El estudio de la variación estequiométrica de cobre en el sulfuro de cobre y el efecto que produce dicha variación en el comportamiento de la celda solar de $\text{Cu}_x\text{S-CdS}$ demuestra la importancia que tiene la investigación de este material en las aplicaciones que puede tener al cambiar la fase presente; A. M. Al-Dhaflrit et al. Encontraron que al calentar el material compuesto por $\text{Cu}_x\text{S-CdS}$ se produce una difusión de iones de cobre de la capa de Cu_xS hacia la capa de CdS provocando un intercambio de los iones cadmio por los iones cobre; además encontraron que la fase que se ocupa para una mejor eficiencia de la celda solar es calcocita Cu_2S la cual disminuye en cantidad al calentarse el material.

Investigaciones recientes recalcan la importancia de estudiar y controlar el tipo de fase de sulfuro de cobre presente en la construcción de celdas solares[33][34][35]. Otras posibles aplicaciones del sulfuro de cobre son en la fabricación de fotosensores[36][37], sensor de gas amoníaco[38], como parte de dispositivos fotoelectroquímicos en obtención de hidrógeno [39], formando parte de dispositivos sensores de glucosa [40], aplicaciones biomédicas [41], entre muchas otras posibles aplicaciones.

3.2.3 Los métodos de síntesis y la elección del método

Existen una variedad amplia de métodos de síntesis para obtener películas delgadas de sulfuro de cobre, se pueden agrupar en dos tipos: métodos físicos y métodos químicos. En la figura 3 se presentan los métodos de síntesis más comunes.

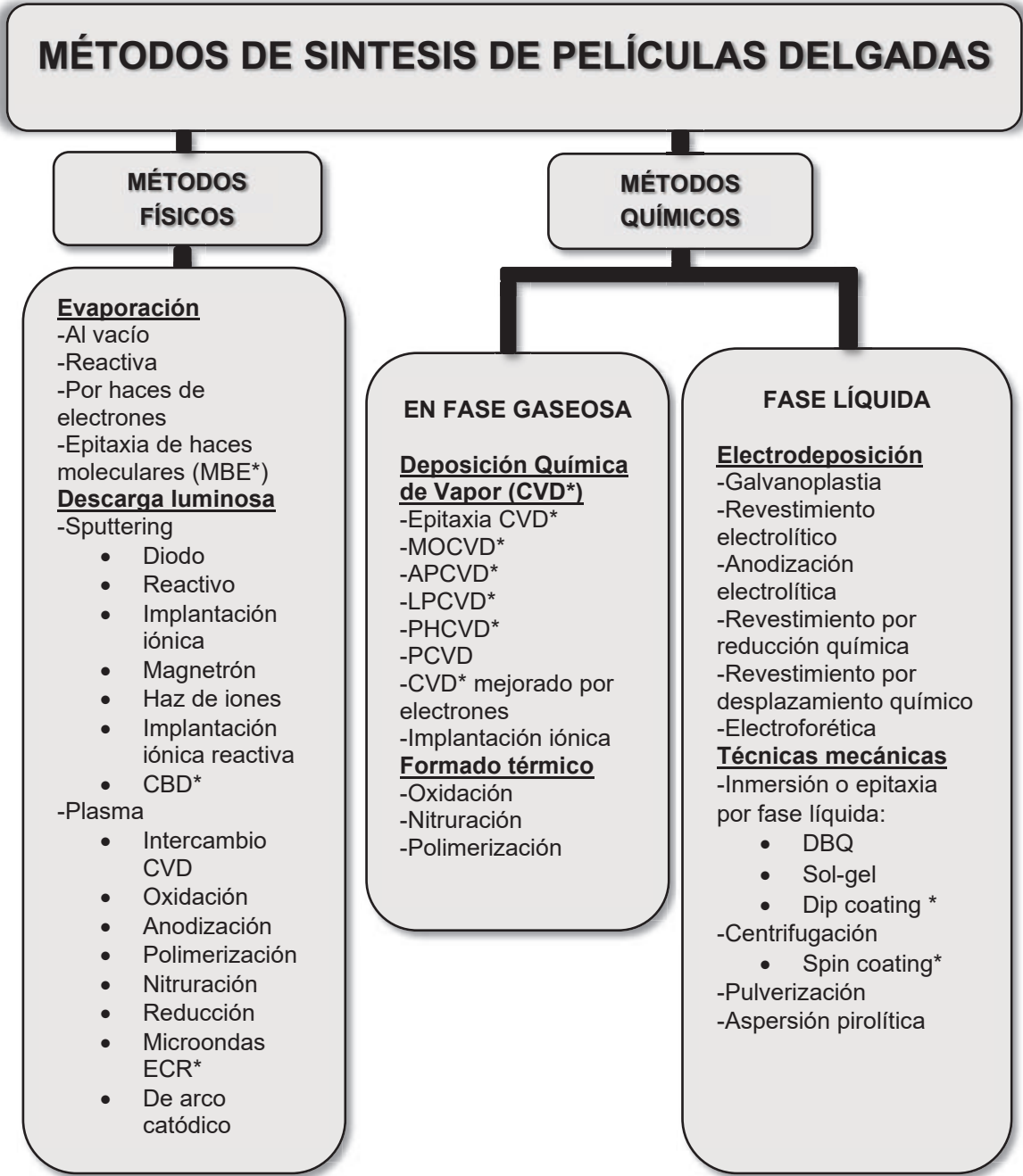


Figura 3. Métodos para la síntesis de películas delgadas clasificados en métodos físicos y métodos químicos. Los * indican abreviaturas en inglés por su uso común

[42].

Por su facilidad de uso, la posibilidad de depositar grandes áreas, la baja demanda energética en la fabricación de la película; los métodos químicos en solución son una alternativa viable para obtener películas delgadas. En especial el método de deposición en baño químico (DBQ) da la posibilidad de obtener películas controlando el espesor, así como la posibilidad de obtener morfologías en nanohojuelas, granos de diferentes tamaños, granos compactos, etc. En la DBQ es posible modular las propiedades del material cambiando concentraciones de reactivos, temperaturas, tiempos de deposición, tipos de sustratos; por las posibilidades y facilidad de en su práctica el DBQ es una herramienta de gran valor en la investigación científica en materiales semiconductores [43][44][45].

La técnica de deposición en baño químico consiste en la síntesis de películas delgadas en un sustrato sólido mediante una reacción que se realiza en solución acuosa. El primer uso se reporta en el año de 1835 en la deposición de plata en sustratos de vidrio para la fabricación de espejos. En 1884 se reportó la síntesis de películas semiconductoras de PbS; el cual se sigue reportando en la actualidad, así como nuevos compuestos con esta técnica. Se utilizaron a lo largo del tiempo varios tipos de sustratos para la deposición de las películas como fue: el vidrio, porcelana, ebonita, hierro, acero y latón. El interés que se mantiene en esta técnica está centrado en que es una técnica en la cual se pueden obtener estructuras cristalinas de tamaños nanométricos y que al variar dicho tamaño la observación en el comportamiento del ancho de banda prohibida es que se puede modular dicho valor. El valor del ancho de banda prohibida es de vital importancia en el estudio de los semiconductores inorgánicos ya que de él dependen los comportamientos ópticos y eléctricos del material [46].

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Considerado el método más simple para determinar la estructura de bandas en un semiconductor, donde se mide el espectro de absorción óptica en el semiconductor. La absorción es medida en absorbancia, representada por la letra A , y se relaciona con la intensidad de la luz incidente mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.3.1)$$

Donde I_0 es la intensidad de la luz incidente e I es la intensidad de la luz transmitida. La relación de la absorbancia con la transmitancia, que es la fracción de la luz incidente la cual es transmitida, se muestra en la siguiente ecuación; donde T es la transmitancia [47]:

$$A = -\log T \quad (3.3.2)$$

Para esta técnica se deben de tomar en cuenta la presencia de diferentes interfases, es decir la reflectancia juega un papel importante al momento del análisis de los datos, ya que brinda una mejor precisión al momento de los cálculos [48][49]. El coeficiente de absorción se toma de la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1-R}{T} \right) \quad (3.3.3)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, R es la reflectancia, T es la transmitancia, y d es la distancia que recorre la luz (espesor de la película).

El valor de T se considera como una pérdida en el valor de la Reflectancia. Sin embargo la ecuación (3.3.3) no toma en cuenta los valores de las reflectancias internas del material; por lo que una fórmula apropiada para obtener los valores del coeficiente de absorción es la siguiente [50]:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2} - (1-R)^2}{2RT^2} \right] \quad (3.3.4)$$

La relación que se obtiene del coeficiente de absorción, el borde de absorción cercano, y el ancho de banda prohibida para una transición directa obedece la siguiente ecuación:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (3.3.5)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_g es el ancho de banda prohibida, A es una constante, y n es el valor que depende de la transición electrónica. El valor que puede tomar n depende de la transición electrónica del material, siendo el valor de $n = \frac{1}{2}$ y de $n = 2$ para una transición directa e indirecta respectivamente. Según investigaciones publicadas del sulfuro de cobre, se determinó que la transición es de tipo directa [39][36][51][52][53]; por lo que la ecuación toma la forma:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3.3.6)$$

Para la determinación del E_g óptico se realiza una extrapolación de la parte lineal de la curva en una gráfica de $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ cuando α es igual a cero. El valor de E_g se obtiene del valor encontrado en la intersección en el eje de las abscisas, en unidades de energía de eV.

3.3.2 Espectroscopía Raman

Esta técnica se basa en el análisis de los modos vibracional moleculares simétricos de grupos no polares; lo que lo diferencia del análisis vibracional IR (infrarrojo) basado en las vibraciones moleculares de grupos simétricos polares, por lo que ambas técnicas son complementarias la una de la otra. Las bandas vibracionales se caracterizan por su frecuencia que indica la energía, la intensidad donde se muestra el carácter polar o la polarizabilidad, y la forma de la banda que muestra el entorno de los enlaces. La frecuencia de las vibraciones moleculares depende de la masa de los átomos, su geometría y lo fuerte de los enlaces químicos, por lo que cada compuesto muestra características únicas semejantes a “una huella dactilar”. El análisis y comparación de la frecuencia de grupos funcionales es usado para determinar la presencia o ausencia de dichos grupos funcionales, así como ayudar a determinar la estructura presente [54].

La espectroscopía Raman usa la interacción de la radiación electromagnética de la luz con la materia, enfocándose solo en el campo eléctrico. Los parámetros importantes son: la longitud de onda λ , la frecuencia ν el cual es el número de ciclos por unidad de tiempo, el número de onda $\bar{\nu}$ el cuál es el número de ondas por unidad de longitud. Para representar la relación de los anteriores parámetros se utiliza la siguiente ecuación:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{\left(\frac{c}{n}\right)} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.3.7)$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío, n es el índice de refracción en el medio. Considerándolo mediante un análisis de la teoría cuántica, la energía es emitida desde una fuente en unidades discretas llamadas fotones, donde se relaciona la frecuencia (ν) y la energía (E_f) del fotón mediante la siguiente expresión:

$$E_f = h\nu \quad (3.3.8)$$

Donde h es la constante de Planck. Los fotones son la energía que las moléculas absorben o emiten produciéndose estados excitados específicos. El efecto Raman es considerado una dispersión de la luz producido por la formación de dipolos inducidos en la molécula debido al campo eléctrico de la luz. Los experimentos típicos de Raman utilizan una luz laser monocromática de excitación, el cual puede usar regiones del espectro electromagnético que van de la región del visible al infrarrojo cercano (785 nm a 1064 nm). Cuando la energía incidente de un fotón es dispersada manteniendo el mismo valor en su magnitud se trata de una dispersión Rayleigh, cuando la energía del fotón dispersado es menor que la energía del fotón incidente se trata de una dispersión Raman Stokes y cuando la energía del fotón dispersado es mayor que la energía del fotón incidente se trata de una dispersión Anti-Stokes, la figura 4 muestra la representación esquemática de estos fenómenos de dispersión, con líneas continuas horizontales se representan los estados energéticos iniciales y con líneas punteadas horizontales se representan los estados energéticos finales del fotón dispersado [55].

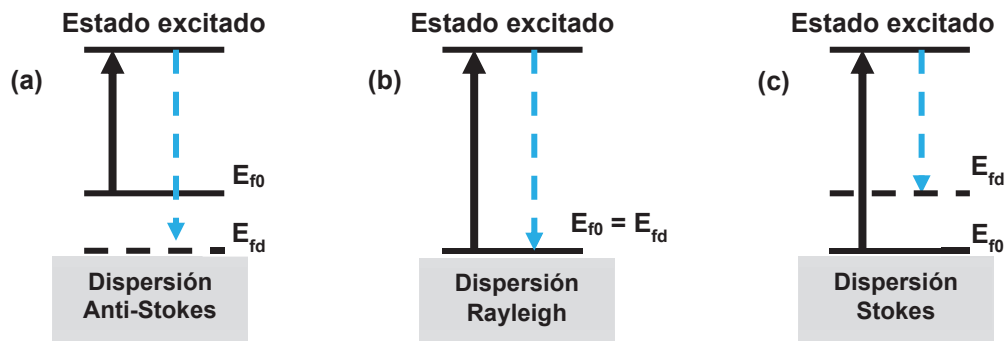


Figura 4. Fenómeno de dispersión donde un fotón con energía inicial E_{f0} excita una molécula hasta un estado excitado; en (a) se produce una dispersión del fotón con una energía E_{fd} el cual es mayor que el valor del fotón inicial E_{f0} , lo que produce una dispersión Raman de tipo Anti-Stokes; en (b) la energía del fotón incidente es igual a la energía del fotón dispersado, lo que produce una dispersión Rayleigh, en (c) la energía del fotón dispersado es menor que la energía del fotón incidente, produciendo una dispersión Raman Stokes.

La dispersión Raman de Stokes y de tipo Anti-Stokes es menos probable que la dispersión Rayleigh. La dispersión de los fotones ocurre por una transición de un estado virtual a un estado excitado de las vibracionales moleculares. Cuando ocurre una dispersión inelástica, la molécula adquiere diferentes energías vibracionales lo que produce una dispersión del fotón con diferente energía y frecuencia [56].

3.3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Técnica utilizada para medir la cristalinidad o estructura cristalina en sólidos, las variables dependientes de la red cristalina, así como ayudar a aclarar el significado físico de los planos y los índices de Miller. Su fundamento se basa en la utilización de un haz de rayos X, el cual por su propiedad de poseer una longitud de onda con el mismo orden de magnitud que las distancias que el espaciado atómico del material, estos rayos se dispersan en todas direcciones.

La mayor parte de la radiación de rayos X dispersada por un átomo en una red cristalina cancela la radiación dispersada de otros átomos, pero la radiación que coincide con ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos es reforzada; este fenómeno es llamado difracción. Para que se lleve a cabo el fenómeno de la difracción (o reforzamiento del haz) se debe satisfacer la ley de Bragg, la cual se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.3.9)$$

Donde θ es la mitad del valor del ángulo entre el haz difractado y la dirección del haz incidente, λ es la longitud de onda de los rayos X y d es el espacio interplanar entre los planos que ocasionan el reforzamiento del haz. La figura 5 muestra el fenómeno de la difracción y el cumplimiento de la ley de Bragg mediante una representación esquemática. Las líneas horizontales de la figura 5 representan los planos de una estructura cristalina, cada plano cuenta con puntos de red donde se coloca a un átomo (puede ser un grupo de más de un átomo) en cada punto, lo que da origen a la base de la red; la suma de la red con la base da origen a la representación de la estructura cristalina en la figura [57][58].

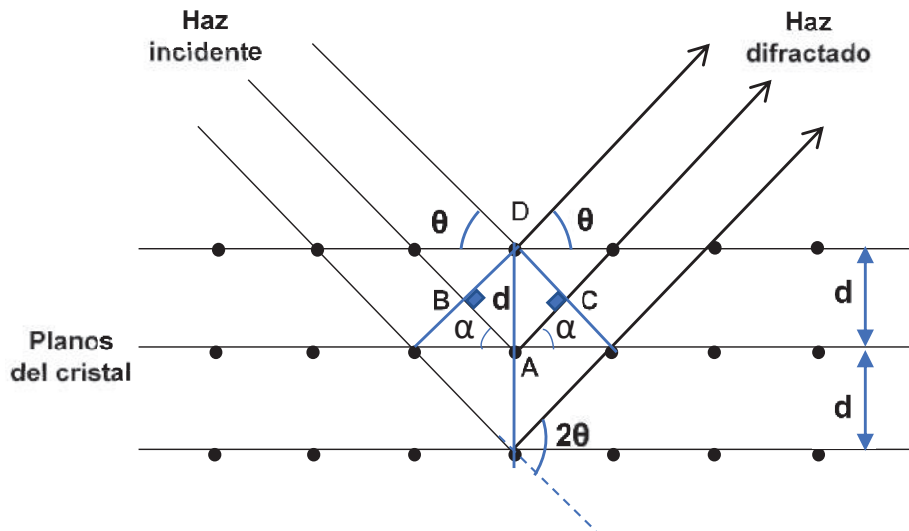


Figura 5. Representación de Bragg del fenómeno de difracción donde se produce un reforzamiento del haz de incidente. θ representa el ángulo que se produce por reflexión especular en la superficie del cristal, 2θ es el ángulo que se produce por la difracción en el material, d es la distancia interplanar. A, B, C y D son los vértices de triángulos rectángulos que forma un ángulo α con un plano adyacente.

La determinación de los planos en una estructura cristalina se realiza mediante el análisis de los índices de Miller conocido como sistema (hkl) . Cada tipo de estructura cristalina, de las 14 estructuras que conforman las redes de Bravais figura 6, cuentan con un número particular de planos en el sistema (hkl) que pueden ser observados en el análisis de la Difracción de Rayos X (DRX). Un difractograma típico muestra el valor de la intensidad en unidades arbitrarias (u.a) contra el valor de 2θ , cada pico producido representa un plano partículas que es de interés para la identificación del tipo de estructura cristalina presente, por lo tanto, representan patrones de difracción. Otros parámetros importantes son los parámetros de red los cuales son las longitudes o dimensiones axiales de una celda unitaria (una celda unitaria es la subdivisión más pequeña de una red cristalina que mantiene las características de la red) las cuales se representan con las letras a , b y c ; y ángulos

interaxiales que son los ángulos que se forman entre las longitudes axiales, también se les conoce como ángulos interaxiales, y se indican con las letras α , β y γ [59].

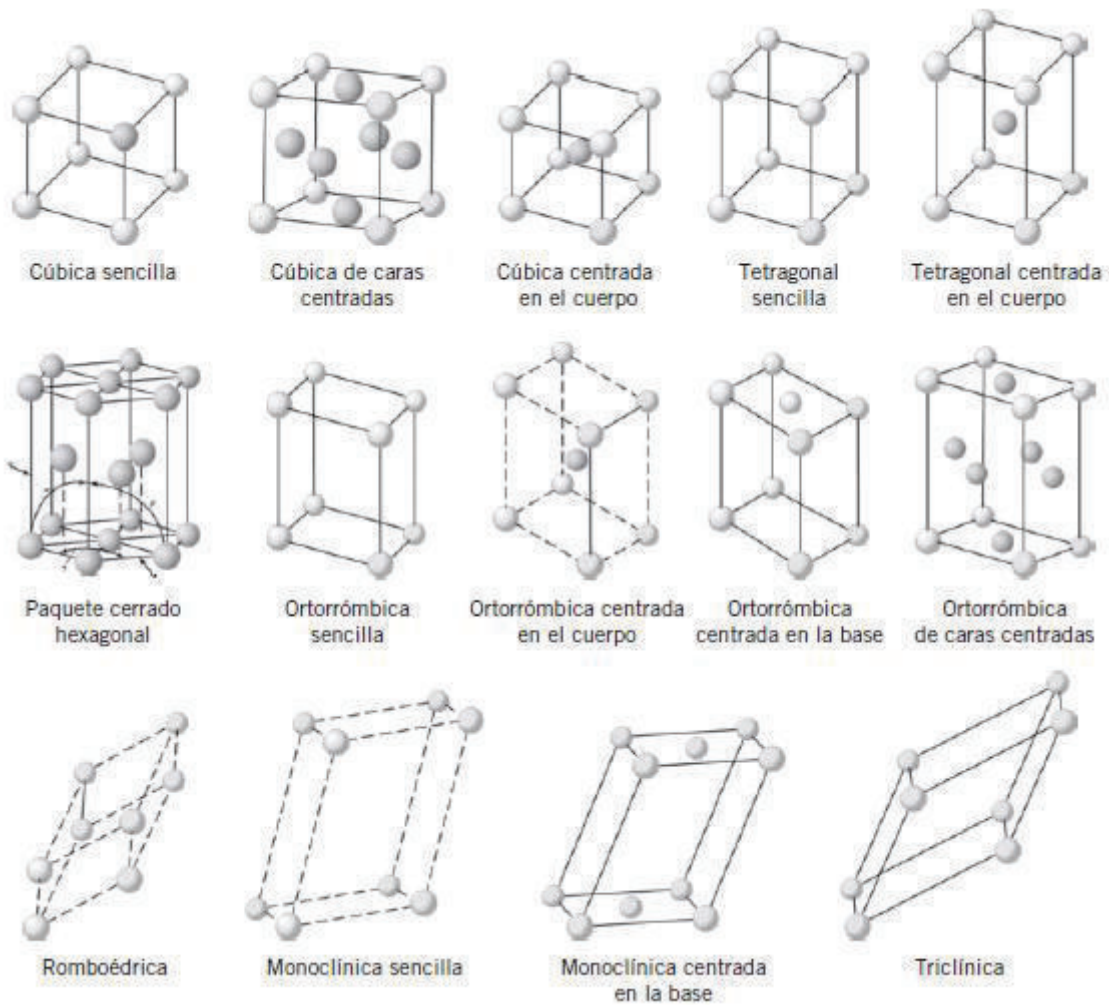


Figura 6. Redes cristalinas de Bravais. Son los 14 arreglos estructurales que un cristalina puede tomar [60].

