



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Propiedades mecánicas e influencia de la temperatura de deposición sobre la morfología en monocristales de Cu_3BiS_3 usados como capa absorbente enceldas solares

Arturo Edison Aparicio Guzmán

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C., Colombia

2011

Propiedades mecánicas e influencia de la temperatura de deposición sobre la morfología en monocristales de Cu_3BiS_3 usados como capa absorbente en celdas solares

Arturo Edison Aparicio Guzmán

Trabajo de grado dirigido presentado como requisito parcial para optar al título de
Magister en Ciencias Física

Director:

Ph.D. Anderson Dussan Cuenca

Grupo de Investigación:

Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá D.C., Colombia

2011

*A mis padres, por su apoyo para poder lograr
lo que hasta hoy se he alcanzado.*

Resumen

En este trabajo presentamos los resultados obtenidos de la caracterización estructural, morfológica y mecánica de películas delgadas de Cu_3BiS_3 , a través de las técnicas de microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía de barrido electrónico (SEM), perfilometría y difracción de rayos X en haz rasante (XRD). Las muestras fueron fabricadas por medio de evaporación secuencial de las especies metálicas Bi y Cu, en una atmosfera rica en S. A partir de las imágenes de AFM se pudo observar un crecimiento en forma de placas en la superficie gobernado por regiones aisladas atribuidas a granos característicos del material. La fase Cu_3BiS_3 fue evidenciada en los espectros de XRD y se observa un crecimiento ortorrómbico indexando todos los picos del espectro. Un cálculo a partir de medidas de la altura media de los picos usando la fórmula de Scherrer permitió encontrar un valor para el tamaño de grano característico alrededor de 20 nm. No se observó presencia de impurezas en el material como consecuencias de las etapas de deposición. A partir del refinamiento de los espectros de XRD por el método Rietveld se observa un buen ajuste entre los obtenidos experimentalmente y los simulados por el modelo. Se presenta una correlación entre los parámetros de deposición, las propiedades de crecimiento y mecánicas del material.

Palabras clave: Estructura y morfología de películas delgadas, Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), Difracción de Rayos X, Perfilometría, Metrología de superficies, Medición de Stress.

Abstract

In this work, we present the morphological, structural and mechanical properties of Cu_3BiS_3 thin films. We used atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM), profilometer and X-ray diffraction (XRD). The samples were fabricated by sequential evaporation of metallic species Cu and Bi in an atmosphere rich in S. From the AFM images was seen as a growth plate in the area ruled by isolated grains attributed to characteristics of the material. Cu_3BiS_3 phase was evidenced in the XRD spectra and there was an increase orthorhombic indexing all the peaks of the spectrum. We calculated from measurements of the average height of the peaks using the Scherrer formula to find a possible value for the typical grain size around 20 nm. Not observe the presence of impurities in the material as a result of the stages of deposition. From the refinement of the XRD spectra by the Rietveld method shows a good match between the experimentally obtained and simulated by the model. A correlation between deposition parameters, properties of material growth and mechanical properties is presented.

Keywords: Thin film structure and morphology, Atomic force microscopy (AFM), Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, Profilometry, Surface Metrology, Stress Measurement.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Introducción	1
1. DETALLES EXPERIMENTALES	7
2.1. Introducción	7
2.2. Técnica de Deposición Física en Fase de Vapor (PVD)	8
2.3. Técnicas de Caracterización	9
2.3.1. Difracción de Rayos X	9
2.3.2. Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	12
2.3.3. Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)	14
2.3.4. Perfilómetro	17
2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	20
3.1. Difracción de Rayos X	20
3.2. Propiedades Morfológicas	24
3.3. Propiedades Mecánicas	27
3.3.1. Espesor de la Película	27
3.3.2. Tensión Biaxial	28
3. Conclusiones y recomendaciones	33
Bibliografía	35

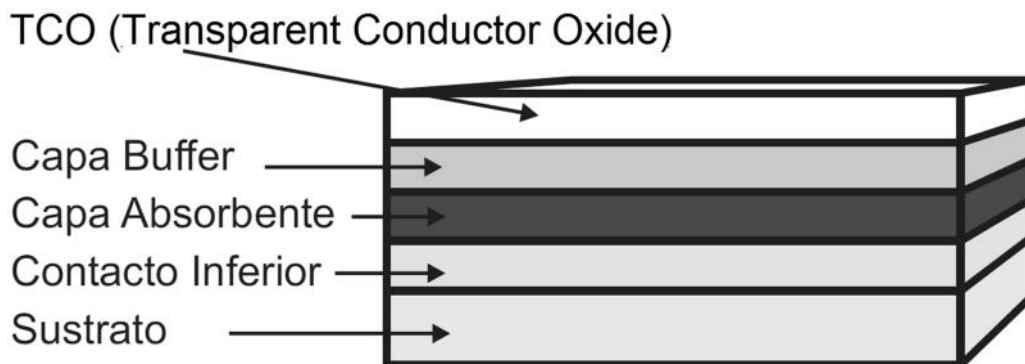
Introducción

Las necesidades energéticas mundiales han estado en constante aumento, y en la actualidad un mayor porcentaje es cubierto principalmente por recursos fósiles no renovables (Carbón, Petróleo y Gas) por su bajo costo de producción. La preocupación está en que éstas fuentes son contaminantes y responsables de muchos de los gases tipo invernadero. Lo anterior ha llevado a que se formulen diferentes tipos de energías renovables que sean poco contaminantes, entre las que se puede resaltar la energía solar por conversión fotovoltaica. Este efecto fue por primera vez identificado hacia 1820 [1], pero solo se empezó a utilizar en generación de energía hacia mediados de la década de los cincuenta del siglo XX, pues se necesitaban fuentes de energía para ser utilizadas en los satélites de los programas espaciales. Estos dispositivos fotovoltaicos convierten la energía solar en energía eléctrica básicamente a través de los siguientes procesos:

1. Generación de portadores de carga (huecos y electrones) en un semiconductor mediante absorción de fotones. (Efecto fotovoltaico).
2. Generación de corriente eléctrica a través del campo eléctrico interno que se forma en la zona de carga espacial (ZCE), mediante la unión de un semiconductor tipo n con uno tipo p.