3.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Técnica utilizada para el análisis de superficies proporcionando imágenes de la morfología externa, surgió para superar la limitante de los efectos de difracción de la longitud de la onda de la luz visible en los microscopios ópticos. Para obtener una imagen mediante SEM se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de una muestra sólida; el haz de electrones se pasa sobre la muestra en un barrido mediante un arreglo de bobinas, resultando en un patrón de barrido. En el proceso se producen varios tipos de señales, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Las señales de los electrones retrodispersados y secundarios se detectan y se utilizan para construir la imagen. La energía que se le asigna al haz de electrones es del aproximadamente 20 keV, alcanzando profundidades de 1.5 μm o mayores. La detección se realiza mediante el uso de un transductor de señal, en este, los electrones secundarios son los que se detectan con mayor frecuencia en un sistema llamado fotomultiplicador de centelleo, también conocido como detector de Everhart-Thornely. La radiación emitida es transportada por un tubo de luz hasta un tubo fotomultiplicador donde se le transforma en pulsos eléctricos que son usados por el equipo de medición [61].

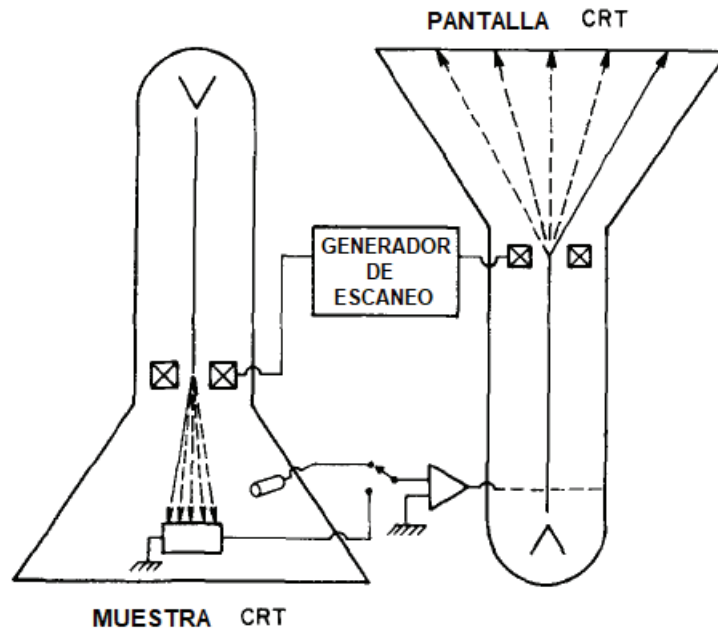


Figura 7. Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido [62].

3.3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico (DSC-TGA)

En la calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) una referencia y la muestra se colocan en recipientes especiales en el instrumento. Se calientan las muestras a una tasa específica de temperatura o se mantiene a una temperatura específica. El instrumento realiza la medición de la diferencia en el flujo de la temperatura entre la muestra y la referencia, por lo que mide la diferencia de las energías. EL DSC es considerado un método de análisis cuantitativo. Existen tres tipos de instrumentos que realizan la medición de DSC: instrumentos de DSC de potencia compensada, DSC de potencia de calor y DSC modulada. Del análisis instrumental se obtiene una gráfica de potencia o flujo de calor contra la temperatura, al cual se le llama termograma. En instrumentos modernos, los programas de computadora ayudan a determinar los puntos de fusión, las temperaturas de transición vítrea y los valores de capacidad calorífica [63]. Las temperaturas que se utilizan como inicio son las temperaturas de las transiciones en etapa y los fenómenos cinéticos. La temperatura de inicio es definida como aquella en la cual una línea tangente a la línea de la base interseca otra línea tangente a la pendiente de transición.

Las transiciones en cada etapa se relacionan con el cambio de la capacidad calorífica a medida que el material pasa por la transición desde una etapa a otra. Ese cambio de la capacidad calorífica se calcula como la diferencia entre la capacidad calorífica al inicio y al final de la transición. En el caso del cálculo de la entalpía de cristalización se determina al calcular el área de la exoterma representativa mediante integración. Las aplicaciones cuantitativas de la técnica pueden ser: la determinación de los calores de fusión y la determinación del grado de cristalinidad del material; las aplicaciones cualitativas pueden ser: la determinación del punto de transición vítrea y la determinación de los puntos de fusión. El grado de cristalinidad se puede determinar mediante DSC; se obtiene al medir la entalpía de fusión en una muestra (ΔH_f)_{muestra} y comparándola con la

entalpía de fusión de todo el material cristalino (ΔH_f)_{cristal}. Al observar un fenómeno exotérmico mediante DSC es posible obtener los índices de cristalización.

En el caso del análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés), se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta la temperatura; se obtiene un termograma el cual es una representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo. La información que proporciona es cuantitativa, pero limitada a las reacciones de descomposición, de oxidación y a procesos como la vaporización, sublimación y desorción. Las aplicaciones más importantes son: el análisis de composición y los perfiles de descomposición. Entre la información cualitativa que proporciona el TGA está la determinación de los niveles de humedad [64].

La calorimetría diferencial de barrido se puede dividir en dos tipos: DSC de flujo de calor y DSC de compensación de potencia. En el DSC de flujo de calor, se produce un intercambio definido de calor a medir con el medio ambiente a través de una ruta de conducción de calor con una resistencia térmica determinada. La medición se realiza mediante la señal primaria, la cual es una diferencia de temperatura; esto determina la intensidad del intercambio y la tasa del flujo de calor resultante proporcional. En los equipos comerciales para medir el flujo de calor, se utilizan diferentes maneras para obtener la medición: mediante una medición de tipo disco, mediante una medición de tipo torreta y mediante una medición de tipo cilindro. En la medición de tipo disco el flujo de calor principal del horno pasa simétricamente a través de un disco de conductividad térmica media hacia las muestras; las muestras son posicionadas en el centro del disco, figura 8. Se posicionan sensores de temperatura en cada disco cubriendo la mayor parte del área en la base del recipiente que contiene la muestra. El material del disco utilizado suele ser de metal, vidrio, cuarzo y cerámica.

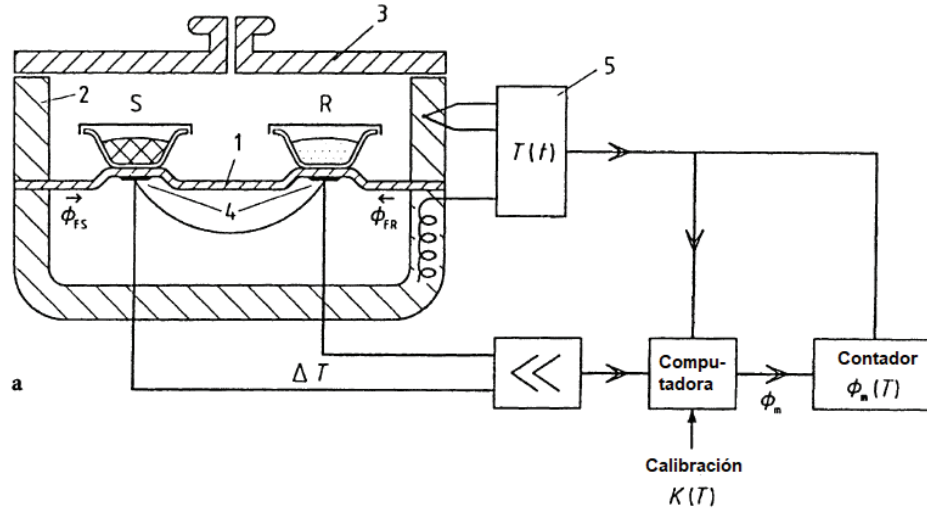


Figura 8. Representación de DSC por flujo de calor, donde 1 es disco, 2 horno, 3 tapa, 4 termopar diferencial, 5 programador y controlador, S crisol con muestra, R crisol con referencia, Φ_{FS} es la razón de cambio del flujo de calor del horno al crisol con la muestra, Φ_{FR} es la razón de cambio del flujo del calor del horno al crisol con la referencia, Φ_m tasa de la medición del flujo de calor, K factor de calibración [65].

Cuando el mismo calor fluye a la muestra y a la referencia se produce una señal de la diferencia de temperatura ΔT igual a cero. Este estado de equilibrio es perturbado por una transición de la muestra, produciendo una señal diferencial que es proporcional a la diferencia entre la razón de cambio del flujo de calor de la muestra y de la referencia:

$$\Phi_{FS} - \Phi_{FR} \sim - \Delta T \quad (3.3.10)$$

Donde Φ_{FS} es la razón de cambio del flujo de calor de la muestra, Φ_{FR} es la razón de cambio de flujo de calor de la referencia y ΔT es la diferencia de temperatura $T_S - T_R$ de la temperatura de la muestra y de la referencia

respectivamente. La medición de la señal de ΔT es obtenida mediante un voltaje eléctrico. La razón de cambio del flujo de calor medido Φ_m se asigna a la señal de ΔT mediante un software mediante una calibración de fabrica:

$$\Phi_m = -k' \cdot \Delta T \quad (3.3.11)$$

La señal que se obtiene del DSC es como el ejemplo de la figura 9 donde se muestra de manera esquemática una curva o termograma mostrando la razón de cambio del flujo de calor medido el cual puede usar unidades de μW o de mW .

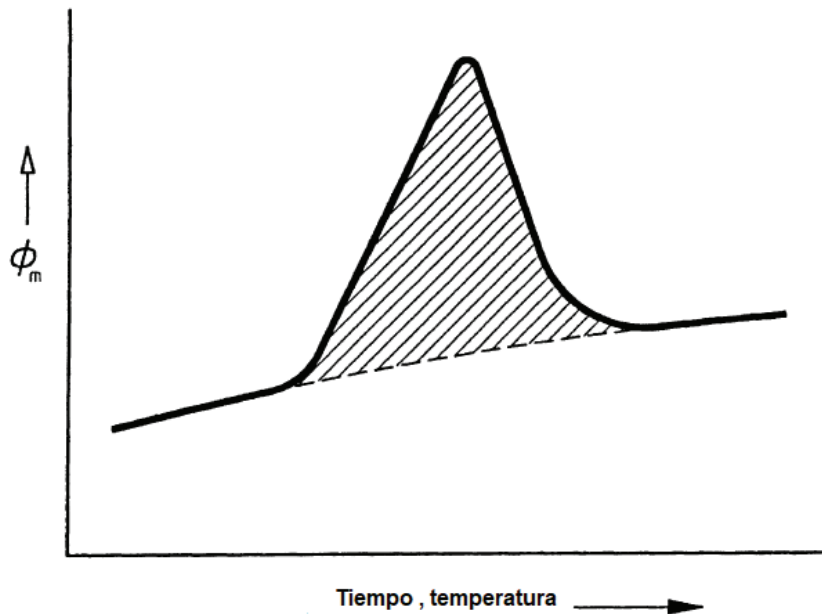


Figura 9. Representación esquemática de una curva de DSC o termograma, donde se tiene la razón de cambio del flujo de calor medido en el eje de las ordenadas y el valor del tiempo y temperatura en el eje de las abscisas [65].

El análisis por DSC es importante ya que puede proporcionar información cuantitativa de la cinética de una reacción mediante la asignación del tiempo a los parámetros de Φ_m , ΔT y de Φ_R ; así como la determinación de los calores parciales de reacción. Otro aspecto de suma importancia es la determinación de fases presentes y por lo tanto la posibilidad de determinar la estructura de un material analizado [66]. Cuando un pico se muestra hacia arriba en un termograma es indicativo de un proceso endotérmico y por lo tanto de transiciones endotérmicas. El DSC es ampliamente usado para la determinación del grado de cristalinidad w_c (cristalinidad en fracción de peso) en polímeros parcialmente cristalinos comparando la entalpía de fusión ($\Delta_{fus}H$) de una muestra cristalina conocida, siempre y cuando dicha muestra se haya verificado con métodos como la difracción de rayos X, dispersión Raman, medición de la densidad, etc.

3.3.6 Resistividad en función de la temperatura

La estructura de bandas de los materiales en su configuración electrónica explica el “grado de libertad” que presentan los electrones. En un semiconductor esa libertad no es tan alta como en los materiales conductores; en un material conductor como el cobre elemental dichos electrones se mueven en la red cristalina del material presentando pocas colisiones. Esas colisiones existentes dentro la red cristalina crean una barrera para la conductividad eléctrica, llamada resistividad eléctrica. La resistividad eléctrica se representa con la letra ρ y equivale al inverso de la conductividad:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (3.3.12)$$

Donde σ es la conductividad. Lo que significa que la cantidad de colisiones determina el grado de resistividad y por lo tanto de conductividad que se puede

presentar; a mayores colisiones se presentará una mayor resistividad y una menor conductividad. Para un metal existen tres factores que determinan el grado de resistividad: la temperatura, las impurezas, y la deformación plástica. La regla que establece una relación de esos factores es conocida como la regla de Matthiessen, la cual dicta que la temperatura, las impurezas, y la deformación plástica actúan independientemente entre sí en la resistividad del material. La regla de Matthiessen puede expresarse de la siguiente manera:

$$\rho = \rho_t + \rho_i + \rho_d \quad (3.3.13)$$

Donde los subíndices t, i, d representan lo térmico, impurezas, y deformación respectivamente. La diferencia entre la resistencia eléctrica (R) y la resistividad eléctrica (ρ) es que esta última no es dependiente de la cantidad de material y de sus dimensiones, sino es una propiedad intrínseca del material. El valor de la resistividad depende del voltaje aplicado, la corriente, el área de la sección transversal (perpendicular a la dirección de la corriente), y la distancia entre los puntos de medición. La relación que expresa estos valores es la siguiente [67]:

Se parte de la relación que existe entre la resistencia y la resistividad

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (3.3.14)$$

Donde R es la resistencia eléctrica, A es el área de la sección transversal, l la distancia entre dos puntos de medición. Las unidades de la resistividad según la ecuación (3.3.14) son en $\Omega \cdot \text{cm}$. La unidad Ohm (Ω) relacionan la ecuación (3.3.14) con la ley de Ohm para formar una nueva ecuación:

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.3.15 \text{ Ley de Ohm})$$

Combinando la ecuación (3.3.14) con la ley de Ohm se obtiene la nueva expresión de la conductividad:

$$\rho = \frac{VA}{Il} \quad (3.3.16)$$

Donde I es la corriente eléctrica en Amperes, V es voltaje aplicado en Voltios, l es distancia entre puntos de medición y A es el área de la sección transversal. Para un metal puro la dependencia de la resistividad en función del cambio de la temperatura es de una manera lineal a temperaturas por encima de aproximadamente los -200°C . Este comportamiento se debe al incremento de las amplitudes de las vibraciones atómicas, provocando un aumento en la sección transversal de dispersión de los átomos (defectos de red); esto es, los átomos y defectos de red actúan como objetivos más grandes para los electrones, los cuales pueden chocar con más frecuencia reduciendo la trayectoria libre media y la movilidad, lo que provoca un aumento de la resistividad [68][67]. La expresión matemática que representa el comportamiento de la resistividad en función de la temperatura para un metal es la siguiente:

$$\rho = \rho_{RT}(1 + \alpha_R \Delta T) \quad (3.3.17)$$

Donde ρ_{RT} es la resistividad a temperatura ambiente (25°C), α_R es el coeficiente de resistividad por temperatura y ΔT es la diferencia de temperatura de interés con la temperatura ambiente. En un semiconductor cuando la temperatura

no es de cero Kelvin existe una mayor probabilidad de que los electrones situados en la banda de valencia puedan pasar a la banda de conducción. Esta probabilidad de que una cantidad de electrones excitados por la energía térmica pasen a la banda de conducción superando el ancho de banda prohibida o barrera energética obedece la expresión [69]:

$$e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (3.3.18)$$

Donde E_g es el ancho de banda prohibida, k es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura en Kelvin. Con esta expresión podemos comprender que la resistividad será proporcional a la exponencial de la temperatura, por lo que podemos generar la siguiente expresión:

$$\rho \propto e^{\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (3.3.19)$$

La ecuación (3.3.19) establece que la resistividad es directamente proporcional al exponencial en función de la temperatura. La expresión queda de la siguiente manera [70][71]:

$$\rho = e^{\frac{E_g}{2k_B T}} + C \quad (3.3.20)$$

De la ecuación (3.3.20) se puede obtener el valor del ancho de banda prohibida (E_g) mediante un análisis logarítmico de la pendiente del logaritmo natural

de la resistividad en función del inverso de la temperatura. Realizando las operaciones correspondientes a la ecuación (3.3.20) queda de la siguiente manera:

$$\ln \rho = \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T} + C \quad (3.3.21)$$

Con la ecuación (3.3.21) es posible obtener el ancho de banda prohibida, considerado como un ancho de banda eléctrico ya que la determinación es con base a mediciones de la resistividad. Realizando una interpolación en un sistema de coordenadas del logaritmo natural de la resistividad vs el inverso de la temperatura se obtiene el valor de E_g , ya que el valor de la pendiente m es igual a:

$$m = \frac{E_g}{2k} \quad (3.3.22)$$

Despejando el valor de E_g se obtiene la siguiente expresión:

$$E_g = m2k \quad (3.3.23)$$

Donde m es el valor de la pendiente (unidades de temperatura K), y k es la constante de Boltzmann ($8.6 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$). De la ecuación se obtendrá un valor de E_g en eV. Una manera de representar este E_g eléctrico es mediante un diagrama de bandas mostrada en la figura 10 que representa un esquema de zona periódica o zona de Brillouin periódica; en este esquema la energía de una banda es una función periódica de la red recíproca, dicha propiedad periódica de la energía también se puede representar por la ecuación [72]:

$$(\lambda_k - \epsilon)C(k) + \sum_G U_G C(k - G) = 0 \quad (3.3.24)$$

La ecuación (3.3.24) es una forma útil de la ecuación de onda para una red periódica, sin embargo, el estudio detallado de este fenómeno no forma parte de los objetivos de este trabajo de investigación. Lo que se muestra en este modelo es que la determinación del E_g eléctrico toma una determinación directa ya que la transición medida se realiza en el mismo vector de la red recíproca desde el punto con de menor energía de la banda de conducción y el punto de mayor energía de la banda de valencia.

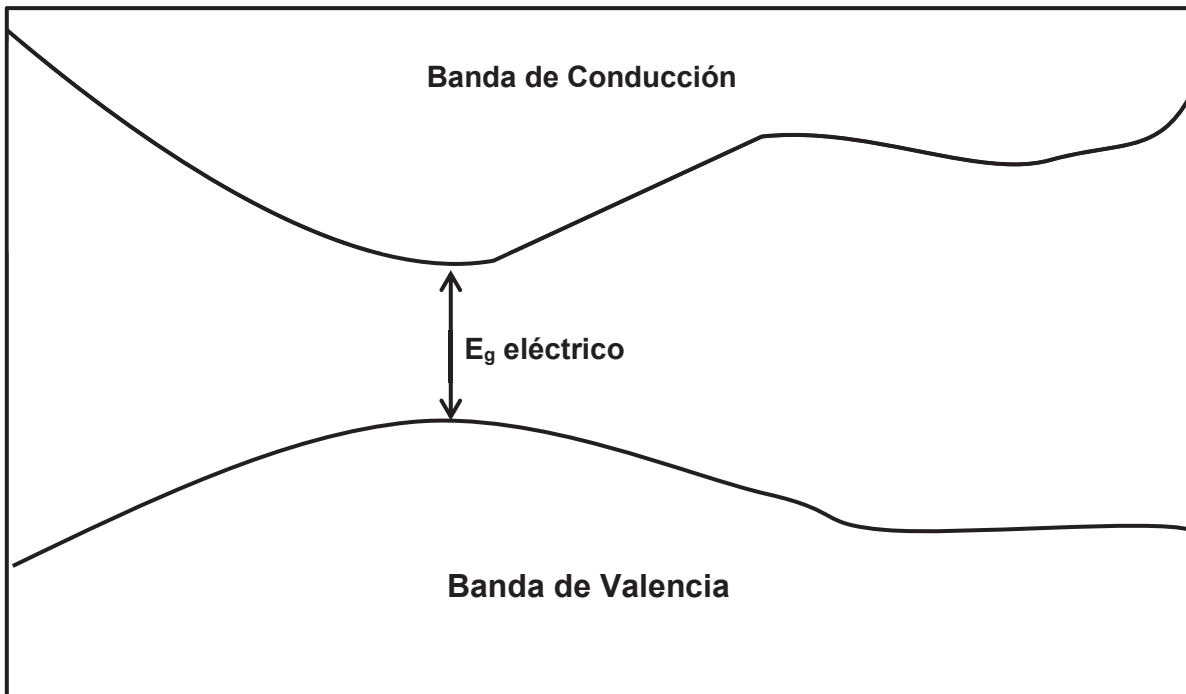


Figura 10. Representación del E_g eléctrico de un material semiconductor mediante el modelo de bandas de energía. Se toma el punto de menor energía de la banda de conducción y el punto mayor energía de la banda de valencia

El modelo básico para la medición de la resistividad es conocido como el modelo de las cuatro sondas (four probe por su nombre en inglés) figura 11. Consiste en cuatro sondas colocadas en una superficie plana de un material a medir, una corriente que se hace pasar por dos electrodos externos (sondas 1 y 4 en la figura 11 y el potencial flotante generado es recogido por dos electrodos internos (sondas 2 y 3). El circuito experimental se esquematiza en la figura 12, el cual cuenta con una fuente de corriente directa, un miliamperímetro, un galvanómetro, un potenciómetro y un voltímetro.

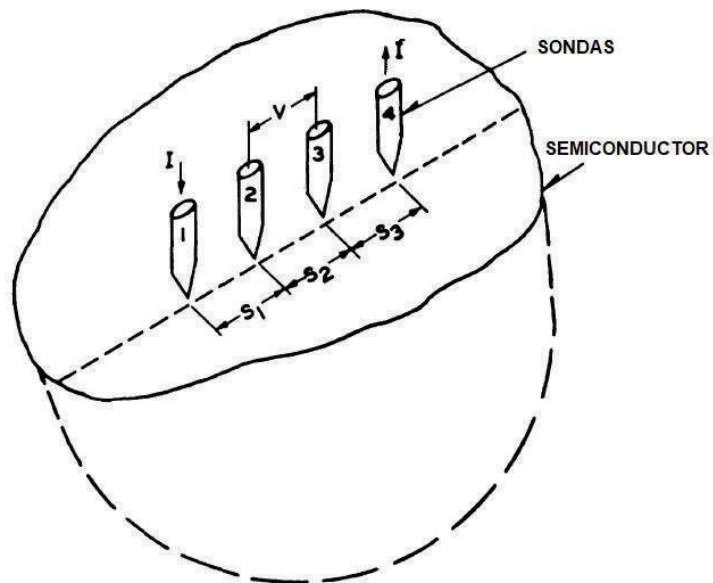


Figura 11. Representación esquemática del modelo de medición para la resistividad de materiales semiconductores utilizando cuatro sondas numeradas del 1 al 4 y distancias entre sondas mostradas como S_1 , S_2 y S_3 [73].

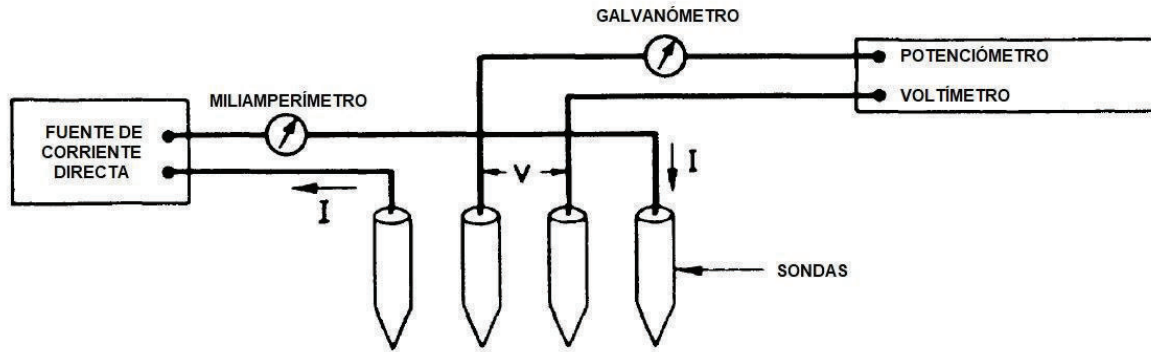


Figura 12. Representación esquemática del circuito experimental para la medición de la resistividad [73].

La resistividad en este modelo es tomada para un material con volumen semi-infinito. La aproximación que se toma para una parte del material es:

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_3} - \frac{1}{S_1+S_2} - \frac{1}{S_2+S_3}\right)} \quad (3.3.25)$$

Donde V es el potencial flotante producido en las sondas internas 2 y 3, en unidades de voltio; I es la corriente aplicada en las sondas externas 1 y 4, en unidades de ampere; S_1 , S_2 y S_3 son el espacio entre cada sonda; ρ es la resistividad, en unidades de ohm-cm. Cuando el espacio entre sondas es igual, es decir $S_1=S_2=S_3=S$, la ecuación (3.3.25) se puede simplificar de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi S \quad (3.3.26)$$

Para una película delgada que se encuentra depositada en un sustrato no conductor la resistividad se calcula de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{\rho_0}{G_7 \frac{W}{S}} \quad (3.2.27)$$

Donde W es el espesor de la película, S es la distancia entre sondas. $G_7 \frac{W}{S}$ equivale a:

$$G_7 \frac{W}{S} = 1 + 4 \sum_{n=1}^{n=\infty} \left[\frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{2nW}{S}\right)^2}} - \frac{1}{\sqrt{4 + \left(\frac{2nW}{S}\right)^2}} \right] \quad (3.2.28)$$

Para valores pequeños de W/S por los espesores pequeños de las películas delgadas la función $G_7 \frac{W}{S}$ toma el siguiente valor:

$$G_7 \frac{W}{S} = \frac{2 \ln 2}{W/S} \quad (2.2.29)$$

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Materiales

- Sulfato de cobre (II) anhidro; [CuSO₄] Spectrum 98%
- Agua destilada
- Trietanolamina (TEA); [N(CH₂CH₂OH)₃] Fermont 99.8%
- Hidróxido de amonio; [NH₄OH] Fermont 29.6%
- Hidróxido de sodio; [NaOH] Fermont 98.6%
- Tiourea; [(NH₂)₂CS] Fermont 99.1%

4.2 METODOLOGÍA

4.2.1 Síntesis de sulfuro de cobre por deposición en baño químico (DBQ)

Para la síntesis de las películas delgadas de sulfuro de cobre se prepararon las siguientes soluciones basado en la referencia [50]:

- Solución de sulfato de cobre [CuSO₄] con una concentración de 0.1M, la cual se utilizó como fuente de iones cobre.
- Solución de trietanolamina (TEA) [N(CH₂CH₂OH)₃] al 50% con una concentración de 3.75 M, cuya función es actuar como agente acomplejante.
- Solución de hidróxido de amonio [NH₄OH] al 29% con una concentración de 15.33 M, cuya función es mantener un pH alcalino en la solución de ~10.
- Solución de hidróxido de sodio [NaOH] con una concentración de 1M.
- Solución de tiourea [(NH₂)₂CS] con una concentración de 1M, la cual tiene la función de ser la fuente de iones azufre.

Se siguieron los siguientes pasos para la síntesis de las películas de sulfuro de cobre:

1. En un vaso rector de 150 mL se agregaron de manera secuencial los siguientes reactivos:
 - 10 L de la solución de CuSO_4 0.1M
 - 75 mL de agua destilada
 - 4 mL de TEA de la solución al 3.75M
 - 1.5 mL de NH_4OH de la solución al 29%
 - 2 mL de la solución de NaOH 1M
 - 3 mL de la solución de Tiourea 1M
2. Se homogenizó la solución agitándola con un agitador.
3. Se colocaron 4 sustratos de vidrio previamente lavados, con detergente Alconox®, y secos.
4. El vaso reactor con los sustratos se colocó en un termobañó LAUDA RE a una temperatura de 50°C por 40 minutos.
5. Pasado el tiempo los sustratos se sacaron de la solución de reacción y se enjuagaron con agua destilada.

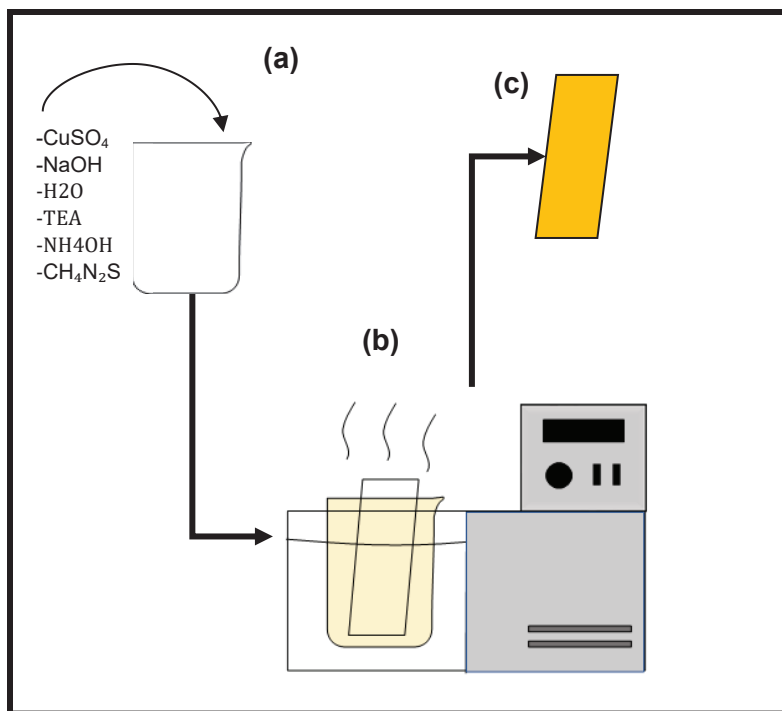


Figura 13. Esquema del procedimiento experimental para la síntesis de películas delgadas de CuS_x. (a) vaso reactor con reactivos, (b) termobañó con vaso reactor y sustrato de vidrio, (c) película de CuS_x obtenida del baño

4.2.2 Tratamientos térmicos

El tratamiento térmico (recocido) se realizó en una placa de calentamiento Thermo Scientific con indicador de temperatura. Las temperaturas utilizadas fueron de: 80°C, 100°C, 120°C, 140°C, 160°C, 180°C, y 200°C; con tiempos de 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, y 20 minutos (tabla 3).

Tabla 3. Temperaturas y tiempos de recocido en placa de calentamiento Thermo Scientific

TRATAMIENTOS TÉRMICOS	
Temperatura (°C)	Tiempos (minutos)
80	5, 10, 20, 30
100	5, 10, 20, 30
120	5, 10, 20, 30
140	5, 10, 20, 30
160	5, 10, 20, 30
180	5, 10, 20, 30
200	5, 10, 20, 30

De los tratamientos térmicos se obtuvieron 84 películas, se realizó por triplicado cada temperatura con su tiempo.

4.2.3 Caracterización de las propiedades ópticas y morfológicas-estructurales

4.2.3.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Las 84 películas de los tratamientos térmicos más tres de control (un total de 87 películas) se analizaron mediante esta técnica para observar los posibles cambios producidos según la transmitancia y reflectancia. La medición, a temperatura ambiente, se realizó mediante el equipo PerkinElmer Lambda 20 con un rango de medición de 200 nm a los 1000 nm. Además, se compararon las mediciones con el equipo para medir películas delgadas Filmetrics F2 aRTie. Esta técnica sirve para verificar la presencia de películas en el sustrato, acompañado de una observación visual, por variaciones en la absorbancia y transmitancia.

4.2.3.2 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA)

La DSC se realizó mediante el uso del equipo PerkinElmer DSC 8500 (Figura 14), con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y con rango de temperatura de 5-160°C en aire; el TGA se realizó mediante el uso del equipo PerkinElmer TGA (Figura 15), con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y con rango de temperatura de 30-900°C en aire.



Figura 14. Equipo utilizado para la determinación del análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), modelo PerkinElmer DSC 8500

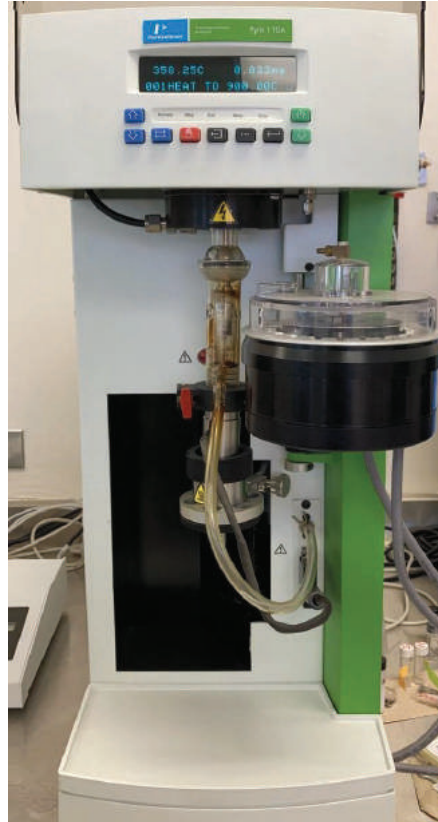


Figura 15. Equipo utilizado para la determinación del Análisis Termogravimétrico (TGA), modelo PerkinElmer TGA

4.2.3.3 Espectroscopía Raman

La medición se realizó en un equipo de arreglo experimental, en el Laboratorio de Espectroscopía Láser del Departamento de Investigación en Física (DIFUS) de la Universidad de Sonora. Se utilizó un láser de excitación con una longitud de onda de 473 nm y un tamaño de punta de láser de $\approx 0.7 \mu\text{m}$ de diámetro. Para la medición se seleccionaron las muestras de sulfuro de cobre: sin tratamiento térmico (S/T), con tratamiento térmico de 140°C por 30 minutos, y con tratamiento térmico de 200°C por 30 minutos; la excitación con el láser fue de $\approx 2 \text{ mW}$ para todas las muestras, con tiempo de adquisición de 1 segundo con 100 repeticiones en 5 posiciones aleatorias sobre la muestra. La calibración del equipo se realizó con un sustrato de silicio para el ajuste de la posición central de la banda de silicio a 520 cm^{-1} . Como una medición extra se realizó la medición de sustratos de vidrio para comparar los espectros con las medidas de las muestras.

4.2.4 Caracterización de las propiedades eléctricas

4.2.4.1 Determinación de la resistividad

Se utilizó un equipo SES instruments modelo DFP-03 que cuenta con cuatro electrodos con una separación de 2 mm. Los pasos utilizados fueron los siguientes:

1. Encendido del equipo 10 minutos para el correcto funcionamiento en las mediciones.
2. Comprobar que las mediciones del estándar de germanio concuerden con los datos proporcionados en el manual.
3. Realizar las mediciones de las muestras de las películas delgadas con/sin tratamiento térmico previo.

4.2.4.2 Obtención de las curvas corriente contra voltaje (I-V)

Se utilizó un equipo Keithley 2400 con un voltaje en el rango de los -3 V a los 3 V, en condiciones de oscuridad y a 300 K de temperatura. La metodología consistió en depositar la película delgada de sulfuro de cobre sobre un material conductor transparente de óxido de estaño dopado con flúor (FTO por sus siglas en inglés) el cual se encontraba sobre un sustrato de vidrio. El FTO sirvió como material de contacto para la medición; la separación entre contactos fue de 2 mm obtenidos por un proceso de litografía. La figura 16 muestra la configuración del material para la medición.

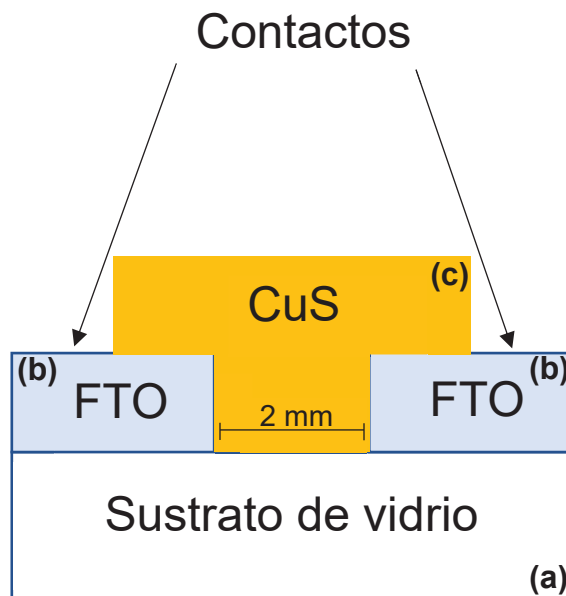


Figura 16. Representación esquemática de sulfuro de cobre y su arreglo en la medición de Corriente-Voltaje; (a) sustrato de vidrio; (b) óxido de estaño dopado con flúor (FTO); (c) Película delgada de sulfuro de cobre

De las mediciones se obtuvieron curvas de corriente contra voltaje que describen la respuesta del material al estímulo eléctrico; los resultados ayudan a describir si el material muestra un posible comportamiento eléctrico metálico, comportamiento tipo diodo, entre otros. La figura 17 muestra un esquema que representa un resumen el procedimiento experimental realizado en este trabajo de investigación.

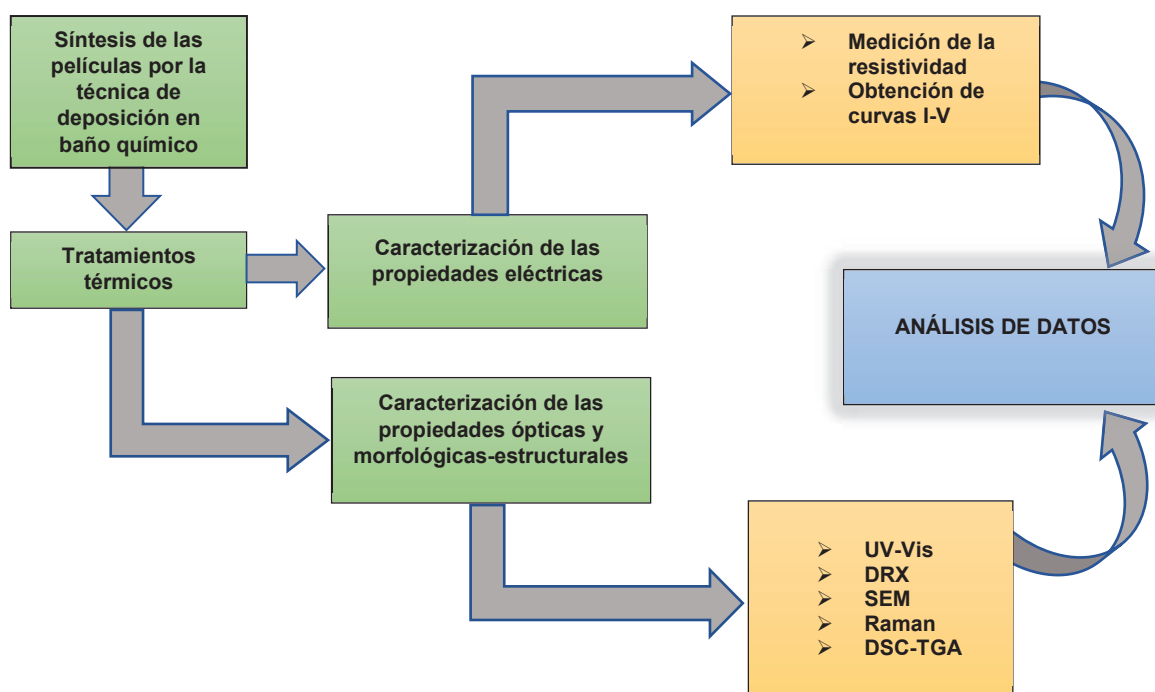


Figura 17. Representación esquemática del procedimiento experimental para la determinación de las propiedades eléctricas, ópticas y morfológicas de películas delgadas desulfuro de cobre con/sin tratamientos térmicos.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Características estructurales y morfológicas

5.1.1 Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico (DSC-TGA)

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 18. La curva DSC mostró un pico exotérmico en aproximadamente 134°C, que puede explicar un posible crecimiento de grano y un cambio de fase de estructura cubica-romboédrica a hexagonal-ortorrómbica [74]. Los picos en TGA mostraron cambios de fase y descomposición del material por la pérdida de azufre. Para la transición de fase a calcocita (Cu_2S) la temperatura se ha reportado en el rango de 378.9–379.7 K [63]; la descomposición y la formación de la fase Covelita (CuS) se menciona en la literatura en un rango de temperatura de 210-220°C [74], por lo que el pico por encima de los 200°C en TGA puede mostrar el cambio de fase a Covelita. La fase calcocita puede estar presente en sus tres formas: a temperaturas menores a 100°C puede estar presente la gamma calcocita (γ -calcocita) con estructura monoclinica-ortorrómbica; a temperaturas de 110-470°C puede estar presente la fase beta calcocita (β -calcocita) con estructura hexagonal; y a temperaturas mayores a 470°C puede estar presente la fase alfa calcocita (α -calcocita) [75][76][77][78]. Por lo que los picos en el análisis TGA mayores a los 400°C pueden demostrar la presencia de las fases α y β calcocita. Una posible explicación es que una composición deficiente de cobre provoca una disminución en el desorden de la red cristalina y que a bajas temperaturas se obtienen fases cristalinas más estables como la forma cubica o la romboédrica, ver tabla 4 [79]. Se obtuvo presencia de covelita a los 200°C y calcocita a valores de temperatura mayores de 400°C

Tabla 4. Fenómenos estructurales del sulfuro de cobre obtenidos con el análisis calorimétrico, apoyado con información en la literatura.