Estos dispositivos o celdas fotovoltaicas se pueden dividir en varios tipos: Silicio monocristalino y policristalino, basadas en películas delgadas y tipo Tándem. Este último tipo de celda de película delgada que tiene materiales fotovoltaicos que reaccionan a diferentes longitudes de onda para aumentar la eficiencia de la celda. Las celdas de película delgada consisten en una serie de películas que se depositan consecutivamente sobre un sustrato con la siguiente estructura: TCO (Transparent Conductor Oxide), Capa Buffer (acople mecánico), Capa Absorbente y Contacto inferior; donde las dos primeras capas deben ser transparentes a la radiación que usará la capa absorbente (donde ocurre el efecto fotovoltaico) y un contacto inferior (ver Figura I.1).

Figura I.1. Esquema de las diferentes capas de una celda solar basada en películas delgadas.



En este trabajo centramos nuestro estudio en un material que puede usarse como capa absorbente en celdas solares basadas en películas delgadas. Los materiales más ampliamente investigados son los compuestos con estructura tipo chalcopirita, sintetizados con elementos de los grupos I-III-VI, en particular el $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) [2,3]. Sin embargo, estos materiales tienen limitaciones debido a que incluyen materiales tóxicos como Se y materiales poco abundantes en la naturaleza como el In, lo cual los hace costosos. Un intento por solucionar este inconveniente se traduce en la búsqueda de nuevos materiales fotovoltaicos que no presenten estas limitaciones, entre los que se encuentra el compuesto Cu_3BiS_3 , que es un potencial candidato para ser usado como capa absorbente en celdas solares debido a que posee un alto coeficiente de absorción y un gap de energía de 1,4 eV; éste valor es ideal para esta aplicación, ya que la mayor radiación que llega del Sol a la tierra se encuentra precisamente asociada a este valor de energía [4].

El compuesto Cu_3BiS_3 fue encontrado en la naturaleza como mineral *wittichenite* en Alemania [5]. Sin embargo, el primer reporte realizado para aplicaciones fotovoltaicas fue dado por P. K. Nair y sus colaboradores en 1997 [6,7], el cual incluye la síntesis por el método CBD (Chemical Bath Deposition) del Cu_3BiS_3 , usando como precursores el CuS y el Bi_2S_3 según la siguiente la reacción:



En la ecuación 1.1, la presencia de exceso de CuS sobre las películas o sobre el precipitado de Bi₂S₃ permite una formación de una película eléctricamente conductora de Cu_{1,8}S. Esto genera una significativa reflectancia en el infrarrojo cercano. En la literatura se reportan pocos trabajos relacionados con el desarrollo de celdas solares basadas en películas delgadas de Cu₃BiS₃. Se reporta también la formación de películas delgadas obtenidas por medio de la reacción:



En estos trabajos se ha reportado un valor del gap característico del compuesto de $1,2 \pm 0,1$ eV, con una fotoconductividad (tipo P) de $0,03 \Omega^{-1}cm^{-1}$ y una movilidad del orden de $10^{-6}cm^2V^{-1}$ [6,7,8].

Una de las ventajas que se tiene al sintetizar películas Cu₃BiS₃ es la abundancia de los elementos que la componen y la facilidad de sintetizar estas películas por diferentes métodos. Por ejemplo, tenemos la deposición en baño químico (CBD) de CuS para después evaporar una película de Bi [8] y las técnicas PVD (Physical Vapor Deposition) en uno o dos pasos [9, 10, 11]. Como ejemplo de la elaboración de éstas películas por PVD tenemos la síntesis realizada sobre un sustrato de cuarzo usando como precursores el Cu-Bi y Cu-S-Bi en una atmósfera de H₂S, donde se reporta la obtención de películas con un espesor entre 250 – 1000 nm [10]. Las películas de Cu₃BiS₃ elaboradas en dos etapas con precursores metálicos de Cu-S-Bi sobre un sustrato caliente de cuarzo fundido se han caracterizado por el grupo de Nathan J. Gerein [11], y se reporta un valor del gap de 1,4 eV con una resistividad eléctrica de 84 Ωcm ; lo anterior muestra una reducción en el valor de ρ cuando éstas películas son recocidas en una atmósfera de H₂S, llegando a una resistividad de 9,6 Ωcm .

Recientemente se ha reportado por parte de F. Mesa y G. Gordillo [12] la deposición usando PVD en dos etapas, mediante la co-evaporación de los precursores y sulfurización. La deposición de estas películas de Cu₃BiS₃ se realizó sobre un sustrato de vidrio Soda-lime. En la primera etapa se evaporan simultáneamente Bi y S, produciendo una capa de Bi_xS_y, manteniendo la temperatura del sustrato a 300 °C. En la segunda etapa se forma el Cu₃BiS₃ por la evaporación de Cu, en un entorno de azufre,

manteniendo la temperatura del sustrato a 300 °C. Se reporta un valor de gap de 1,4 eV [13], el cual está en concordancia con las mediciones del grupo de Nathan J. Gerein [11].