DSC	
• Pico exotérmico ~ 134°C	Crecimiento de grano, y cambio de fase
TGA	
• Pico por encima de 200°C	Formación de covelita
• Pico por encima de 400°C	Presencia de α y β -calcocita

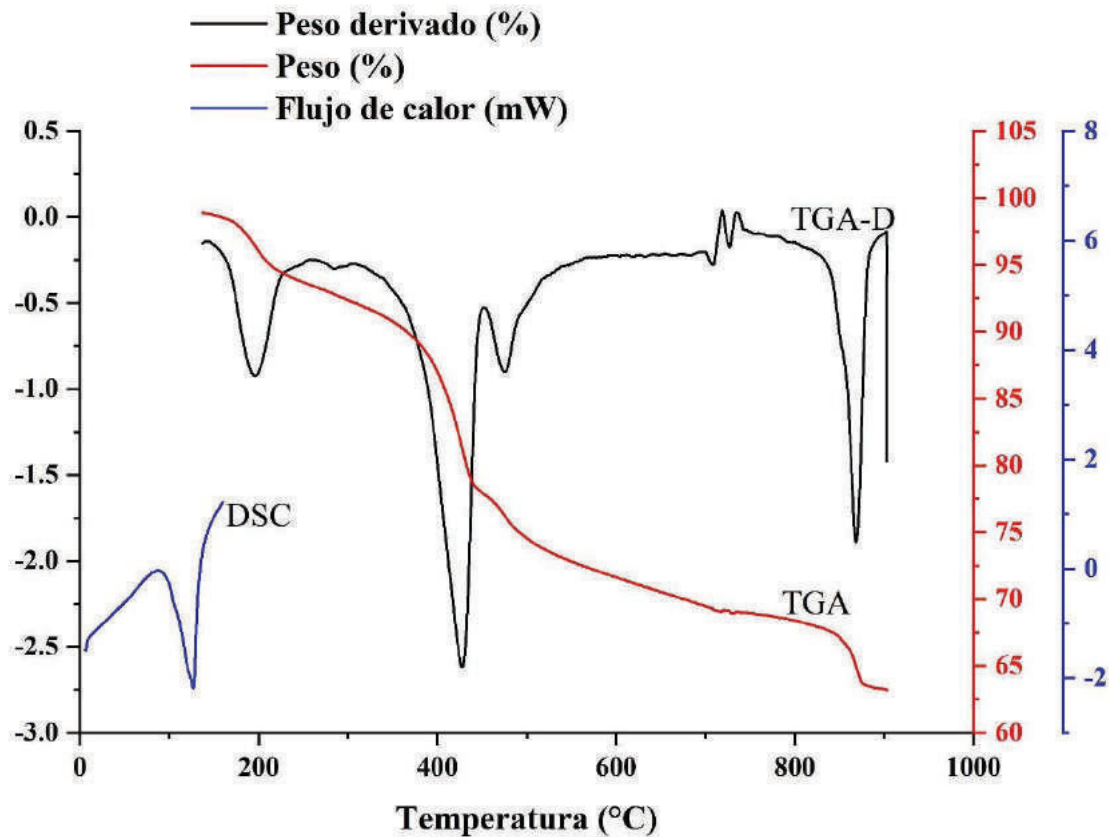


Figura 18. Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis termogravimétrico (DSC-TGA) de sulfuro de cobre sin recocido sintetizado por Deposición en Baño Químico (DBQ)

5.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Se realizaron mediciones con la técnica de difracción de rayos X a las siguientes muestras:

- Sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (recocido), etiquetado como S/T
- Sulfuro de cobre con tratamiento térmico de 80°C por 30 minutos
- Sulfuro de cobre con tratamiento térmico de 140°C por 30 minutos
- Sulfuro de cobre con tratamiento térmico de 200°C por 30 minutos

De las cuatro muestras analizadas dos mostraron una estructura amorfa, las dos restantes mostraron cristalinidad. La muestra control sin tratamiento térmico S/T y la muestra tratada térmicamente a 80°C son amorfas. Las muestras tratadas térmicamente a 140°C y 200°C mostraron cristalinidad cuyos patrones de difracción concuerdan con lo publicado en la literatura de fase de covelita y de digenita respectivamente [26][80][81]. Para verificar la presencia de dichas fases en el material se realizó una comparación con cartas cristalográficas y el uso del refinamiento por el método de Rietveld; para covelita se utilizó la carta cristalográfica PDF#06-0464 y para digenita la carta cristalográfica PDF#47-1748 lo que reafirmo la presencia de las fases, en la figura 19 se presentan los difractogramas y la comparación con las cartas cristalográficas del análisis realizado. Además, se determinaron los parámetros de celda, índices de Miller y sistema cristalino, ver tabla 5.

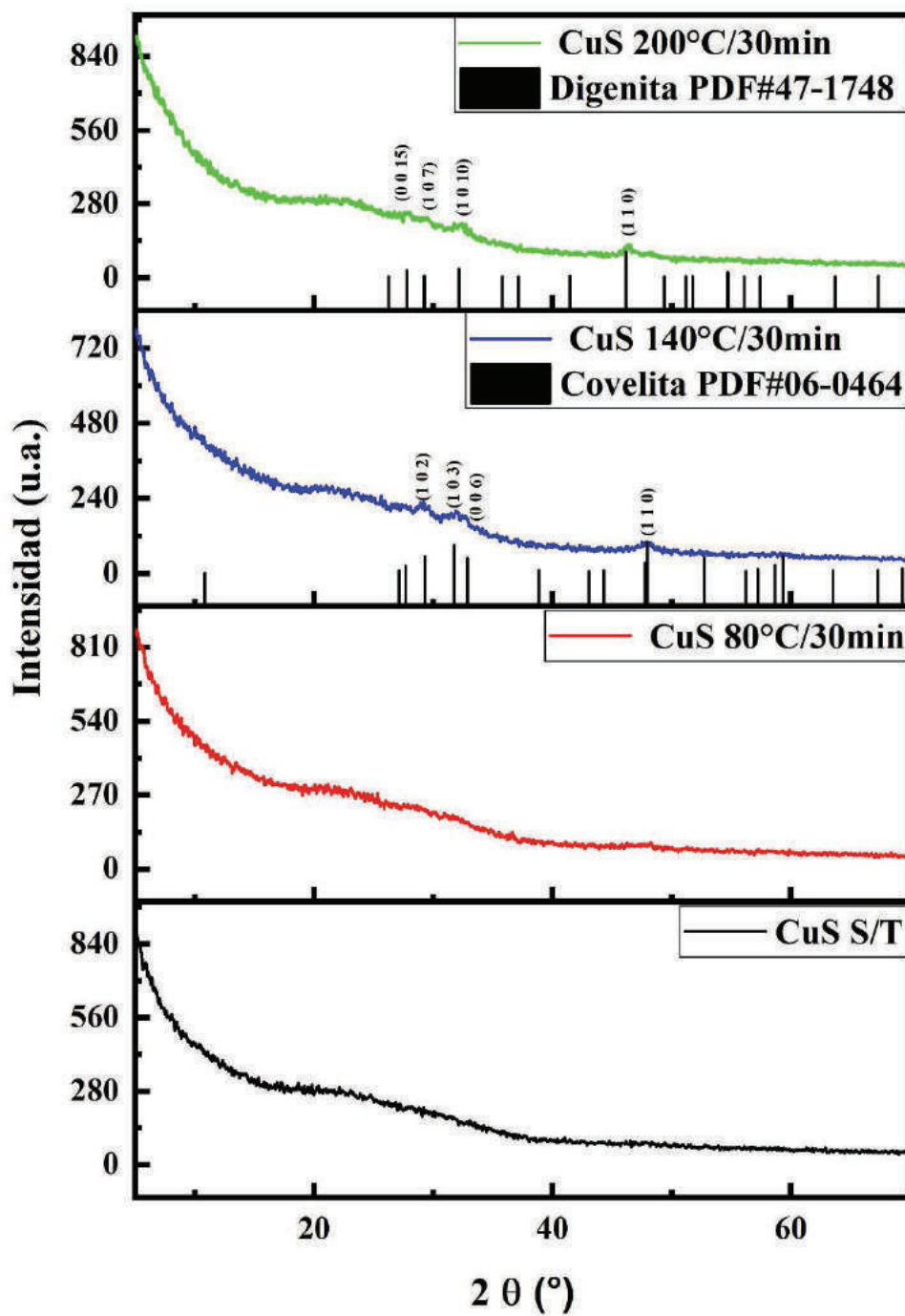


Figura 19. Difractograma de películas delgadas de sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (S/T), 80°C por 30 minutos, 140°C por 30 minutos, y 200°C por 30 minutos. Intensidad dada en unidades arbitrarias.

Tabla 5. Características cristalinas de las películas delgadas de sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (S/T), y con tratamientos térmicos de 80°C/30min, 140°C/30min, y 200°C/30min

	PARAMETROS DE CELDA	INDICES DE MILLER (h k l)	SISTEMA CRISTALINO
CuS S/T	-	-	Amorfo
CuS 80°C/30 min	-	-	Amorfo
CuS 140°C/30 min	a= 3.79136 Å b= 3.79136 Å c= 16.45777 Å $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	(1 0 2), (1 0 3) (0 0 6), (1 1 0)	Hexagonal
CuS 200°C/30 min	a= 3.91791 Å b= 3.91791 Å c= 47.72537 Å $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	(0 0 15), (1 0 7) (1 0 10), (1 1 0)	Hexagonal

5.1.3 Espectroscopía Raman

Se realizó un análisis mediante la espectroscopía Raman a las siguientes muestras:

- Sustrato de vidrio
- Sulfuro de cobre sin tratamiento térmico S/T como control
- Sulfuro de cobre con tratamiento térmico de 140°C por 30 minutos
- Sulfuro de cobre con tratamiento térmico de 200°C por 30 minutos

Los espectros Raman de las muestras de 140°C y de 200°C mostraron una banda en aproximadamente 472 cm^{-1} perteneciente a covelita lo que concuerda con lo publicado en la literatura [82][83][84]. La figura 20 muestra los resultados del análisis Raman para cada una de las muestras. Para la banda observada en aproximadamente 420 cm^{-1} del sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (S/T) según C. Munce et al. Esta banda se debe a la presencia de enlaces azufre-azufre producto de una superposición polimórfica [82]. En el trabajo de S. xi et al. Se menciona que existen dos bandas para la fase covelita, una banda a 473 cm^{-1} y otra banda menor a 267 cm^{-1} ; para calcocita las bandas que se presentan son a 217 cm^{-1} , 282 cm^{-1} y a 392 cm^{-1} , lo que indica que dicha fase de calcocita no está presente en el espectro Raman obtenido y solo se presenta la fase covelita [85].

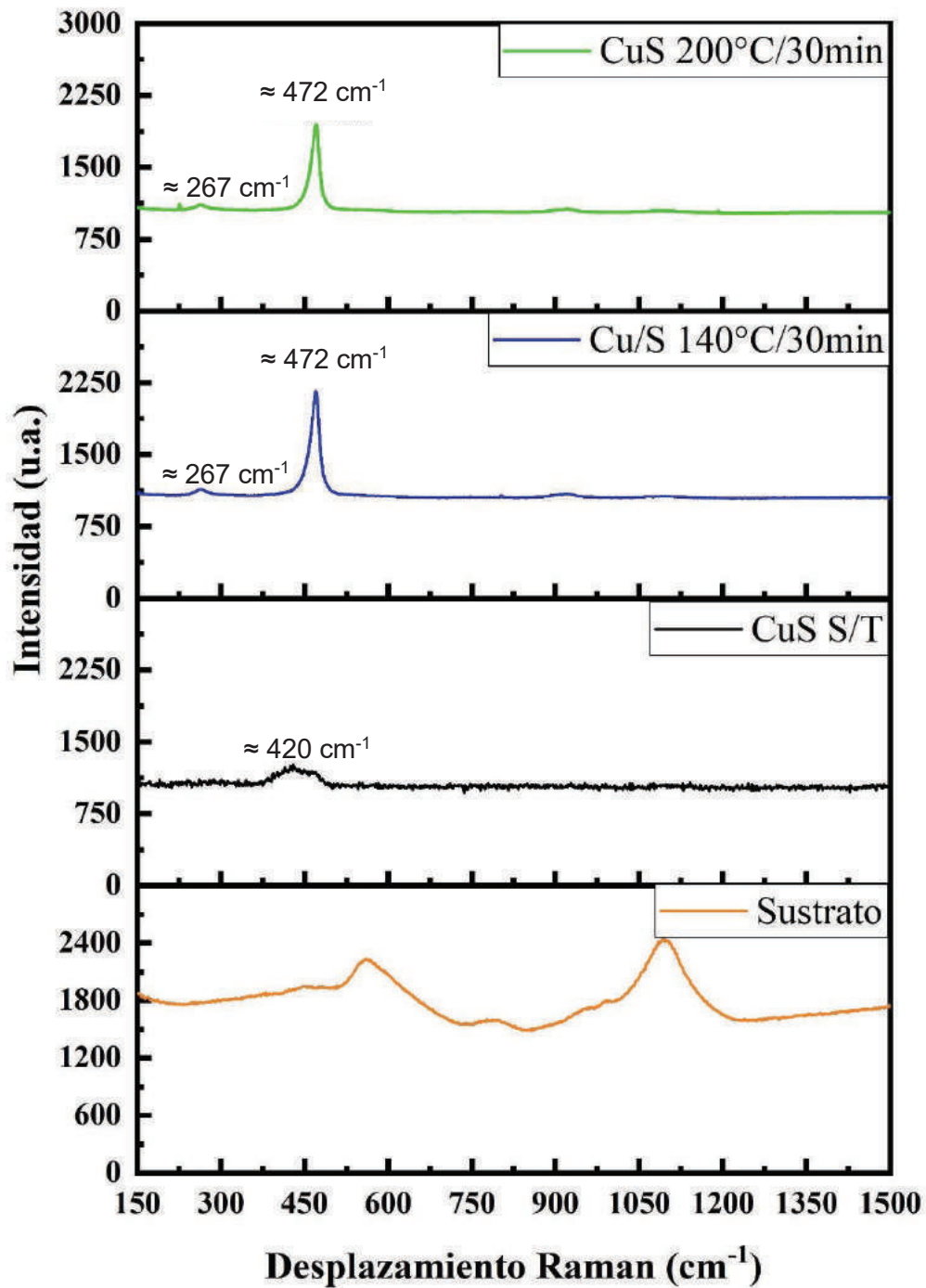


Figura 20. Espectro Raman de películas delgadas de sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (S/T), 140°C por 30 minutos, 200°C por 30 minutos, y sustrato de vidrio. Intensidad dada en unidades arbitrarias.

5.1.4 Características morfológicas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes obtenidas mediante SEM se muestran en la siguiente figura 21, donde se aprecian con un aumento de 5000X la presencia de granos de mayor tamaño al ir aumentando el tiempo y temperaturas de tratamiento térmico; esto puede ser atribuido a la formación de regiones cristalinas en el material.

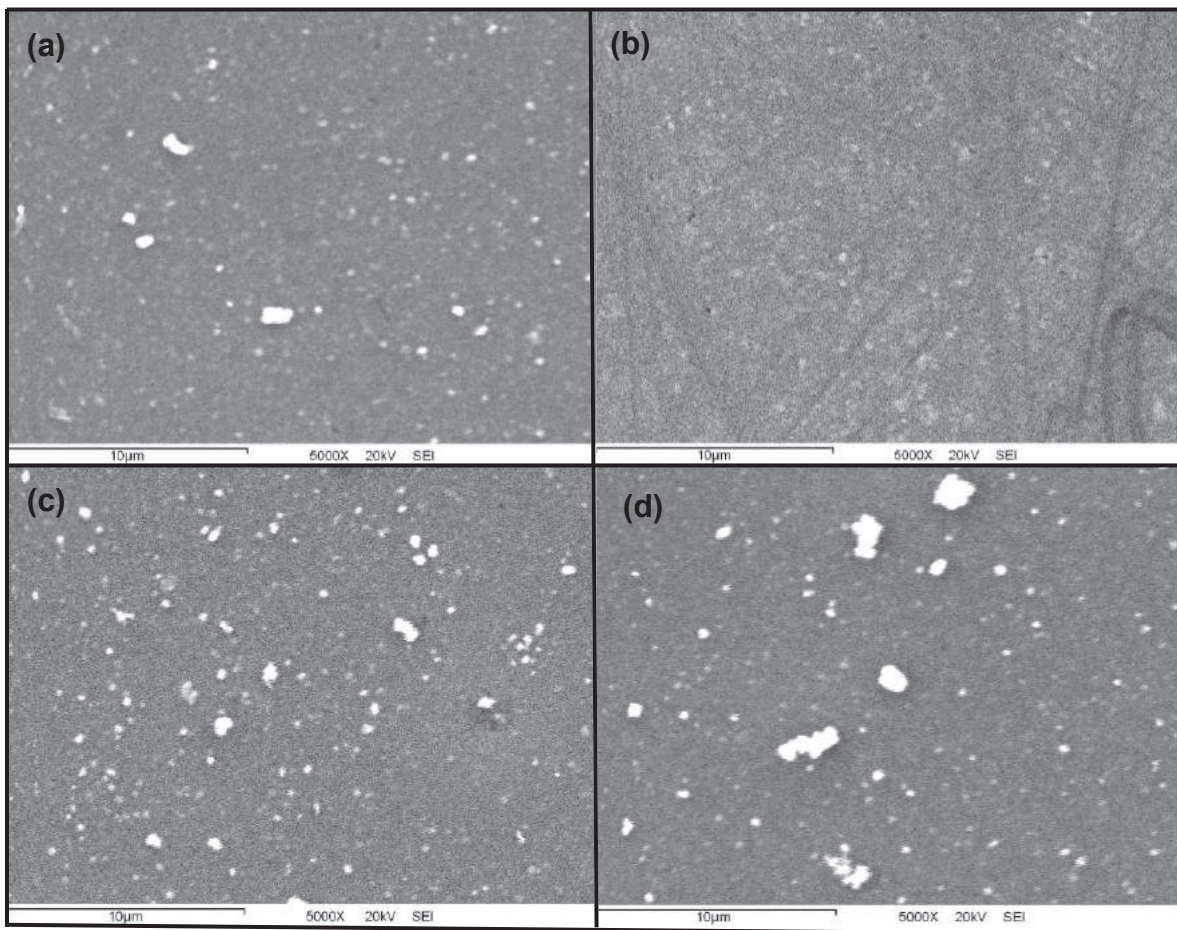


Figura 21. Imágenes obtenidas por SEM de (a) películas delgadas de sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (S/T), (b) con tratamiento térmico de 80°C/30 min, (c) con tratamiento térmico de 140°C/30 min, y (d) con tratamiento térmico de 200°C/30 min.

Un análisis microelemental de espectroscopía por energía dispersiva de rayos X, EDS por sus siglas en inglés, fue determinado para las películas analizadas por SEM, obteniéndose los resultados en la tabla 6. En la tabla se muestran solo los valores porcentuales de cobre y de azufre ya que es de interés el conocer la cantidad estequiométrica de cada elemento en la formación de sulfuro de cobre.

Tabla 6. Porcentajes atómicos de cobre y azufre en películas delgadas de sulfuro de cobre a diferentes tratamientos térmicos. Análisis microelemental por EDS

MUESTRA	PORCENTAJE ATÓMICO	
	% Cu	% S
CuSx S/T	0.65	0.77
CuSx 80°C/30min	0.99	0.96
CuSx 140°C/30min	0.72	0.81
CuSx 200°C/30min	0.73	0.84

El análisis de los espectros por EDS mostraron la presencia de azufre y cobre con picos dominantes para esos elementos, lo que confirma la presencia de sulfuro de cobre en las películas. Para la película de 80°C/30 min es porcentaje de cobre y azufre fue el mayor. La información señala que la estructura que está en mayor cantidad es covelita [86][87]. En EDS los picos a 0.9 y 8.0 keV son atribuidos a la emisión Cu K α y Cu L α respectivamente; los picos a 2.3 keV son atribuidos a la emisión de S K α . La relación en la proporción Cu/S se calcula con el porcentaje atómico de cada elemento (en este caso Cu y S), por lo que la proporción de cada película se ajusta a 1:1 en aproximación, por lo que la estructura que está presente es covelita [26].

5.2 Propiedades ópticas

5.2.1 Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Con el uso del recocido se obtuvo un cambio de color en las películas delgadas de sulfuro de cobre; inicialmente el color de las películas fue dorado translúcido al salir del baño químico y con el uso del recocido cambió a un color verde, en la figura 22 se muestra este cambio.

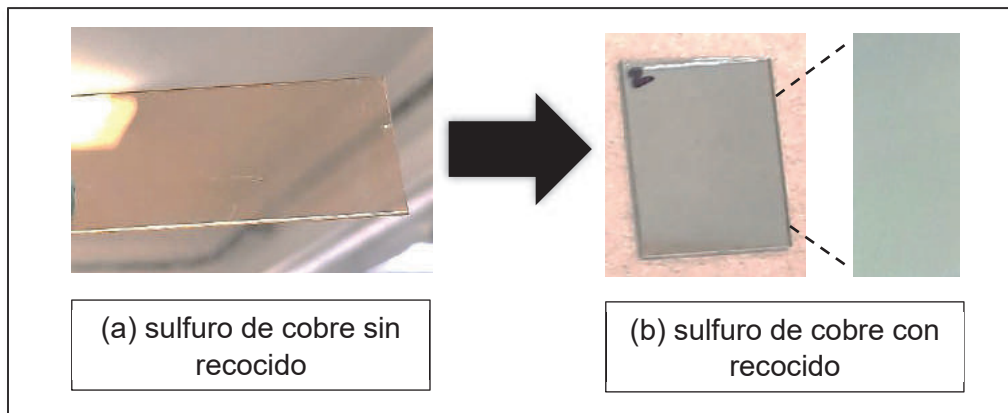


Figura 22. Efectos en el cambio de color en las películas de sulfuro de cobre en (a) sin recocido y en (b) con recocido.

Los valores de transmitancia para los recocidos de 80°C, 140°C y 200°C se muestran en las figuras 23, 24, y 25 respectivamente. Las películas fueron elegidas con ayuda de las técnicas estructurales y morfológicas eligiendo todos los tiempos de recocido de 5, 10, 20 y 30 minutos. En las figuras se aprecia una película con etiqueta S/T el cual es el control en cada medición. Se aprecia una tendencia en la disminución de la transmitancia con la aplicación del recocido, lo que también es reportado en la literatura [19]. Se observa un rango de transmitancia de los 390 a 1050 nm en la región visible del espectro electromagnético y un porcentaje de transmitancia de 18 a 68%, similar al reportado en la literatura [52][88][89]. El

aumento brusco en el valor de transmitancia en ~ 415 nm se le atribuye a presencia de nanocristales de covelita CuS [23].

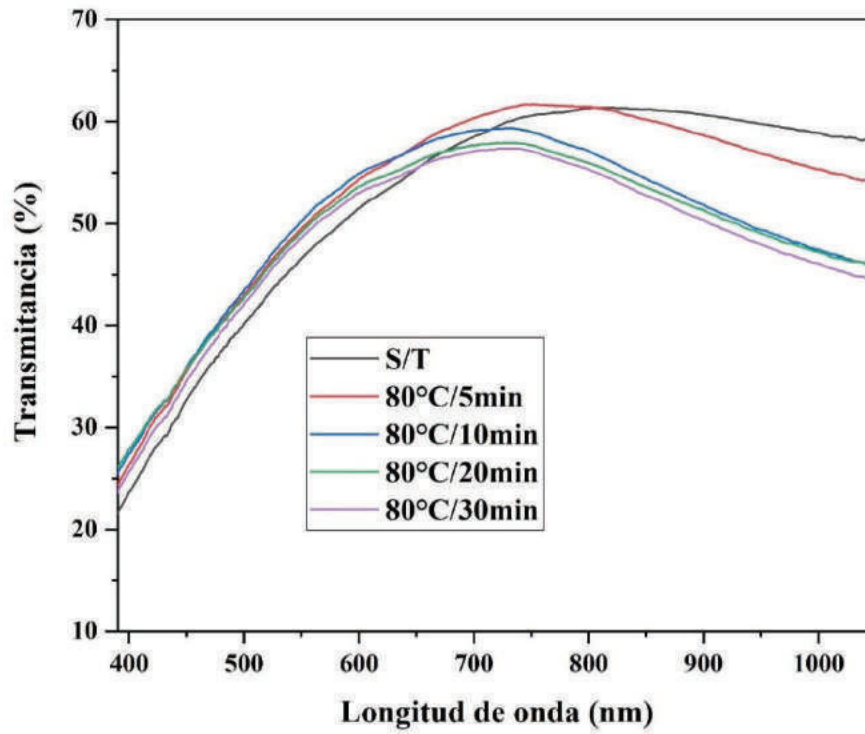


Figura 23. Valores de transmitancia en el espectro Ultravioleta-Visible de sulfuro de cobre a una temperatura de 80°C de recocido, S/T es la película control sin recocido.

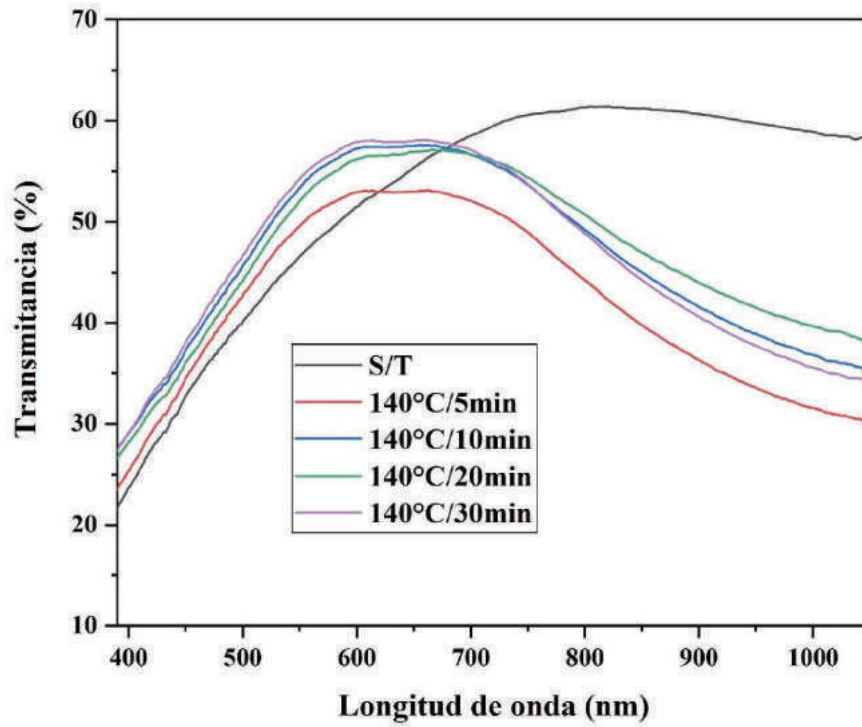


Figura 24. Valores de transmitancia en el espectro Ultravioleta-Visible de sulfuro de cobre a una temperatura de 140°C de recocido, S/T es la película control sin recocido.

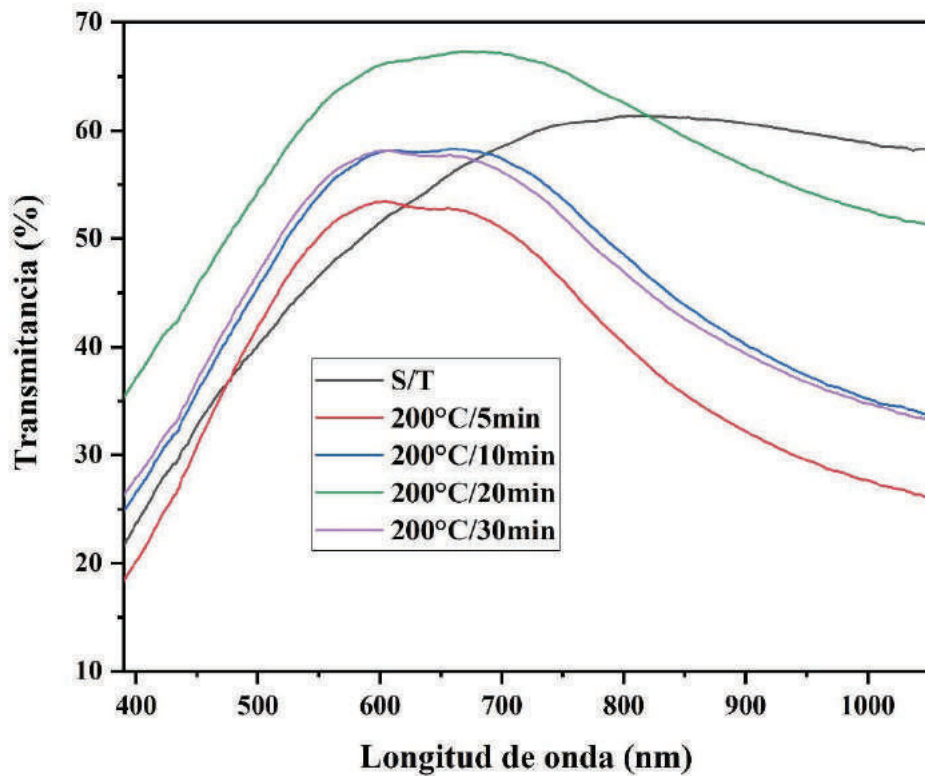


Figura 25. Valores de transmitancia en el espectro Ultravioleta-Visible de sulfuro de cobre a una temperatura de 200°C de recocido, S/T es la película control sin recocido.

Para encontrar los valores del coeficiente de absorción se utilizó la siguiente ecuación:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4T^2R^2} - (1-R)^2}{2RT^2} \right] \quad (5.2.1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, R es la reflectancia, T es la transmitancia, y d es la distancia que recorre la luz (espesor de la película). Los valores obtenidos de muestran en la tabla 7, donde se usó una estadística de distribución en los valores de Transmitancia comparando 696 datos en las mediciones del espectro visible usando el equipo Lambda 20 (S= 14.37271) y el analizador de películas delgadas Filmetrics F2 aRTie (S= 12.37081). El análisis estadístico de varianza mostró que las mediciones con el equipo aRTie cuentan con una menor dispersión por lo que se utilizó para analizar los datos. Una descripción más detalla de este análisis estadístico se encuentra en la parte de anexos.

Tabla 7. Valores promedio de los coeficientes de absorción para el sulfuro de cobre a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Coeficiente de absorción α (cm ⁻¹)	TRATAMIENTOS TÉRMICOS							
	S/T	80°C/ 30 min	100°C/ 30 min	120°C/ 30 min	140°C/ 30 min	160°C/ 30 min	180°C/ 30 min	200°C/ 30 min
	1.6x10 ⁴	4x10 ⁴	4.2x10 ⁴	5.4x10 ⁴	5x10 ⁴	4.6x10 ⁴	3.3x10 ⁴	4.3x10 ⁴

Para obtener el valor de ancho de banda prohibida E_g se utilizó el método de Tauc, el cual utiliza la siguiente formula[90][91][92]:

$$(\alpha hv) = K(hv - E_g)^m \quad (5.2.2)$$

Donde hv es la energía del fotón incidente, E_g es el ancho de banda prohibida, K es una constante, y m es el valor que depende de la transición electrónica.

Tomando el valor de la energía de la luz incidente en eV ($h\nu$) y la relación con el coeficiente de absorción $(\alpha h\nu)^2$, para una transición electrónica directa [39][36][51][52][53], es posible determinar E_g mediante una interpolación con el eje X. La figura 26 muestra los resultados obtenidos, mostrando que el E_g se mantiene en aproximadamente 1.47 eV.

Una comparativa de los cambios del ancho de banda prohibida según el tipo de fase de sulfuro de cobre que pueden estar presentes se muestra en la tabla 8, donde se aprecian dicho ancho de banda en unidades de eV con las posibles transiciones. Los E_g que más se aproximan al material de estudio son los de las fases covelita con un intervalo de 1.27 a 1.75 eV, la calcocita con 1.5 eV por lo que se refuerzan las observaciones realizadas anteriormente que las posibles fases que estén presentes son en mayor proporción covelita, digenita y posiblemente calcocita.

Tabla 8. Valor de ancho de banda prohibida óptico según la fase de sulfuro de cobre presente [14][38][110][111][112][113].

PROHIBIDA (E_g)	
Cu₂S	1.5 eV
Cu_{1.95}S	1.3 eV (directa)
Cu_{1.8}S	2.3 eV
Cu_{1.75}S	2.54 eV
Cu₃₉S₂₈	1.96 (directa)
CuS	1.27 - 1.75 eV (directa)

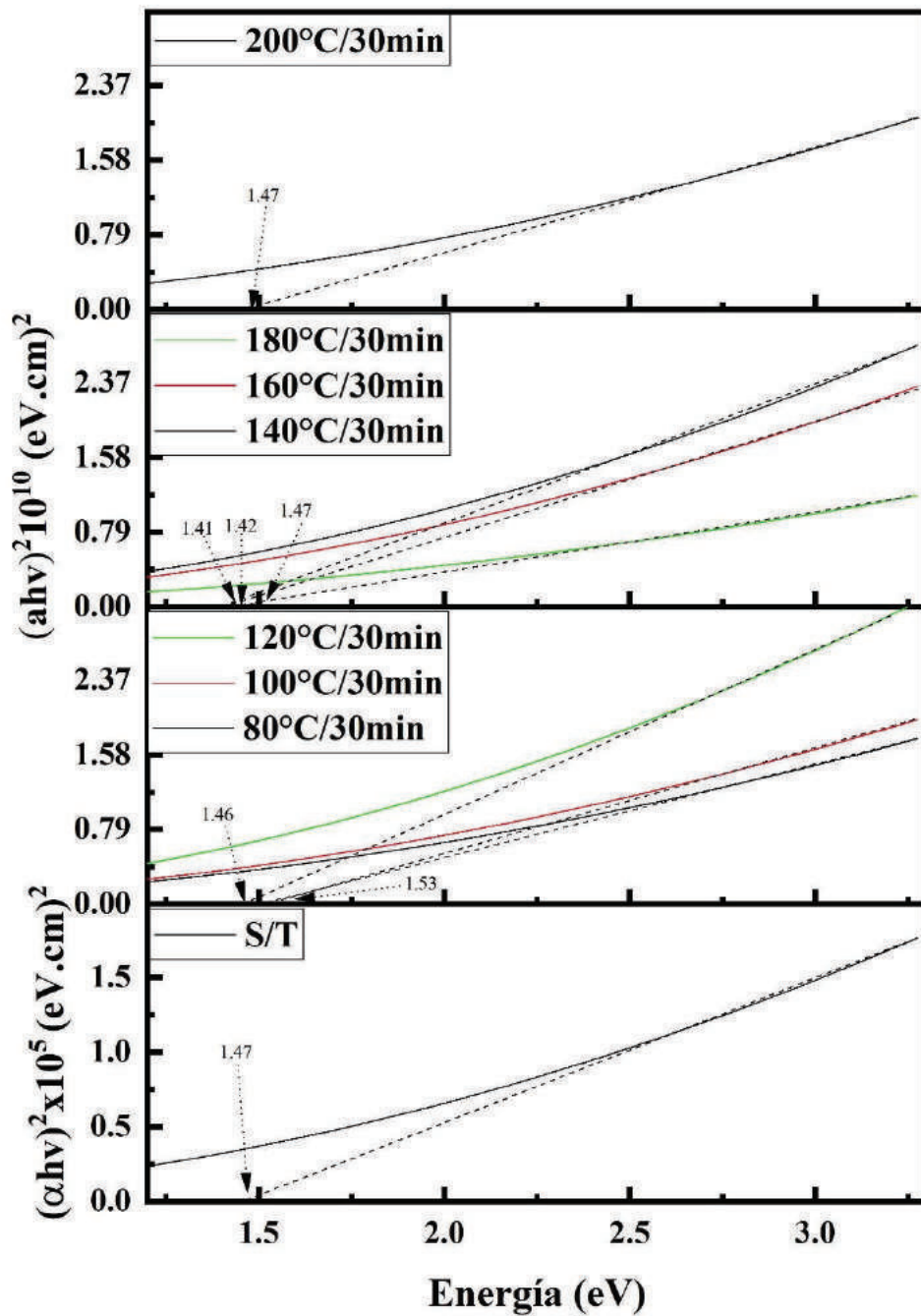


Figura 26. Valores de ancho de banda prohibida para el sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (S/T), y para los diferentes valores de temperatura a tiempos de 30 minutos

En la tabla 9 se organizan los valores de ancho de banda prohibida para cada uno de los tratamientos térmicos analizados por el método óptico utilizando la espectroscopía Ultravioleta-Visible.

Tabla 9. Valores de ancho de banda prohibida de sulfuro de cobre con tratamientos térmicos de 80°C a los 200°C a un tiempo de 30 minutos. Uso del método de Tauc.

		TRATAMIENTOS TÉRMICOS							
		80°C/ 30min	100°C/ 30min	120°C/ 30min	140°C/ 30min	160°C/ 30min	180°C/ 30min	200°C/ 30min	
E_g (eV)	S/T	1.47	1.53	1.46	1.46	1.41	1.42	1.47	1.47

Si bien se ve una tendencia en mantener el valor del ancho de banda prohibida a un valor de 1.47 el análisis de los resultados de las pruebas eléctricas puede dar una mejor explicación del comportamiento de este material como semiconductor.

5.3 Propiedades eléctricas

5.3.1 Corriente contra Voltaje (I-V)

La respuesta eléctrica de las películas delgadas de CuS_x a diferentes temperaturas de recocido se muestran en la figura 27, donde se observa que el sulfuro de cobre sin tratamiento térmico (S/T) no presenta una respuesta al aplicarle un voltaje de excitación a temperatura ambiente. El sulfuro de cobre tratado térmicamente a 140°C y 200°C por 30 minutos presenta una respuesta al aplicarle un voltaje de 3 voltios a temperatura ambiente. Este comportamiento del sulfuro de cobre sin tratamiento térmico se le puede atribuir a una alta resistencia de este material la cual cambia a medida que las temperaturas de los tratamientos térmicos son aplicadas; este análisis se realizó en la prueba de la resistividad.