En este trabajo se estudia el cambio de la morfología y las propiedades mecánicas de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas por la técnica de co-evaporación, con el fin de determinar la temperatura de fabricación en las que éstas películas generan propiedades morfológicas y mecánicas que permitan aumentar la eficiencia de las celdas solares fabricadas con Cu_3BiS_3 como capa absorbente. La importancia de este trabajo es contribuir en el estudio de este material como capa absorbente de celdas solares como una alternativa no tóxica en la fabricación de estos dispositivos, con elementos Cu, Bi y S los cuales son más abundantes en la naturaleza.

El estudio estructural se realizó por medio de medidas de difracción de rayos X en modo rasante y los resultados se analizaron usando el Método de Rietveld [29]. Este refinamiento es considerado herramienta fundamental para la obtención de información estructural, micro estructural y el análisis cuantitativo de las fases presentes en el material, a partir de los difractogramas [14,15]. Se encontró que las películas depositadas realmente presentan la fase requerida para el Cu_3BiS_3 . El estudio de las propiedades morfológicas se realizó usando Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), la cual por su resolución que alcanza los nanómetros es ideal para medir propiedades de la superficie tales como rugosidad y tamaño de grano. La Microscopía de Barrido Electrónico (SEM), que permite tener imágenes más generales de la superficie, fue también usada para observar la topografía del material.

Las propiedades mecánicas se determinaron usando medidas de perfilometría para la obtención del escalón como medida del espesor. Un indicio de la presencia de tensiones mecánicas en el material fue obtenido midiendo los radios de curvatura del sustrato antes de la deposición del material y posterior a ella, obteniendo una variación de dicho radio con la capa del material depositado; es importante anotar que éstos radios cambian debido a una deformación que se presenta al crecer la película sobre el sustrato, lo cual conlleva a la presencia de tensiones en el material [16].

Finalmente se presentan a manera de conclusiones los diferentes aspectos más importantes obtenidos en el estudio de las propiedades mecánicas e influencia de la temperatura de la morfología del Cu_3BiS_3 .

1.DETALLES EXPERIMENTALES

1.1 Introducción

La técnica usada para la preparación de materiales semiconductores para aplicaciones en diferentes dispositivos es relevante a la hora de evaluar las propiedades óptimas que satisfagan su uso dependiendo del tipo de dispositivo y su ubicación en el mismo (Capa Buffer, Capa Absorbente, Contacto, etc). Como se mencionó en el Capítulo 1, son varias las técnicas que se usan para la fabricación del compuesto Cu_3BiS_3 entre las que predominan las de deposición física en fase de vapor (PVD) y baño químico (CBD).

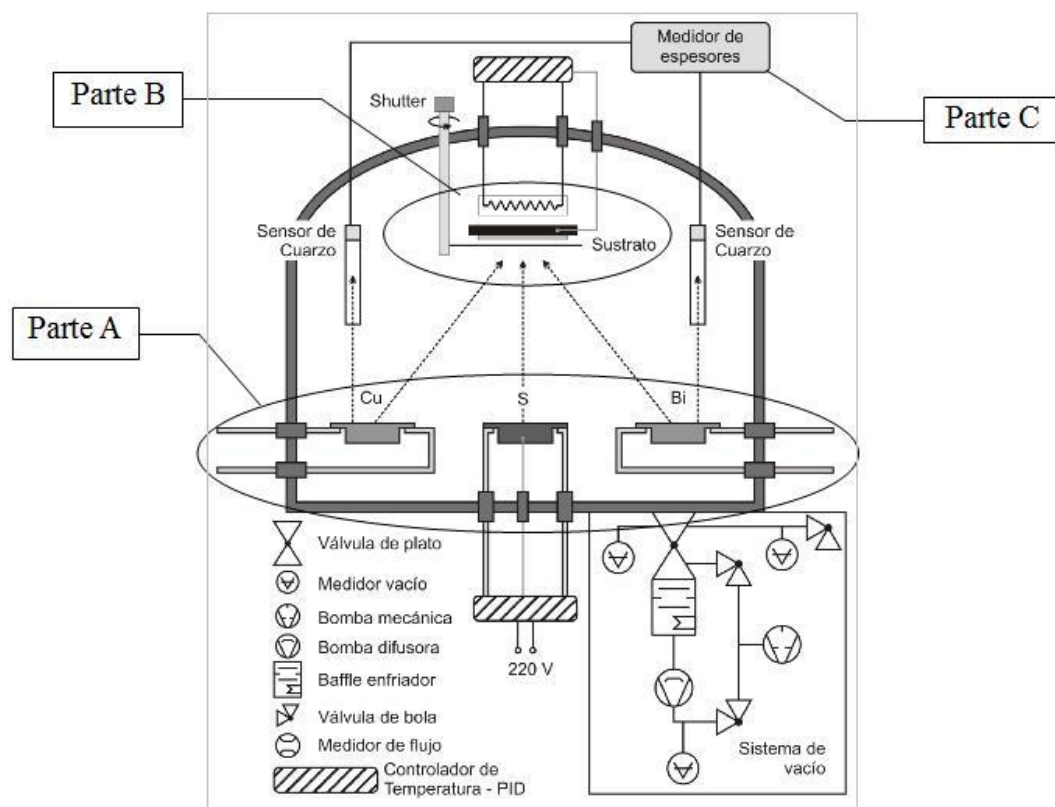
En este capítulo centraremos nuestra atención a las diferentes técnicas de caracterización del material para la obtención de información, que nos permita conocer las propiedades estructurales, morfológicas y mecánicas en relación con los parámetros de deposición. Sin embargo, se hace una breve mención al proceso de cómo fueron fabricadas las muestras.