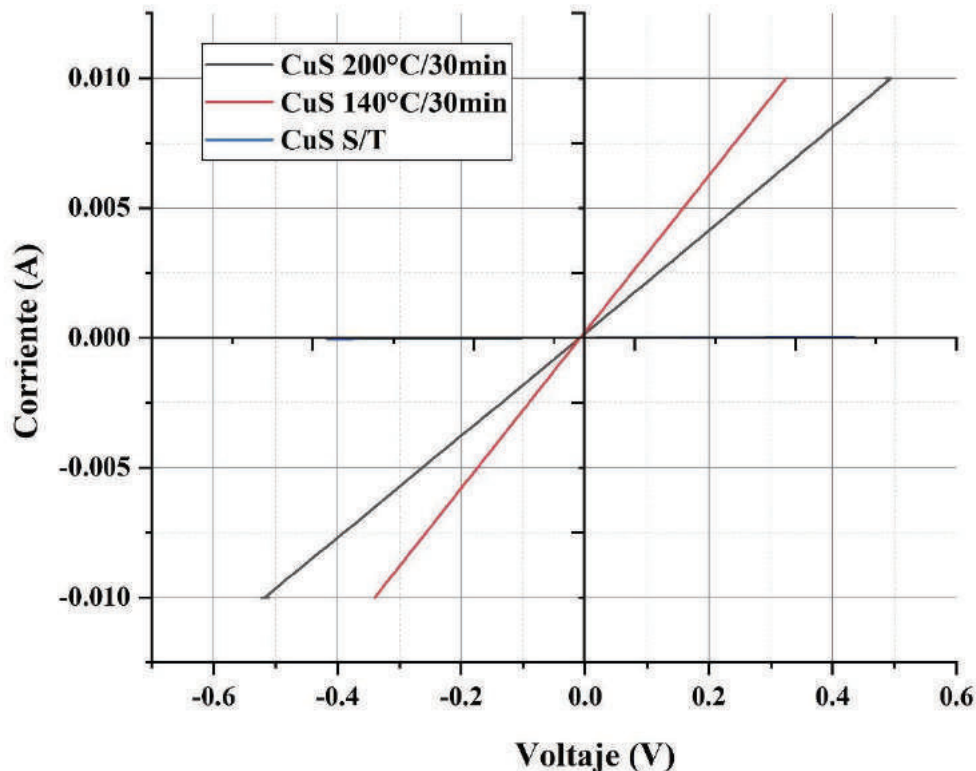


Figura 27. Medición de corriente contra voltaje (I-V) de películas delgadas de CuS_x con diferentes temperaturas de tratamiento térmico

Se presenta un aumento en la corriente análogo al que presenta la mezcla de covelita-roxbyta, que a su vez es el que presenta un comportamiento metálico en la prueba I-V [81]; por lo tanto, es posible que el material presente una estructura pronomiadamente de covelita [93]. Según la literatura si estuviera presente una estructura de calcocita el comportamiento del material sería análogo al de un diodo Schottky [28][94].

5.3.2 Resistividad a diferentes temperaturas

Los resultados de las mediciones de resistividad y conductividad, realizadas a las películas de CuSx con diferentes temperaturas de recocido se muestran en la tabla 10. Se observa un valor de la resistividad relativamente baja en el orden de las milésimas, el comportamiento que se observa al irse desplazando desde la película control sin tratamiento térmico S/T que cuenta con una resistividad tan elevada que el equipo no fue capaz de obtener el valor, hasta llegar a los 200°C es de una tendencia en disminuir el valor de la resistividad al ir aumentando la temperatura y tiempos de tratamiento térmico; este comportamiento es el que se observa en semiconductores. Si nos centramos en los valores donde en las pruebas calorimétricas se observó un cambio de fase, las cuales son 140°C por 30 minutos y 200°C por 30 minutos, observamos que: las conductividades son diferentes en ambas temperaturas siendo en 200°C menor, esto indica que la variación en la resistividad es característico de la fase presente.

La figura 28 muestra una representación gráfica del comportamiento de la resistividad para cada temperatura en función del tiempo de tratamiento térmico. Se observa que la película de sulfuro de cobre control S/T no está presente ya que cuenta con una alta resistividad que no es cuantificable con el equipo de medición. Al ir aumentando las temperaturas de tratamiento se observa una estabilidad de la resistividad con los valores más bajos en la gráfica; como la conductividad es la

inversa a la resistividad es lógico suponer que esas películas son las que cuentan con una mayor conductividad, propiedad que puede ser aprovechada en aplicaciones futuras.

Tabla 10. Valores de resistividad y de conductividad obtenidos mediante el equipo de las cuatro sondas SES instruments modelo DFP-03

TRATAMIENTO TÉRMICO	Voltaje (V)	Resistividad ρ (Ω.cm)	Conductividad σ (Ω^{-1}.cm$^{-1}$)
S/T	-	--	--
80°C / 5 min	1.145	0.00680	147.03071
80°C / 10 min	0.592	0.00352	284.37528
80°C / 20 min	1.120	0.00665	150.31265
80°C / 30 min	0.516	0.00307	326.26002
100°C / 5 min	1.997	0.01186	84.30154
100°C / 10 min	1.006	0.00598	167.34609
100°C / 20 min	0.600	0.00356	280.58361
100°C / 30 min	0.695	0.00413	242.23046
120°C / 5 min	1.248	0.00741	134.89597
120°C / 10 min	0.345	0.00205	487.97150
120°C / 20 min	0.282	0.00168	596.98641
120°C / 30 min	0.367	0.00218	458.71980
140°C / 5 min	0.457	0.00271	368.38111
140°C / 10 min	0.228	0.00135	738.37793
140°C / 20 min	0.397	0.00236	424.05584
140°C / 30 min	0.319	0.00189	527.74347
160°C / 5 min	0.299	0.00178	563.04404
160°C / 10 min	0.331	0.00197	508.61078
160°C / 20 min	0.628	0.00373	268.07352
160°C / 30 min	0.247	0.00147	681.57963
180°C / 5 min	0.184	0.00109	914.94657
180 °C / 10 min	0.197	0.00117	854.56938
180°C / 20 min	0.261	0.00155	645.01980
180°C / 30 min	0.276	0.00164	609.96438
200°C / 5 min	0.301	0.00179	559.30288
200°C / 10 min	0.331	0.00197	508.61078
200°C / 20 min	0.170	0.00101	990.29511
200°C / 30 min	0.229	0.00136	735.15357

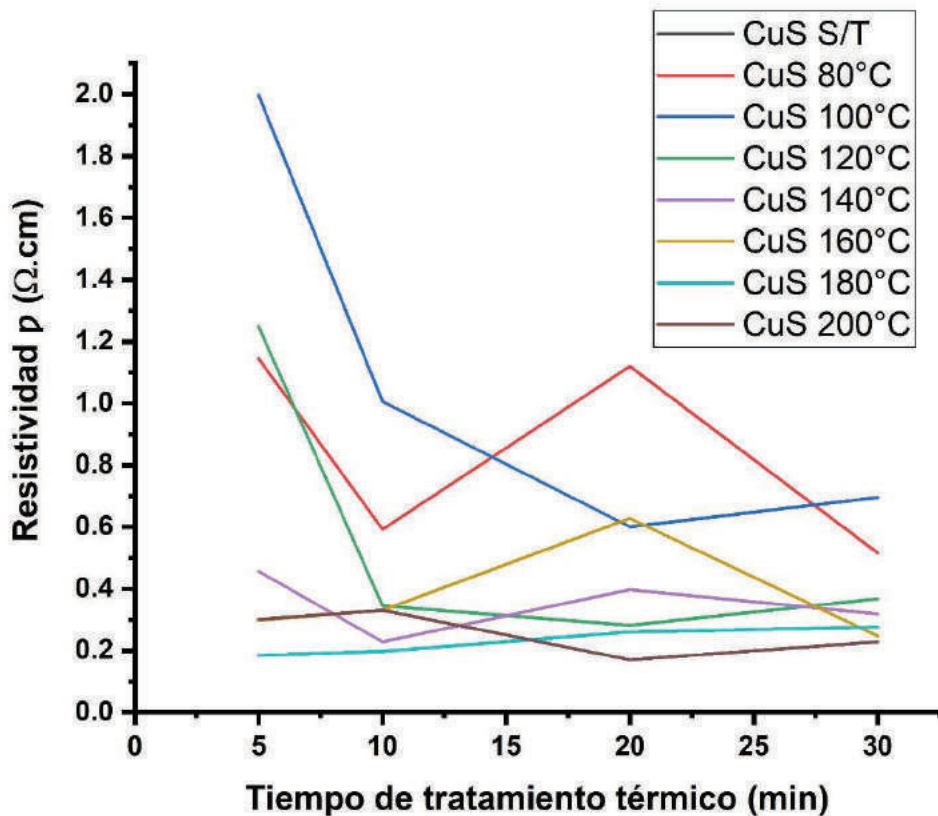


Figura 28. Variación de la resistividad contra tiempo de tratamiento térmico en películas delgadas de sulfuro de cobre a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, en atmosfera de aire.

Para complementar el análisis de la resistividad se realizó un análisis del cambio de la resistividad de las películas tratadas térmicamente en función de la temperatura por un barrido de temperatura 313 K a los 403 K en intervalos de medición de 10 K.

Se puede apreciar en la información que muestra la gráfica del cambio de la resistividad en función de la temperatura en la figura 29, que la muestra de CuS_x S/T es la que presenta una mayor resistividad la cual no aparece la señal hasta valores altos de temperatura; la muestra $140^\circ\text{C}/30\text{min}$ sigue con un comportamiento de resistividad alta en comparación con las restantes muestras, observando una tendencia en la disminución de la resistividad al subir la temperatura, comportamiento que se observa para las muestras de CuS_x $80^\circ\text{C}/30\text{min}$, $100^\circ\text{C}/30\text{min}$, y $120^\circ\text{C}/30\text{min}$. Según se observa en la gráfica la resistividad disminuye al incrementar la temperatura de tratamiento térmico. Este comportamiento se puede deber a un cambio de fase por el calentamiento del material; según la literatura la digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) es una fase de sulfuro de cobre que mantiene un comportamiento “metálico” por la baja resistividad que presenta; en cambio la fase calcocita con una composición de Cu_2S lo consideran un semiconductor tipo-p. El cambio estequiométrico en la cantidad de cobre juega un papel importante en el comportamiento de este material como “metal” y como semiconductor tipo-p. La conducción tipo-p se le atribuye a los huecos libres de los niveles aceptores vacantes de cobre [51][95]; ocasionando que el nivel de Fermi se posicione a valores cercanos al nivel de la banda de valencia. Por lo tanto, en la calcocita se espera obtener un valor de ancho de banda prohibida mayor en comparación a las fases con estequiometría menor en cantidad de cobre.

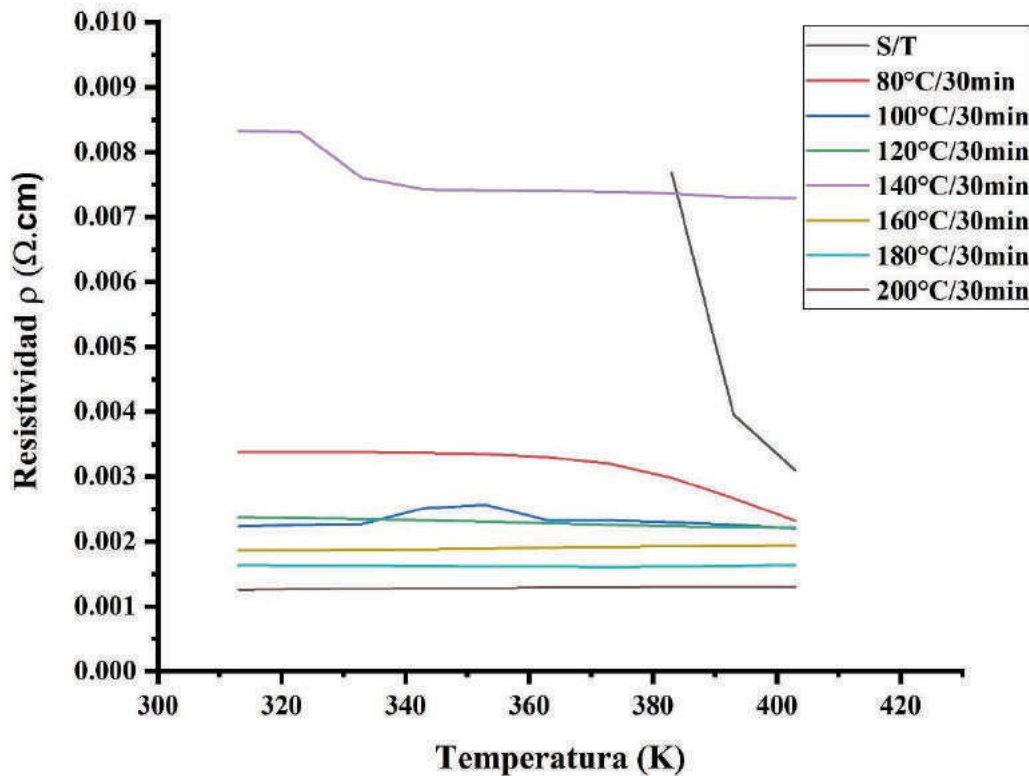


Figura 29. Análisis del cambio de la resistividad en función de la temperatura en el rango de los 313 K a los 403 K en intervalos de medición de 10 K.

Un análisis de la variación de la conductividad en función de la temperatura, como la realizada por Bougnot et al.[96] muestra información sobre la estructura; en el trabajo de investigación de Bougnot se menciona que a temperaturas cercanas a los 90°C la fase predominantemente es calcocita con estructura hexagonal; a temperaturas altas menores a los 400°C la fase predominantemente es digenita la cual cuenta con una conductividad mayor.

Para entender mejor el comportamiento eléctrico es preciso realizar un análisis del ancho de banda prohibida o band gap eléctrico mediante un análisis del logaritmo natural de la resistividad en función del inverso de la temperatura. Los datos obtenidos se muestran en la figura 30. Para obtenerlo se realizó una gráfica

de $\ln p$ vs T^{-1} , luego se trazó una línea paralela al eje de las ordenadas y perpendicular al eje de las abscisas posicionándonos en la parte más recta de la curva. Los valores de E_g obtenidos se muestran en la siguiente tabla, donde se aprecia una tendencia en disminuir el valor al pasar de temperaturas bajas a las altas de recocido:

Tabla 11. Valores de ancho de banda prohibida eléctrico para el sulfuro a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico (método eléctrico).

TRATAMIENTOS TÉRMICOS								
	S/T	80°C/ 30min	100°C/ 30min	120°C/ 30min	140°C/ 30min	160°C/ 30min	180°C/ 30min	200°C/ 30min
E_g (eV)	0.172	0.011	0.275	0.022	0.172	0.009	0.004	0.004

Los valores que se obtuvieron del E_g eléctrico son menores en comparación al E_g óptico. Dicho ancho de banda prohibida es la barrera energética que separa la banda de valencia de la banda de conducción por lo que el valor encontrado en eV es la energía necesaria para pasar un electro de la banda de valencia a banda de conducción; los fenómenos de transición electrónica dentro del material es un tema para futuras investigaciones para la descripción de este comportamiento eléctrico del sulfuro de cobre, ya que indica que al aplicarle un campo eléctrico se promueve una ruta con ancho de banda menor. Este comportamiento eléctrico se le puede atribuir a que el sulfuro de cobre sea un material degenerado; lo que provoca que presente en propiedades eléctricas valores altos de concentración de acarreadores de $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, valores de resistividad de $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ y en las propiedades ópticas un alto valor de α de $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [97][98]. El estudio de este fenómeno puede ser de vital importancia en aplicaciones tecnológicas.

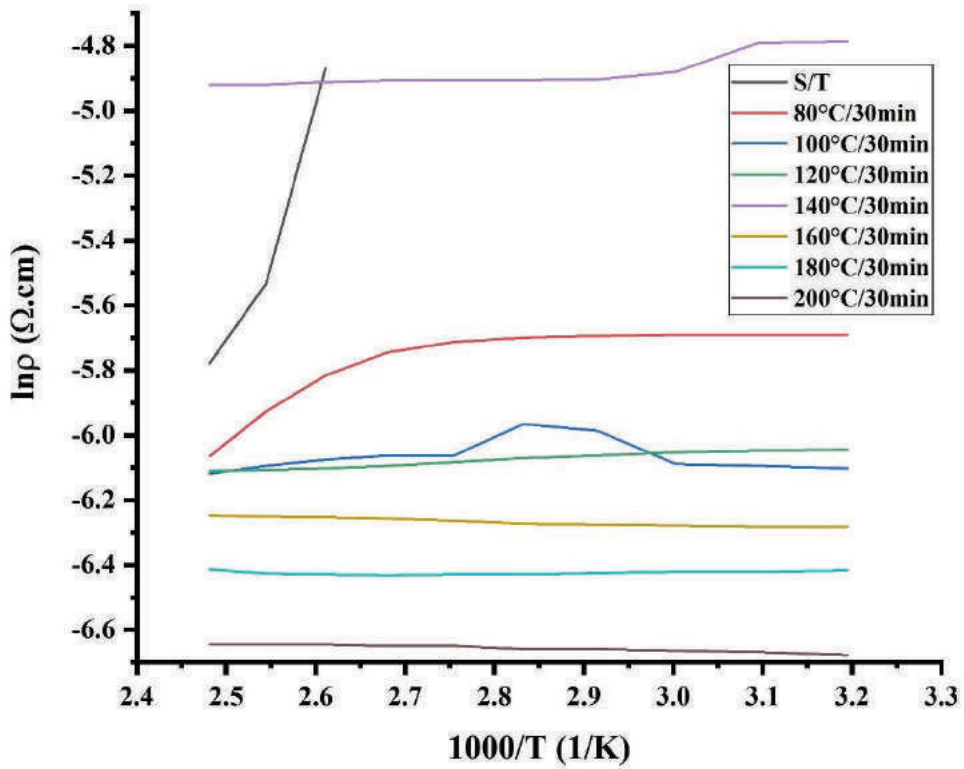


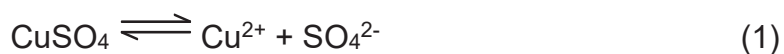
Figura 30. Análisis del logaritmo natural de la resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) en función del inverso de la temperatura (en Kelvin) para la obtención del band gap eléctrico del sulfuro de cobre a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

5.4 Determinación del mecanismo de reacción

El mecanismo de reacción en la síntesis y deposición del sulfuro de cobre se presenta en cuatro etapas: la primera etapa es llamada incubación, donde se produce el equilibrio de las especies químicas; la segunda etapa es llamada nucleación, donde se manejan dos posibles hipótesis; la tercera etapa es llamada de crecimiento donde se inicia la formación de la película y la cuarta etapa es llamada terminación donde finaliza el crecimiento de la película. Las etapas se llevan a cabo en equilibrios dinámicos de reacciones químicas que determinan el tipo de reacción; una descripción general es que cuando predomina el tipo de reacción homogénea se favorece la formación de precipitado en el fondo del vaso reactor, conocido como polvos, y cuando predomina el tipo de reacción heterogénea se favorece la formación de la película en el sustrato, esto producido de una manera lenta y gradual.

Etapa 1 – Incubación. En esta etapa se presenta el equilibrio de las especies químicas en múltiples reacciones en solución acuosa; se presenta cada reacción según la secuencia de la incorporación de cada reactivo.

Se disuelve el CuSO_4 en agua destilada realizando una dilución, el compuesto se separa en sus respectivos iones mediante una disociación.



La disociación involucra la distribución de cargas en la molécula de agua por las diferencias de electronegatividades del átomo de oxígeno y los átomos de hidrogeno; lo que ocasiona la generación de cargas parciales y una polaridad. Dicha polaridad le da la capacidad al agua de formar interacciones electrostáticas con otras moléculas polares y con iones. En la figura 30 se muestra este suceso

producido en el CuSO_4 . Se aprecia que las moléculas de agua rodean a los iones formando una capa, de forma esférica, la cual es llamada capa de hidratación, aquí las cargas parciales negativas del átomo de oxígeno interaccionan con la carga positiva del ion cobre y del ion sulfato.

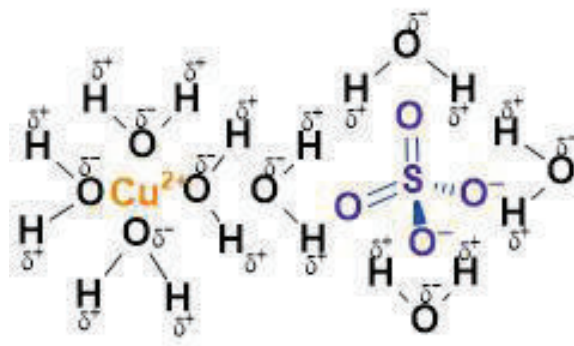
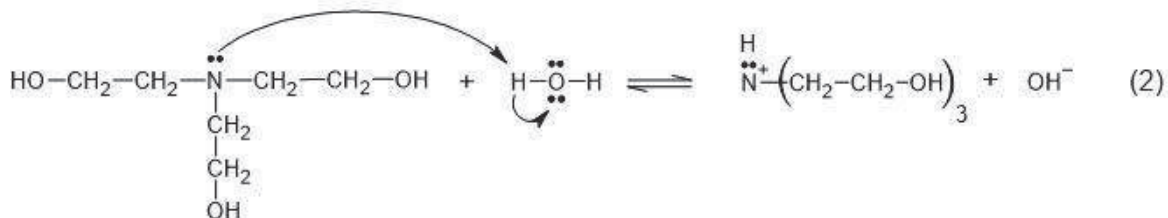


Figura 31. Moléculas de agua interactuando con iones cobre en color anaranjado y iones sulfato en color azul mediante interacciones electrostáticas. Las cargas parciales en los átomos de oxígeno y de hidrógeno del agua se presentan mediante la letra griega delta.

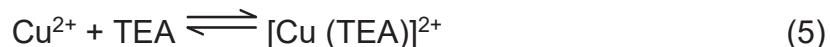
La trietanolamina (TEA) en solución hidroliza las moléculas de agua por medio del par de electrones no compartidos en el nitrógeno del grupo amino.



Los siguientes reactivos son la incorporación de hidróxido de amonio e hidróxido de sodio a la solución. El equilibrio que se mantiene es el siguiente:



Se origina la formación del ion complejo de cobre + TEA [99][100][101][102]:



Al mismo tiempo se produce un complejo de cobre con el amoníaco en la solución [103][104][105]. Con un número de coordinación de cuatro del cobre es posible la unión de cuatro amoníacos a la estructura, figura 32 [106][107][108].

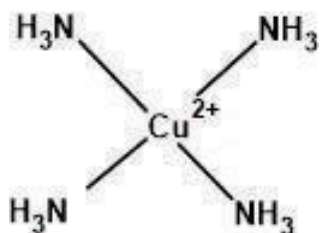
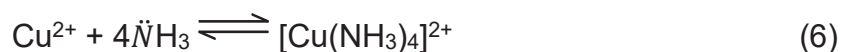
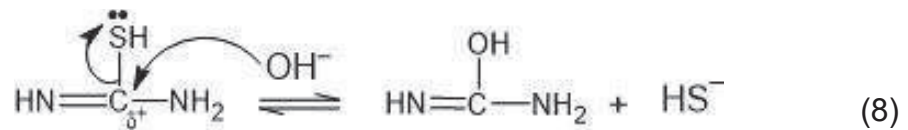
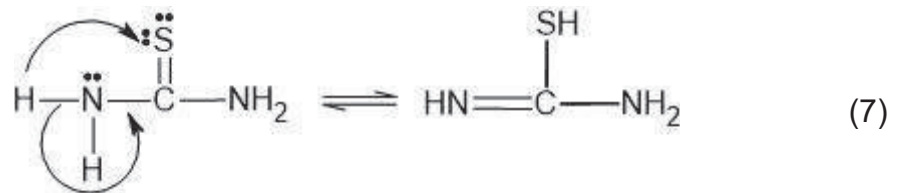


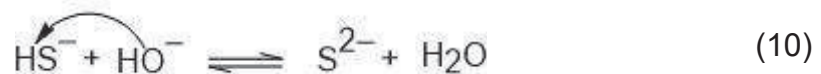
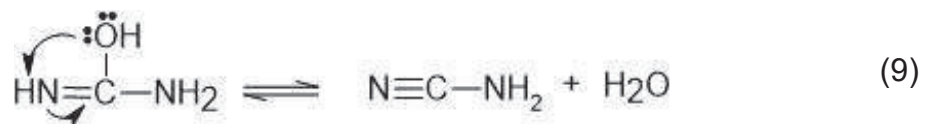
Figura 32. Formación de complejo de cobre con amoníaco, estructura plana.

De esta manera el ion cobre Cu^{2+} ya no está libre en la solución. Sin embargo, es necesario que quede una mínima parte libre.

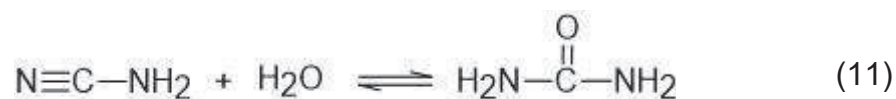
El ion azufre no está libre, porque para que se libere lentamente se tiene que hidrolizar la tiourea. Lo que ocurre es una tautomerización de la molécula, seguido por una reacción con los iones hidroxilo.



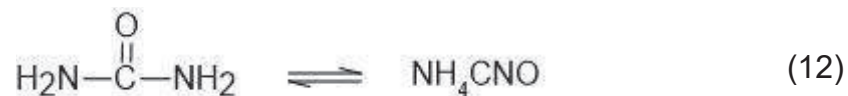
Los electrones libres en los productos de la ecuación (8) así como la presencia de grupos hidroxilo en la solución de reacción promueven la generación de las ecuaciones (9) y (10).



La cianamida de la ecuación (9) en presencia de agua se hidroliza, formando los productos de la ecuación (11).



La urea, formada en la ecuación (11), a su vez se hidroliza formando el producto de la ecuación (12).



El producto formado en la ecuación (12) en presencia de agua forma el ion fulminato, el cual en presencia de dos moléculas de agua forma los productos mostrados en la ecuación (13). El ion bicarbonato, producto de la reacción, produce a su vez dióxido de carbono en estado gaseoso mostrado en la ecuación (14).





En este momento de la reacción el complejo de TEA y cobre de la ecuación (5) se hidroliza liberando los iones de cobre lenta y gradualmente, ecuación (15); lo que genera los iones cobre necesarios y de interés para la reacción con los iones azufre liberados de la ecuación (10).



En esta etapa de incubación la solución se observa de un color azul por la presencia del sulfato de cobre.

Etapa 2. Nucleación

Hipótesis A: En la solución queda un mínimo de iones cobre, el restante se encuentra acomplejado.

En esta etapa tomando la primera hipótesis, el inicio de la nucleación se lleva a cabo por la interacción de los iones cobre en la solución con la superficie del sustrato de vidrio; el sustrato está conformado por uniones de silicio y de óxido de silicio; los átomos de oxígeno con sus pares de electrones no compartidos le

confieren al vidrio una carga negativa. Además, las uniones de óxido de silicio se pueden romper y formar grupos hidroxilo en la superficie del vidrio, la figura 33 muestra esta explicación. Las fuerzas de atracción que se generan son de tipo Van der Waals [89]

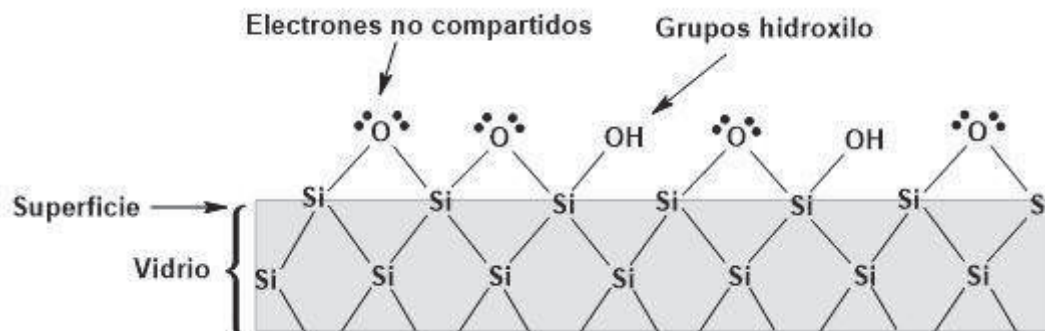


Figura 33. Representación de la superficie del vidrio con la presencia de electrones no compartidos que generan cargas negativas y grupos hidroxilo producto del rompimiento de enlaces de silicio.

Al tener presentes grupos hidroxilo en la superficie del vidrio, los iones cobre interactúan con ellos formando los centros de nucleación o núcleos $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$. Después los iones azufre S^{2-} sustituyen los grupos hidroxilo OH^- generando las primeras capas de sulfuro de cobre.

Hipótesis B. Los iones complejo formados se adhieren a la superficie del sustrato, es ahí cuando se hidrolizan formando la primera capa de sulfuro de cobre.

En esta etapa de nucleación, la primera capa no es percibida visualmente; si se dio la nucleación de manera exitosa es cuando la película de sulfuro de cobre se adhiere al sustrato. Cuando la etapa de crecimiento inicia se ve un cambio de color y una leve suspensión lo que indica la formación de agregados (clusters) en la solución

Etapa 3. Crecimiento

En esta etapa es cuando se forma la película delgada. Después de formarse la primera capa de sulfuro de cobre, continúa creciendo ion por ion y después mixto cluster por cluster. La precipitación está en competencia de dos maneras: una es la precipitación homogénea donde se forman los precipitados de manera espontánea formando agregados grandes que se depositan en el fondo del vaso reactor; la otra precipitación es la heterogénea y es cuando se da el crecimiento ion por ion, así como el crecimiento cluster por cluster. Para la formación de la película es necesario que la precipitación que predomine sea de tipo heterogénea, en la figura 34 se muestra las capas que se producen en el sustrato cuando la precipitación es de tipo heterogénea.

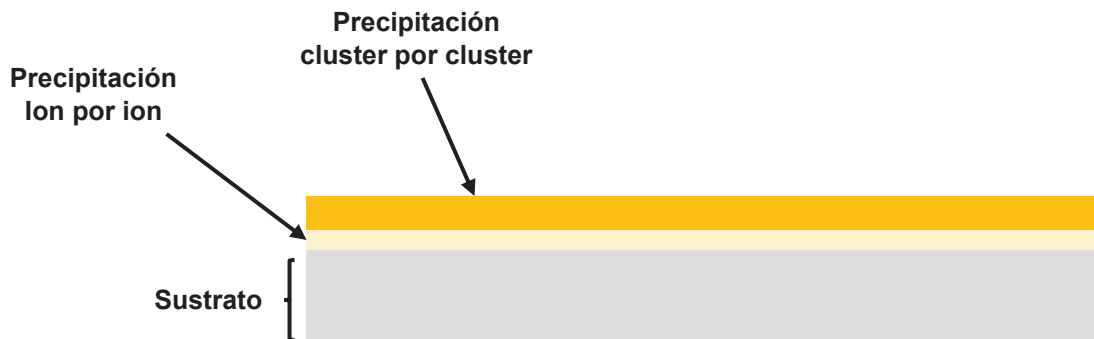


Figura 34. Capas producidas en un sustrato de vidrio cuando se produce la precipitación ion por ion (primera capa) y la precipitación cluster por cluster (segunda capa).

Etapa 4. Terminación

- a) Se forma una película polvosa que se quita al lavar el sustrato después de sacarlo de la solución de reacción, además hay precipitado visible.
- b) Cuando termina el tiempo de reacción que se le allá dado.
- c) Cuando se terminan los reactantes de la reacción, es decir cuando se terminen las fuentes de los iones precursores.

A lo largo de este trabajo de investigación se lograron sintetizar películas delgadas de sulfuro de cobre homogéneas mediante la técnica de deposición por baño químico; la pregunta de investigación era si al aplicarle tratamientos térmicos, también conocido como recocido, el material sufriría cambios en su morfología y en su estructura, y a su vez si dichos cambios impactarían en las propiedades ópticas y eléctricas del material. Se planteó un posible mecanismo de reacción, tema que se menciona poco en la literatura. La prueba de partida fue la calorimétrica DSC-TGA ya que indicó que el material sufría cambios a dos temperaturas, se les atribuye a las fases presentes, lo que originó la pregunta ¿Qué fases son? La técnica de DRX confirmó las estructuras en esas temperaturas las cuales fueron de covelita y de digenita; sin embargo, la estructura más probable es covelita. La prueba por microscopia Raman ayudó a confirmar la presencia de covelita. Las propiedades eléctricas del material describen al sulfuro de cobre como un material con baja resistividad y que dicha resistividad disminuye al ir aumentando la temperatura, ese comportamiento es típico de los semiconductores tipo-p. Las pruebas ópticas muestran variaciones de la transmitancia con el uso del recocido, también muestran un E_g con un valor bajo. La suma de las técnicas utilizadas confirmó que sí hay cambios estructurales en este material y que las propiedades eléctricas y ópticas son modificadas por dichos cambios. Investigaciones posteriores pueden llegar a revelar propiedades desconocidas de este material que lo encaminen a aplicaciones futuras.

6. CONCLUSIONES

Según los resultados encontrados se concluye que se logró sintetizar películas delgadas de sulfuro de cobre y caracterizarlas a diferentes temperaturas de recocido. Los tratamientos térmicos de recocido mostraron tener un impacto en la estructura del material sintetizado ya que las pruebas de caracterización demostraron la presencia de fases al variar los parámetros del tratamiento térmico; dichas fases se comportan óptica y eléctricamente diferentes lo que comprueba la hipótesis de que los cambios morfológicos-estructural tiene un impacto en las propiedades del material. Estudios publicados describen al sulfuro de cobre como un material semiconductor que puede ser sintetizado por diferentes técnicas de deposición en sustrato, muestran la estructura presente a cierta temperatura, pero no dan un seguimiento de la variación morfológico-estructural con los cambios de temperatura, así como plantear un mecanismo sólido en la síntesis. Se encontró que el recocido desempeña un papel importante en la modulación del comportamiento óptico y eléctrico del sulfuro de cobre ya que promueve la formación de fases cristalinas que presentan propiedades únicas como lo es la baja resistividad, respuesta óptica en la región visible y un comportamiento interesante en la transición electrónica en la prueba de las propiedades eléctricas. Los valores de ancho de banda prohibida en el análisis óptico, así como las pruebas eléctricas, muestran que este material semiconductor es apto para una aplicación en investigaciones posteriores, por lo que un estudio más detallado puede ayudar a entender y aprovechar las propiedades del material.

7. PERSPECTIVAS

A partir de los estudios y discusiones de este proyecto de investigación los trabajos futuros que se pueden realizar sobre el sulfuro de cobre en película delgada pueden ser:

- Los enfocados en un estudio más detallado utilizando técnicas de caracterización como es la técnica del efecto Hall para determinar el tipo de portadores mayoritarios.
- Un análisis detallado de fotoluminiscencia en función del espesor de película.
- La respuesta de este material hacia estímulos de luz realizando pruebas de fotorespuesta a diferentes longitudes de onda.
- El uso de dopajes es otro punto de importancia que se puede investigar en trabajos futuros, amplificando las propiedades del material esperando obtener buenos resultados en las pruebas eléctricas y ópticas.
- Un estudio detallado de los fenómenos de transición electrónica para obtener más información del comportamiento eléctrico del material.

En general el campo de aplicación del sulfuro de cobre es amplio y se requiere de investigaciones futuras para aprovechar su potencial.

8. REFERENCIAS

- [1] Springer, *Hanbook Of Thin Film Technology*, Firts. Berlin, 2015.
- [2] E. Nieto, P. Durán, C. Moure, and J. Fernández, “Películas delgadas: fabricación y aplicaciones.,” *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*, vol. 33, no. 5, pp. 245–258, 1994.
- [3] A. D. A. Buba and J. S. A. Adelabu, “Electrical Conductivity of CUXS Thin Film Deposited by Chemical Bath Deposition (CBD) Technique,” vol. 17, p. 9, 2009.
- [4] W. H. Bloss, F. Pfisterer, and H. W. Schock, “Chapter 3 Polycrystalline li-iv-Rela . Ted Thin Film Solar Cells,” *Plenum Press. New York*, 1988, doi: https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9945-2_3.
- [5] S. H. Chaki, M. P. Deshpande, and J. P. Tailor, “Characterization of CuS nanocrystalline thin films synthesized by chemical bath deposition and dip coating techniques,” *Thin Solid Films*, vol. 550, pp. 291–297, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.11.037.
- [6] M. Salavati-Niasari, S. Alizadeh, M. Mousavi-Kamazani, N. Mir, O. Rezaei, and E. Ahmadi, “Surfactant-Free Fabrication of Copper Sulfides (CuS, Cu₂S) via Hydrothermal Method,” *J. Clust. Sci.*, vol. 24, no. 4, pp. 1181–1191, 2013, doi: 10.1007/s10876-013-0608-x.
- [7] D. Cabrera-German *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.*, vol. 481, no. November 2018, pp. 281–295, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.054.
- [8] D. L. Smith, *Thin-film deposition: principles and practice*, vol. 33, no. 06. 1996.
- [9] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices: Third Edition*. 2006.
- [10] L. Gilbert N., “The atom and the molecule,” vol. 1448, no. 1913, pp. 762–785, 1916.
- [11] G. L. Miessley, P. J. Fischer, and D. A. Tarr, “Molecular Orbitals,” in *Inorganic Chemistry*, 5a ed., Pearson Educación, 2014, pp. 117–126.
- [12] G. L. Miessley, P. J. Fischer, and D. A. Tarr, “Molecular Orbitals and Band Structure,” in *Inorganic Chemistry*, 5a ed., 2014, pp. 229–233.
- [13] R. Chang and K. Goldsby, “Teoría de las bandas de conductividad eléctrica,” in *Química*, 11a ed., México, 2013, pp. 941–943.
- [14] X. Yu and X. An, “Controllable hydrothermal synthesis of Cu₂S nanowires on the copper substrate,” *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 3, pp. 252–254, 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2009.10.051.

- [15] P. Zhang and L. Gao, "Copper sulfide flakes and nanodisks," *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 8, pp. 2007–2010, 2003, doi: 10.1039/b305584a.
- [16] A. Weitz, J. Worrall, and F. Wudl, "Facile nanoparticle synthesis within a polar polysulfone active matrix," *Adv. Mater.*, vol. 12, no. 2, pp. 106–109, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(200001)12:2<106::AID-ADMA106>3.0.CO;2-D.
- [17] A. I. Ekimov, A. L. Efros, and A. A. Onushchenko, "Quantum size effect in semiconductor microcrystals," *Solid State Commun.*, vol. 56, no. 11, pp. 921–924, 1985, doi: 10.1016/S0038-1098(85)80025-9.
- [18] A. Zaier, A. Meftah, A. Y. Jaber, A. A. Abdelaziz, and M. S. Aida, "Annealing effects on the structural, electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique," *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 27, no. 4, pp. 356–360, 2015, doi: 10.1016/j.jksus.2015.04.007.
- [19] A. E. Pop, V. Popescu, M. Danila, and M. N. Batin, "Optical properties of Cu_xS NANO-powders," *Chalcogenide Lett.*, vol. 8, no. 6, pp. 363–370, 2011.
- [20] K. R. Nemade and S. A. Waghuley, "Band gap engineering of CuS nanoparticles for artificial photosynthesis," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 39, pp. 781–785, 2015, doi: 10.1016/j.mssp.2015.05.045.
- [21] M. T. S. Nair, L. Guerrero, and P. K. Nair, "Conversion of chemically deposited CuS thin films to Cu_{1.8}S and Cu_{1.96}S by annealing," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 10, pp. 1164–1169, 1998, doi: 10.1088/0268-1242/13/10/019.
- [22] F. A. Sabah, N. M. Ahmed, Z. Hassan, and H. S. Rasheed, "Effect of Annealing on the Electrical Properties of Cu_xS Thin Films," *Procedia Chem.*, vol. 19, pp. 15–20, 2016, doi: 10.1016/j.proche.2016.03.005.
- [23] N. Mukherjee, A. Sinha, G. G. Khan, D. Chandra, A. Bhaumik, and A. Mondal, "A study on the structural and mechanical properties of nanocrystalline CuS thin films grown by chemical bath deposition technique," *Mater. Res. Bull.*, 2011, doi: 10.1016/j.materresbull.2010.10.004.
- [24] A. S. Hadi, A. H. Wanas, S. H. Azara, and K. J. Al-Adilee, "An Investigation of Structural and Optical Properties of CuS Thin Film Prepared by Chemical Bath Deposition," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1234, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1234/1/012049.
- [25] F. A. Sabah, N. M. Ahmed, Z. Hassan, and H. S. Rasheed, "CuS P-type thin film characteristics for different copper to Sulphur molar ratios for light emitting diode application," vol. 2, no. 13, pp. 95–99, 2015.
- [26] P. V. Quintana-Ramirez *et al.*, "Growth evolution and phase transition from chalcocite to digenite in nanocrystalline copper sulfide: Morphological, optical and electrical properties," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 1542–1552, 2014, doi: 10.3762/bjnano.5.166.
- [27] J. Santos Cruz, S. A. Mayén Hernández, F. Paraguay Delgado, O. Zelaya Angel, R. Castanedo Pérez, and G. Torres Delgado, "Optical and electrical

properties of thin films of CuS nanodisks ensembles annealed in a vacuum and their photocatalytic activity," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/178017.