Para el estudio de estas propiedades se presentará la descripción de las técnicas de difracción de Rayos X (XRD), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía de Barrido Electrónico (SEM) y Perfilometría. Posteriormente en el siguiente capítulo presentaremos los resultados obtenidos y realizaremos la discusión de los mismos.

1.2 Técnica de Deposición Física en Fase de Vapor (PVD)

En esta técnica de deposición se tienen en una cámara de vacío los diferentes precursores químicos que se desean que entren en reacción. Estos se calientan para que se evaporen y realicen la reacción química con la que se obtendría el compuesto deseado. Para este caso se usó una deposición en dos etapas: primero tenemos Cu y Bi que se depositó para formar una película de CuBi y posteriormente se evaporó el S (etapa de sulfurización) con lo cual se obtuvo finalmente el compuesto Cu_3BiS_3 . (ver Figura 1.1)

Figura 1.1 Diagrama de la cámara de vacío usada para depositar las películas delgadas de Cu_3BiS_3 .



El sistema de deposición usado consta de una cámara de vacío conectada a una bomba difusora, con la cual se alcanza un vacío del orden de 10^{-5} mbar (Parte A). En el interior

de la cámara se tienen los tres crisoles que contienen los precursores Cu, Bi y S que se evaporan en la secuencia ya mencionada sobre un sustrato de vidrio tipo Sodaline que se encuentra en un porta-muestras que se calienta con una resistencia de grafito (ver Figura 1.1 - Parte B). El calentamiento sucede por radiación, producto de la temperatura del grafito. Se usaron controladores de temperatura PID (Proporcional-Integral-Diferencial) para el sustrato y los crisoles. Además, se colocan sensores de cuarzo para medir la tasa de deposición y el espesor de las diferentes muestras (Parte C). Éstos sensores son posicionados cerca a los crisoles para la detección efectiva de la tasa de deposición en relación con la presión de vapor de los mismos. Los parámetros utilizados en este trabajo para la deposición de las películas de Cu_3BiS_3 se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Rango de variación de los parámetros de deposición de las muestras Cu_3BiS_3 , depositadas por el método de dos etapas.

Parámetros de deposición	Co-evaporación	Sulfurización
Temperatura del Sustrato	200-400	200-400
Temperatura de evaporación del S (°C)	120-170	120-170
Tasa de deposición de la especie metálica (Å/s)	0,5/2,5	1/2,5
Masa del S/Masa de especie metálica	2/20	2/15
Tiempo de recocido (min)	20	45

Para el análisis y caracterización del Cu_3BiS_3 fueron depositadas un sin número de muestras que permitieron establecer los parámetros óptimos para su aplicación como capa absorbente en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Lo anterior se realizó repetidamente hasta alcanzar la reproducibilidad tanto en la fase como en la homogeneidad del material.

2.3 Técnicas de Caracterización

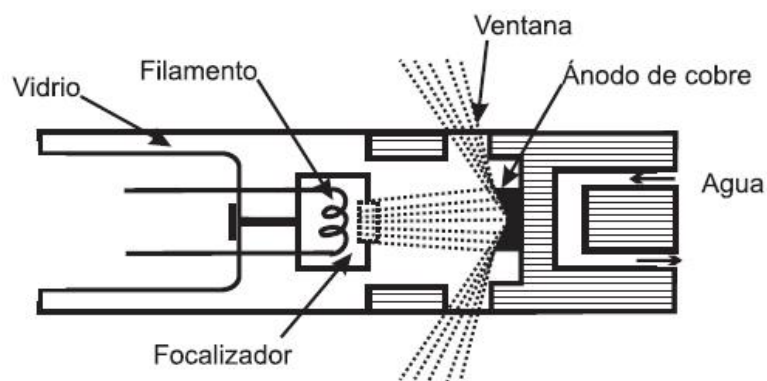
2.3.1 Difracción de Rayos X

Los rayos X deben su nombre al desconcierto que causaron en el momento de su descubrimiento. Fue el físico alemán W. Roentgen quien en 1895 los observa por primera

vez. En la primera década del siglo XX, cuando usando estos rayos Knipping y Frederich después de un intenso trabajo, lograron obtener patrones de difracción usando como cristal la calcantita ($\text{SO}_4\text{Cu}_5\text{H}_2\text{O}$) los cuales resultaron casi imposibles de analizar debido a la baja simetría de este material [17]. Más adelante fueron los Bragg quienes recibirían el premio Nobel por sus trabajos de difracción, con los cuales entendieron las estructuras más sencillas como las de ClNa ; IK ; F_2Ca , o diamante [18], a través de la conocida ley de Bragg.

Para el análisis estructural de las películas depositadas para este trabajo se usó un equipo X-pro NPD Panalytical. Este equipo genera los rayos X por medio de un tubo de filamento, en el cual se tiene un filamento de Tungsteno que es calentado con una corriente de bajo voltaje. Los electrones de este filamento se pueden emitir por efecto termiónico. Estos electrones son acelerados por un gran voltaje para chocar contra un ánodo de cobre, los electrones al chocar contra el cobre llevan a los átomos a un estado excitado y estos átomos para volver a su estado base emiten fotones de rayos X con una radiación característica que es la adecuada para generar el patrón de difracción. En este caso se usó un tubo con la línea del $\text{CuK}\alpha$ de 1.5406 Å. En este proceso se genera una gran cantidad de calor por lo cual es necesario refrigerar el tubo con agua. Un esquema de este tubo se muestra en la Figura 1.2.