- [28] L. Isac, A. Duta, A. Kriza, S. Manolache, and M. Nanu, "Copper sulfides obtained by spray pyrolysis - Possible absorbers in solid-state solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15 SPEC. ISS., pp. 5755–5758, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.073.
- [29] M. W. K Brodtman, PA Crossley, GT Noel, "REVIEW AND EVALUATION OF SOLAR-CELL DEVELOPMENT EFFORTS," WASHINGTON, D.C., 1968.
- [30] F. Shirland, J. Hietanen, F. Augustine, and F. Bower, "Development of cadmium sulfide thin film photovoltaic cells," USA, 1965.
- [31] R. R. CHAMBERLIN and J. S. SKARMAN, "CHEMICALLY SPRAYED THIN FILM PHOTOVOLTAIC CONVERTERS," vol. 9, no. 1, pp. 819–823, 1966.
- [32] C. Efficiency *et al.*, "The Design and Fabrication of Thin-Film CdS/Cu₂S Cells of 9.1 5-Percent Conversion Efficiency," vol. 50, no. 4, pp. 645–650, 1980.
- [33] Y. Wu *et al.*, "Synthesis and Photovoltaic Application of Copper (I) Sulfide Nanocrystals," vol. 25, no. 1, pp. 2–6, 2008.
- [34] K. D. Yuan *et al.*, "Fabrication and microstructure of p-type transparent conducting CuS thin film and its application in dye-sensitized solar cell Fabrication and microstructure of p -type transparent conducting CuS thin film and its application in dye-sensitized solar cell," vol. 132106, no. 2008, pp. 1–4, 2013, doi: 10.1063/1.2991441.
- [35] J. Li, Y. Zhang, Y. Wang, C. Xue, J. Liang, and G. Jiang, "Formation of Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell by CBD-annealing route : Comparison of Cu and CuS in stacked layers SnS / Cu (S) / ZnS," *Sol. ENERGY*, vol. 129, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1016/j.solener.2016.01.023.
- [36] N. P. Huse, A. S. Dive, K. P. Gattu, and R. Sharma, "An experimental and theoretical study on soft chemically grown CuS thin film for photosensor application," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 67, no. January, pp. 62–68, 2017, doi: 10.1016/j.mssp.2017.05.010.
- [37] V. Vinayakumar, S. Shaji, D. Avellaneda, J. A. Aguilar-Martínez, and B. Krishnan, "Copper antimony sulfide thin films for visible to near infrared photodetector applications," *RSC Adv.*, vol. 8, no. 54, pp. 31055–31065, 2018, doi: 10.1039/C8RA05662E.
- [38] A. A. Sagade and R. Sharma, "Copper sulphide (Cu_xS) as an ammonia gas sensor working at room temperature," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 133, no. 1, pp. 135–143, 2008, doi: 10.1016/j.snb.2008.02.015.
- [39] G. Heidari, M. Rabani, and B. Ramezanzadeh, "Application of CuS–ZnS PN junction for photoelectrochemical water splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 15, pp. 9545–9552, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.176.

- [40] L. Qian, J. Mao, X. Tian, H. Yuan, and D. Xiao, "In situ synthesis of CuS nanotubes on Cu electrode for sensitive nonenzymatic glucose sensor," *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 176, pp. 952–959, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2012.09.076.
- [41] S. Goel, F. Chen, and W. Cai, "Synthesis and Biomedical Applications of Copper Sulfi de Nanoparticles : From Sensors to Theranostics," pp. 1–15, 2013, doi: 10.1002/sml.201301174.
- [42] K. Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition Techniques Principles, Methods, Equipment and Applications, Second Editon*. 2002.
- [43] M. A. Sangamesha, K. Pushpalatha, G. L. Shekar, and S. Shamsundar, "Preparation and Characterization of Nanocrystalline CuS Thin Films for Dye-Sensitized Solar cells," *ISRN Nanomater.*, vol. 2013, pp. 1–8, 2013, doi: 10.1155/2013/829430.
- [44] K. Anuar, W. T. Tan, N. Saravanan, L. K. Khor, and S. M. Ho, "Effects of Deposition Time on the Chemical Bath-deposited CuS Thin Films," *J. Nepal Chem. Soc.*, vol. 25, pp. 2–8, 2010, doi: 10.3126/jncs.v25i0.3276.
- [45] Y. Lu, X. Meng, G. Yi, and J. Jia, "In situ growth of CuS thin films on functionalized self-assembled monolayers using chemical bath deposition," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 356, no. 2, pp. 726–733, 2011, doi: 10.1016/j.jcis.2011.01.031.
- [46] G. Hodes, "General Review," in *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*, 2002, pp. 42–92.
- [47] D. Skoog, D. M. West, H. F. James, and S. R. Crouch, "Introducción a los métodos especroquímicos," in *Fundamenos de química analítica*, 9a ed., pp. 650–674.
- [48] M. Xin, K. W. Li, and H. Wang, "Synthesis of CuS thin films by microwave assisted chemical bath deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 5, pp. 1436–1442, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.08.104.
- [49] G. Hodes, "Characterization techniques - some cautions," in *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, 2002, pp. 36–40.
- [50] M. Cota-Leal, D. Cabrera-German, M. Sotelo-Lerma, M. Martínez-Gil, and 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 CuS 2 and subsequent iodination," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 95, no. February, pp. 59–67, 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2019.02.016.
- [51] S. Couve, L. Gousskov, L. Szepessy, J. Vedel, and E. Castel, "Resistivity and optical transmission of CuxS layers as a function of composition," *Thin Solid Films*, vol. 15, no. 2, pp. 223–231, 1973, doi: 10.1016/0040-6090(73)90046-1.

- [52] E. Güneri and A. Kariper, "Optical properties of amorphous CuS thin films deposited chemically at different pH values," *J. Alloys Compd.*, vol. 516, pp. 20–26, 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.11.054.
- [53] A. B. F. Martinson, S. C. Riha, E. Thimsen, J. W. Elam, and M. J. Pellin, "Structural, optical, and electronic stability of copper sulfide thin films grown by atomic layer deposition," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 6, pp. 1868–1878, 2013, doi: 10.1039/c3ee40371h.
- [54] P. Larkin, "Introduction: Infrared and Raman Spectroscopy," in *Infrared and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*, USA: Elsevier, 2011, pp. 1–5.
- [55] P. Larkin, "Basic Principles," in *Infrared and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*, USA: Elsevier, 2011, pp. 7–15.
- [56] P. Larkin, "The Raman scattering process," in *Infrared and Raman Spectroscopy - Principles and Spectral Interpretation*, USA: Elsevier, 2011, pp. 15–17.
- [57] D. R. Askeland, P. P. Fulay, and W. J. Wright, "Arreglos atómicos e iónicos," in *Ciencia e ingeniería de materiales*, 6a ed., México: CENGAGE Learning, 2011, pp. 55–100.
- [58] J. McKelvey, "Análisis cristalográfico con rayos X," in *Física del estado sólido y de semiconductores*, México: Limusa Noriega, 1996, pp. 31–48.
- [59] B. . Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, 2a ed. USA: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY INC., 1978.
- [60] N. James, "Niveles de orden," in *Ciencia de materiales aplicaciones en ingeniería*, Alfaomega Grupo Editor, S.A. de C.V., 2010, p. 35.
- [61] D. Skoog, J. Holler, and S. Crouch, "Microscopía electrónica de barrido," in *Principios de Análisis Instrumental*, 6a ed., CENGAGE Learning, 2008, pp. 608–613.
- [62] H. J. Leamy, "Charge collection scanning electron microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 6, 1982, doi: 10.1063/1.331667.
- [63] H. Chen *et al.*, "Thermal Conductivity during Phase Transitions," *Adv. Mater.*, vol. 31, no. 6, pp. 1–7, 2019, doi: 10.1002/adma.201806518.
- [64] D. Skoog, J. Holler, and S. Crouch, "Métodos térmicos," in *Principios de Análisis Instrumental*, 6a ed., CENGAGE Learning, 2008, pp. 894–904.
- [65] G. Höhne, W. Hemminger, and H. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2a ed. USA: Springer, 2003.
- [66] M. Chávez Portillo *et al.*, "Structural properties of sulfur copper (CuS) nanocrystals grown by chemical bath deposition," *Optik (Stuttg.)*, vol. 208, no. March, p. 164518, 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.164518.

- [67] C. William and D. Rethwisch, "Electrical conduction," in *Fundamentals of materials science and engineering - An Integrated Approach*, 4th ed., 2012, pp. 484–494.
- [68] D. R. Askeland, P. P. Fulay, and W. J. Wright, "Materiales electrónicos," in *Ciencia e ingeniería de materiales*, 10th ed., México: CENGAGE Learning, 2011, pp. 718–758.
- [69] N. Ashcroft and D. Mermin, "28. Homogeneous Semiconductors," in *Solid State Physics*, Harcourt CollegePublisher, 1976, pp. 561–577.
- [70] A. María, J. Gonzalez, and N. Ospina, "Obtención de la energía de gap del germanio (Ge)," no. August, pp. 0–2, 2019.
- [71] K. M. Gadave and C. D. Lokhande, "Formation of Cux S films through a chemical bath deposition process," *Thin Solid Films*, vol. 229, no. 1, pp. 1–4, 1993, doi: 10.1016/0040-6090(93)90397-8.
- [72] C. Kittel, "Wave equation in a periodic potencial and fermi surface and metals," in *Introduction to solid state physics*, 8th ed., USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 169–172 and 223–226.
- [73] L. Valdes, Member, and Ire, "Resistivity Measurements on Germanium for Transistor," *Proceeding IRE*, vol. 29, pp. 420–427, 1954.
- [74] P. K. Nair, M. T. S. Nair, H. M. K. K. Pathirana, R. A. Zingaro, and E. A. Meyers, "Structure and Composition of Chemically Deposited Thin Films of Bismuth Sulfide and Copper Sulfide: Effect on Optical and Electrical Properties," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 3, pp. 754–759, 1993, doi: 10.1149/1.2056153.
- [75] E. Hirahara, "The Physical Properties of Cuprous Sulfides-Semiconductors.," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 6, no. 6. pp. 422–427, 1951, doi: 10.1143/JPSJ.6.422.
- [76] M. Nafees, M. Ikram, and S. Ali, "Thermal behavior and decomposition of copper sulfide nanomaterial synthesized by aqueous sol method," *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 10, no. 2, pp. 635–641, 2015.
- [77] Y. He *et al.*, "High thermoelectric performance in non-toxic earth-abundant copper sulfide," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 23, pp. 3974–3978, 2014, doi: 10.1002/adma.201400515.
- [78] S. Wang and S. Yang, "Growth behaviour of straight crystalline copper sulphide nanowires," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 10, no. 1, pp. 39–45, 2000, doi: 10.1002/1099-0712(200001/02)10:1<39::aid-amo396>3.3.co;2-u.
- [79] S. Olsen, "Synthesis of Copper Sulphides: A Green Chemistry Microwave Approach," 2020, [Online]. Available: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1459887/FULLTEXT01.pdf>.
- [80] S. U. Offiah, F. I. Ezema, R. U. Osuji, and S. C. Ezugwu, "Structural and

spectral analysis of chemical bath deposited copper sulfide thin films for solar energy conversions,” *Dig. J. Nanomater. Biostructures*, vol. 7, no. 1, pp. 165–173, 2012.

- [81] M. Kundu, T. Hasegawa, K. Terabe, and M. Aono, “Effect of sulfurization conditions on structural and electrical properties of copper sulfide films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 7, 2008, doi: 10.1063/1.2903599.
- [82] C. G. Munce, G. K. Parker, S. A. Holt, and G. A. Hope, “A Raman spectroelectrochemical investigation of chemical bath deposited Cu_xS thin films and their modification,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 295, no. 1–3, pp. 152–158, 2007, doi: 10.1016/j.colsurfa.2006.08.045.
- [83] D. E. Ortiz-Ramos, A. I. Martínez-Enríquez, and L. A. González, “CuS films grown by a chemical bath deposition process with amino acids as complexing agents,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 89, no. August 2018, pp. 18–25, 2019, doi: 10.1016/j.mssp.2018.08.016.
- [84] P. Kumar, M. Gusain, and R. Nagarajan, “Synthesis of $Cu_{1.8}S$ and CuS from copper-thiourea containing precursors; Anionic (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) influence on the product stoichiometry,” *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 7, pp. 3065–3070, 2011, doi: 10.1021/ic102593h.
- [85] S. Xi *et al.*, “Micro-Raman study of thermal transformations of sulfide and oxysalt minerals based on the heat induced by laser,” *Minerals*, vol. 9, no. 12, 2019, doi: 10.3390/min9120751.
- [86] P. A. Ajibade and N. L. Botha, “Synthesis and structural studies of copper sulfide nanocrystals,” *Results Phys.*, vol. 6, pp. 581–589, 2016, doi: 10.1016/j.rinp.2016.08.001.
- [87] N. L. Botha and P. A. Ajibade, “Effect of temperature on crystallite sizes of copper sulfide nanocrystals prepared from copper(II) dithiocarbamate single source precursor,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 43, pp. 149–154, 2016, doi: 10.1016/j.mssp.2015.12.006.
- [88] J. Podder, R. Kobayashi, and M. Ichimura, “Photochemical deposition of Cu_xS thin films from aqueous solutions,” *Thin Solid Films*, vol. 472, no. 1–2, pp. 71–75, 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2004.06.137.
- [89] I. Puspitasari, T. P. Gujar, K. D. Jung, and O. S. Joo, “Simple chemical preparation of CuS nanowhiskers,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 140, no. 3, pp. 199–202, 2007, doi: 10.1016/j.mseb.2007.04.012.
- [90] J. Kundu and D. Pradhan, “Influence of precursor concentration, surfactant and temperature on the hydrothermal synthesis of CuS: Structural, thermal and optical properties,” *New J. Chem.*, vol. 37, no. 5, pp. 1470–1478, 2013, doi: 10.1039/c3nj41142g.
- [91] M. S. Shinde, P. B. Ahirrao, I. J. Patil, and R. S. Patil, “Thickness dependent

electrical and optical properties of nanocrystalline copper sulphide thin films grown by simple chemical route,” *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 50, no. 9, pp. 657–660, 2012.

- [92] F. Ghribi, A. Alyamani, Z. Ben Ayadi, K. Djessas, and L. El Mir, “Study of CuS Thin Films for Solar Cell Applications Sputtered from Nanoparticles Synthesised by Hydrothermal Route,” *Energy Procedia*, vol. 84, no. 216, pp. 197–203, 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.12.314.
- [93] S. Erokhina, V. Erokhin, C. Nicolini, F. Sbrana, D. Ricci, and E. Di Zitti, “Microstructure origin of the conductivity differences in aggregated CuS films of different thickness,” *Langmuir*, vol. 19, no. 3, pp. 766–771, 2003, doi: 10.1021/la026433s.
- [94] I. Popovici, L. Isac, and a Duta, “Electrical Conductivity in Copper Sulfides-Influence of the Deposition Parameters and Precursor’S Concentration.,” *Bull. Transilv. Univ. Brasov*, vol. 2, no. 51, pp. 1–4, 2009, [Online]. Available: <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&profile=ehost&scope=sit e&authtype=crawler&jrnl=20652119&AN=52551801&h=ngJnXMHD9pgklj7rY ym41T9BtFM4rLOIGaxg5rJc+9StCkgcOkkYEI1wDlyQdKNgkoVGEyn/bMWB Lud9P6te6g==&crl=c>.
- [95] S. G. Ellis, “Flash evaporation and thin films of cuprous sulfide, selenide, and telluride,” *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 7, pp. 2906–2912, 1967, doi: 10.1063/1.1710022.
- [96] J. Bougnot, F. Guastavino, H. Luquet, and D. Sodini, “On the electrical properties of Cu_xS ,” *Phys. Status Solidi*, vol. 8, no. 2, pp. K93–K96, 1971, doi: 10.1002/pssa.2210080240.
- [97] J. George and K. S. Joseph, “Reactively evaporated copper sulphide films,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 45, no. 3, pp. 341–344, 1984, doi: 10.1016/0022-3697(84)90039-8.
- [98] M. Adelifard, H. Eshghi, and M. M. B. Mohagheghi, “An investigation on substrate temperature and copper to sulphur molar ratios on optical and electrical properties of nanostructural CuS thin films prepared by spray pyrolysis method,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 15, pp. 5733–5738, 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.02.079.
- [99] R. S. Bjerrum Jammik, Vishal Agarwala Bradri, “Metal Ammine Formation in Solution. XXI. On the Formation of Di(triethanolamine)di-/z-hydroxodicopper(II) and other Complexes in the Copper(II) —Triethanolamine System,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 35, pp. 685–692, 1981.
- [100] K. H. Whitmire, J. Chris Hutchison, A. Gardberg, and C. Edwards, “Triethanolamine complexes of copper,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 294, no. 2, pp. 153–162, 1999, doi: 10.1016/S0020-1693(99)00274-1.
- [101] J. M. Boiling *et al.*, “Some copper (II) ethanolamine complexes,” vol. 32, no. li, pp. 3263–3269, 1970.

- [102] J. M. Bolling and J. L. Hall, "Spectrophotometric Investigation of the Copper(II) Ion-Triethanolamine Complex," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 16, pp. 3953–3955, 1953, doi: 10.1021/ja01112a022.
- [103] P. Vas-Umnuay and C. Chang, "Growth Kinetics of Copper Sulfide Thin Films by Chemical Bath Deposition," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. P120–P129, 2013, doi: 10.1149/2.008304jss.
- [104] A. Mondal and P. Pramanik, "Effect of Bath Parameters Thin Films of CuSe on Chemically Deposited," pp. 116–119, 1984.
- [105] P. A. Ilenikhena, "Comparitive Studies of Improved Chemical Bath Deposited Copper Sulphide (CuS) and Zinc Sulphide (ZnS) Thin Films at 320K and Possible Applications," pp. 59–67, 2008.
- [106] C. Peng *et al.*, "Study on the mechanism of copper–ammonia complex decomposition in struvite formation process and enhanced ammonia and copper removal," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 51, pp. 222–233, 2017, doi: 10.1016/j.jes.2016.06.020.
- [107] L. yuan CHAI *et al.*, "Two-sectional struvite formation process for enhanced treatment of copper–ammonia complex wastewater," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 27, no. 2, pp. 457–466, 2017, doi: 10.1016/S1003-6326(17)60052-9.
- [108] A. R. Johnson, T. M. McQueen, and K. T. Rodolfa, "Species distribution diagrams in the copper-ammonia system: An updated and expanded demonstration illustrating complex equilibria," *J. Chem. Educ.*, vol. 82, no. 3, pp. 408–414, 2005, doi: 10.1021/ed082p408.
- [109] W. Daniel, "1.6 Medidas de dispersión," in *Bioestadística - Base para el análisis de las ciencias de la salud*, 4a ed., Limusa Noriega, 1991, pp. 40–42.
- [110] Y. Rodríguez-Lazcano, H. Martínez, M. Calixto-Rodríguez, and A. Núñez Rodríguez, "Properties of CuS thin films treated in air plasma," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 21, pp. 5951–5955, 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.075.
- [111] M. Behboudnia and B. Khanbabaee, "Investigation of nanocrystalline copper sulfide Cu₇S₄ fabricated by ultrasonic radiation technique," *J. Cryst. Growth*, vol. 304, no. 1, pp. 158–162, 2007, doi: 10.1016/j.jcrysgr.2007.02.016.
- [112] A. V. Naumov, V. N. Semenov, A. N. Lukin, and E. G. Goncharov, "Phase composition of copper sulfide films produced from copper salt-thiourea complexes," *Inorg. Mater.*, vol. 38, no. 3, pp. 271–273, 2002, doi: 10.1023/A:1014779018372.
- [113] A. E. Raevskaya, A. L. Stroyuk, S. Y. Kuchmii, and A. I. Kryukov, "Catalytic activity of CuS nanoparticles in hydrosulfide ions air oxidation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 212, no. 1–2, pp. 259–265, 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2003.11.010.

9. ANEXOS

Participaciones académicas

Se participó en el XIV Coloquio Bienal en Ciencia de Materiales realizado el jueves 11 de marzo, con el tema: "EVALUACIÓN DEL EFECTO TÉRMICO EN LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS, ÓPTICAS Y MORFOLÓGICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE COBRE SINTETIZADO POR DEPOSICIÓN EN BAÑO QUÍMICO".

Análisis estadístico de dispersión

Utilizando la varianza es posible obtener que tan dispersos están los datos con respecto al valor de la media. Si todos los datos son iguales no hay dispersión; si no todos son iguales, hay dispersión en los datos. Cuando los valores de un conjunto de observaciones están distribuidos muy próximos a su media, la dispersión es menor que cuando están distribuidos en un intervalo amplio. Para calcular la varianza muestral (S^2) se requiere sacar el promedio de los cuadrados de las desviaciones medias alrededor de la media:

$$S^2 = \frac{\sum(X-\bar{X})^2}{n-1} \quad (1-1 \text{ varianza muestral})$$

Como la varianza posee unidades cuadradas no es una forma adecuada de presentar los datos originales, aplicando la raíz cuadrada a la varianza se obtiene una medida de dispersión adecuada para los datos analizados, la expresión resultante es llamada desviación estándar muestral [109]. La presentación de los datos incluyendo la desviación estándar toma la forma:

$$\bar{X} \pm S \quad (1-2)$$

Donde \bar{X} es el valor de la media y S: desviación estándar muestral.