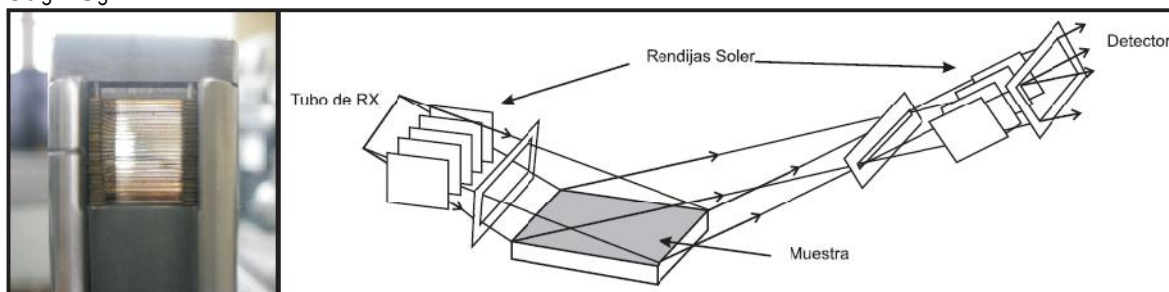
Figura 1.2 Esquema del tubo de rayos X utilizado.



Para garantizar que el haz de fotones generados sea monocromático y paralelo entre sí es necesario un sistema óptico después del tubo. Para obtener el haz monocromático se

usa un filtro de Ni (Níquel) de unos 0,021 mm que absorbe la radiación producida por el ánodo de Cu del tubo y por fluorescencia emite únicamente fotones con la radiación indicada. Luego estos fotones son colimados por medio de unas rendijas de Mo con un grosor de 0,025 mm (rendijas Soler) que permiten que los fotones emitidos en una dirección específica sigan hacia al material a analizar. Después de pasar por la muestra, hay un nuevo sistema óptico para que lleguen al detector de rayos X únicamente los de la radiación que proviene de la muestra a analizar. (ver Figura 1.3).

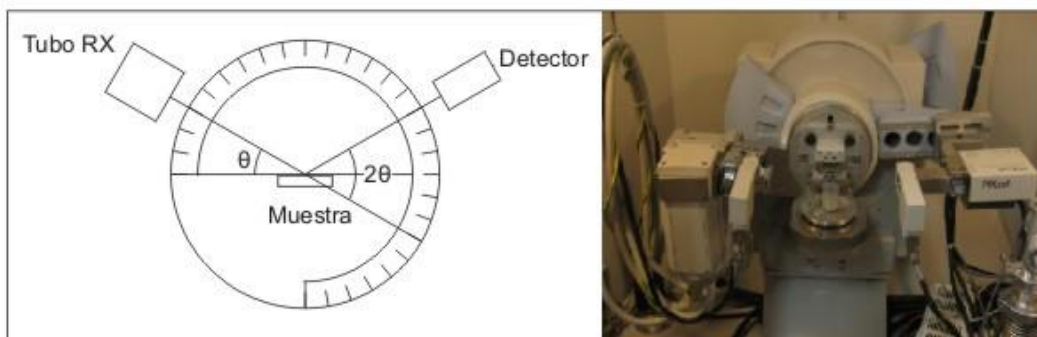
Figura 1.3. Izquierda: Fotografía de las rendijas Soler. Derecha: Esquema del sistema óptico del equipo de rayos X que se usó en este trabajo en el estudio de las muestras de Cu_3BiS_3 .



Los fotones que provienen de la muestra son detectados por un sistema de estado sólido el cual trabaja por medio de un sistema en el que un fotón, al entrar en contacto con un semiconductor, hace que un electrón del nivel de valencia pase al de conducción. Si tenemos dos tipos de semiconductores P y N, esto genera una corriente que puede ser detectada al colocar dos conductores en los extremos. Aunque en la bibliografía consultada [18] se menciona que estos equipos necesitan de temperaturas criogénicas para funcionar; el equipo de rayos X de posgrado de la Universidad que se utilizó en este trabajo posee un detector de estado sólido que trabaja a temperatura ambiente.

A diferencia de los sistemas usuales, donde es la muestra la que gira junto con el detector, la muestra se analiza sujetándola al porta muestra del equipo que permanece estático. Se mueven el tubo de rayos X y el detector, a una velocidad angular constante para garantizar el ángulo de 2θ que genera el patrón de difracción. (ver Figura 1.4). Los datos son recogidos por una computadora que los consigna en una hoja de cálculo para su posterior análisis.

Figura 1.4. Izquierda: Esquema de funcionamiento del difractómetro de rayos X utilizado para las medidas de los espectros de difracción de las muestras de Cu_3BiS_3 . Derecha: Fotografía del equipo XRD usado para la obtención de los difractogramas.



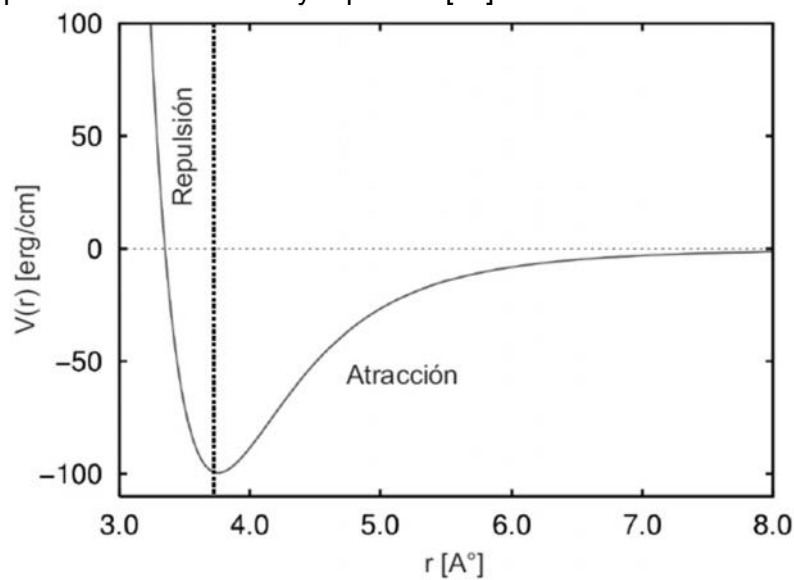
2.3.2. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para hacer los estudios de morfología, se usó un microscopio de fuerza atómica. Este microscopio surgió como un desarrollo del Microscopio de Efecto Túnel (STM), en el cual se superaba algunas limitaciones del STM como el tener que preparar la muestra. Debido a que su funcionamiento se basa en la corriente túnel que se provoca entre la muestra y la punta del microscopio, esto implicaba que muchos materiales no conductores no se podían analizar con este microscopio y al efecto de preparación de la muestra lo que implicaría alterarla o destruirla totalmente. Fue Binnig, co-creador del STM [19], quien en 1986 inventó y desarrolló el primer Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) al fijarse en las imperfecciones de la pintura de su casa; se percató que estas imperfecciones eran totalmente distinguibles por sus dedos, de forma que podía describirlas aún si no las podía ver. Por lo tanto, pensó que usando la punta del STM para recorrer una superficie se obtendría la información necesaria para hacer una imagen tridimensional de la superficie a una escala atómica o nanométrica.

La información se obtendría debido a la interacción entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie, de ahí el nombre. Esta punta se comportaría como los dedos de un ciego que leen la superficie de un texto braille. Este microscopio se puede usar de dos modos de acuerdo con la cercanía de la punta a la muestra a analizar [20]. La diferencia la podemos notar al observar el potencial de Van der Waals (ver Figura 1.5), si acercamos mucho la punta a la superficie se tendrá una fuerza repulsiva, mientras que si nos alejamos tendríamos una fuerza atractiva. [21] Para este trabajo se usó un

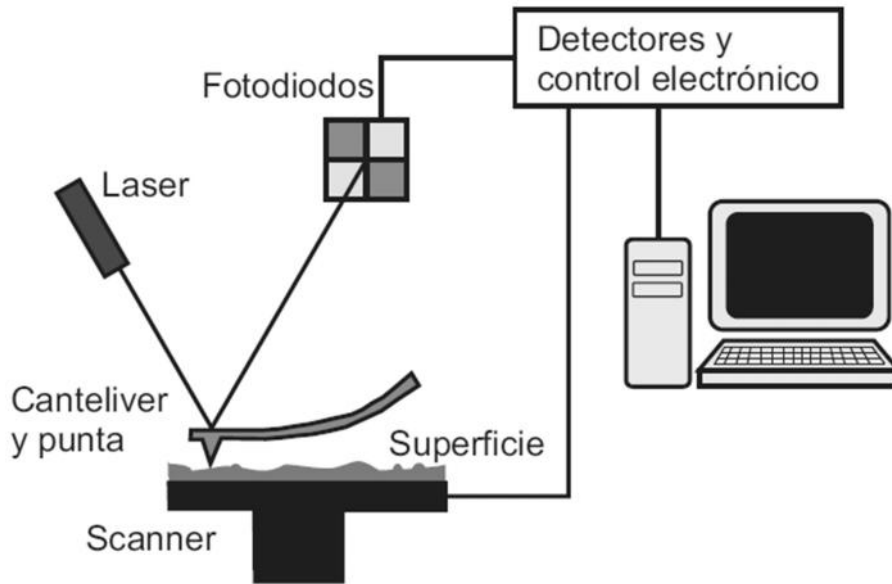
microscopio AFM que trabajó en modo de no contacto, ya que es menos invasivo y además para lograr la resolución de los nanómetros no necesitamos un acercamiento pronunciado de la punta del microscopio a la superficie a analizar.

Figura 1.5. Potencial de Van der Waals para un átomo de Argón. Se señala la región caracterizada por la acción atractiva y repulsiva [22].



El microscopio de fuerza atómica registra el movimiento de la punta o canteliver por medio de un láser que se refleja en la parte superior de ésta. Los rayos reflejados son registrados por medio de fotodiodos que convierten esta señal en una señal eléctrica que es almacenada y analizada por una computadora, la cual por medio de un software transforma éstos datos en una imagen tridimensional de una porción de la superficie. La superficie a analizar no necesita ninguna preparación para ser analizada, simplemente hay que garantizar que esté libre de polvo o cualquier suciedad. En la Figura 1.6 se muestra el sistema de medición basado en un microscopio AFM.

Figura 1.6. Esquema de funcionamiento de un microscopio AFM.



1.3.3 Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)

Históricamente, fue el microscopio electrónico el primer equipo diseñado para superar la resolución de los microscopios ópticos. A partir la ley de Broglie, tenemos que un electrón tiene asociada una onda o posee una onda cuya longitud es $\lambda = \frac{h}{m v}$, donde h la constante de Planck, m la masa del electrón y v su velocidad. Así, si aceleramos un electrón en un potencial de 60 kV tendremos una $\lambda = 0,05 \text{ \AA}$, que es 1/100 000 de la luz visible, en lo que se alcanzó una resolución superior al microscopio óptico en 1934 [23]. Posteriormente, en la década de los 40s se desarrollaron los microscopios de barrido electrónico o SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope.

Un microscopio SEM es esencialmente una columna que contiene un sistema de iluminación con electrones, donde se usan una serie de lentes electromagnéticos que enfocan estos electrones en la muestra y un sistema de detección de electrones o

radiación de la muestra. En la Figura 1.7 se esquematiza los elementos que forman parte de un microscopio SEM, que son:

1. **Cañón de electrones:** Tradicionalmente es un filamento de tungsteno que emite electrones por efecto termoiónico. Este entregará una corriente total de electrones de hasta 250 μA con energía ajustable entre menos de 1 keV y 30 keV. Los efectos combinados de un instrumento típico son tales que se garantiza una resolución de 1,5 nm a 30 keV que podrá reducirse a 7 nm a 1 keV.
2. **Doble sistema de lentes condensadores:** Estos reducen entre 10^4 a 10^5 veces el tamaño del haz de electrones emitido por el cañón de electrones.
3. **Lente objetivo:** Esta lente se encarga de finalmente enfocar el haz de electrones sobre la muestra, además hace el barrido de este haz sobre la muestra y da la profundidad requerida para generar la imagen.
4. **Sistema colector de electrones:** Los electrones al chocar con la muestra generan varios efectos, pero en el microscopio SEM se utilizan los electrones secundarios y los retrodispersados para generar la imagen. (ver Figura 1.8). Estos electrones son llevados a un centellador de fósforo, por medio de una película delgada de aluminio con un potencial ± 12 kV. Los destellos de luz provocados por el choque de los electrones con el fósforo son llevados por una guía de onda hasta un fotomultiplicador que los transforma en señales eléctricas, para posteriormente construir la imagen.
5. **Cámara de muestras y soporte:** En esta cámara se adaptan los mecanismos de soporte de muestras para la manipulación de la misma, así como los detectores de las diversas emisiones (electrones, luz, radiación X), que forman la imagen del microscopio de barrido en sus diferentes modos de funcionamiento. El diseño tiene la mayor rigidez mecánica ya que, la alta resolución del microscopio puede verse afectada negativamente. El soporte de la muestra permite que sea rotada 360° colocada a 90° de la horizontal.

6. **Bombas de Vacío:** Se requiere que el microscopio en su interior alcance un alto vacío, con una presión cercana de 10^{-4} mbar, que es alcanzada con el uso de bombas de difusión o turbomoleculares. Esto con el fin que las moléculas del aire no interfieran con los electrones retrodispersados o secundarios que provienen de la muestra, lo cual llevaría a tener una mala imagen.

El único cuidado adicional que se debe tomar en cuenta al manejar estos equipos es que la muestra sea conductora para evitar que los electrones absorbidos por la muestra se acumulen y generen una imagen distorsionada, de no poseer esta propiedad, se deposita una capa delgada de un material conductor como Au [24]. En nuestro caso, las películas poseen conductividad eléctrica, lo cual lleva a que no sea necesaria una preparación especial para que sea analizada.

Figura 1.7. Esquema de funcionamiento de un microscopio SEM.

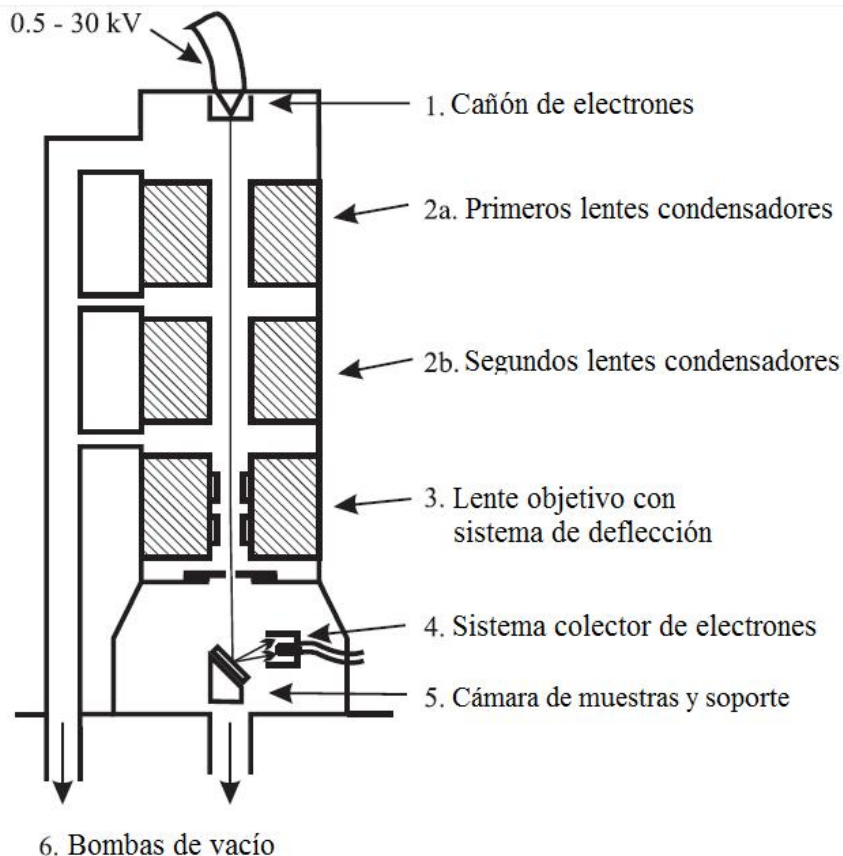
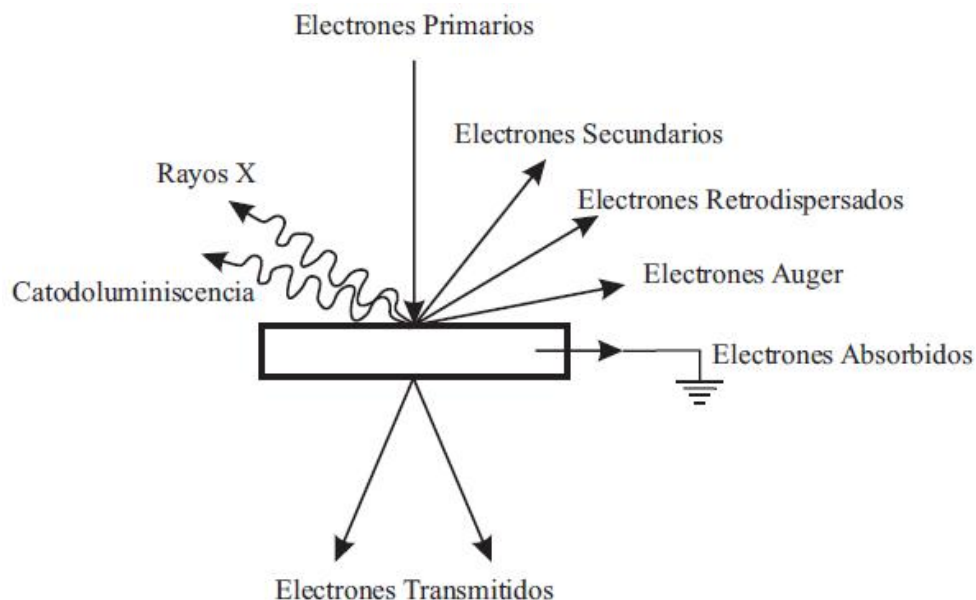


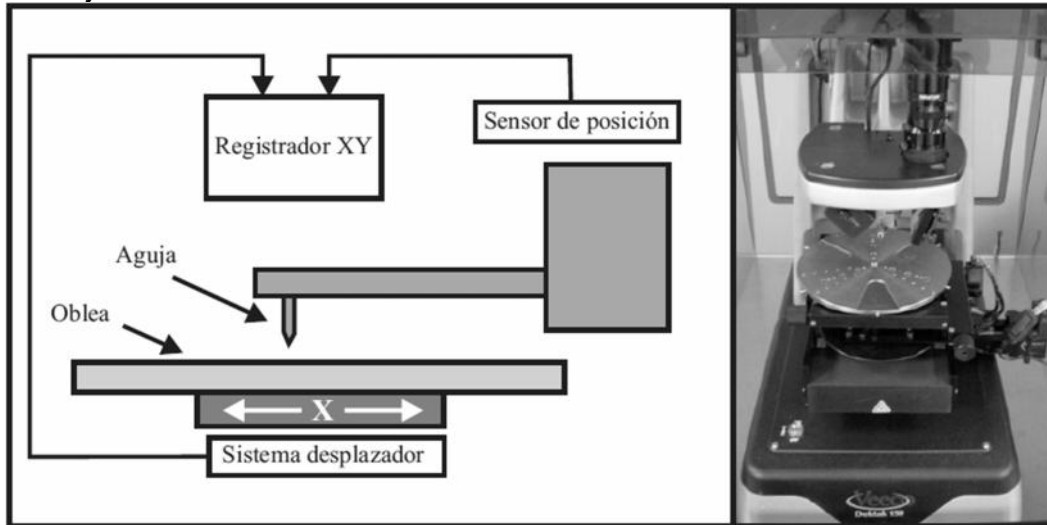
Figura 1.8. Efectos generados por los electrones primarios al interactuar con la muestra en una medida estándar SEM.



1.3.4 Perfilómetro

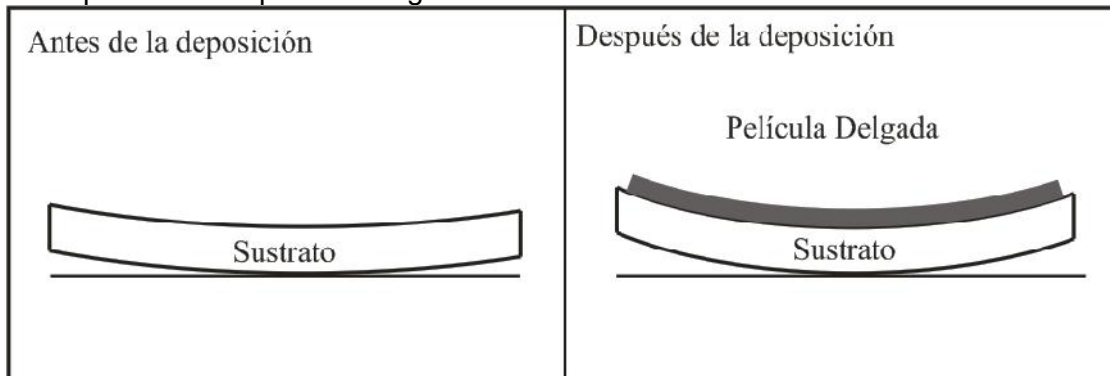
El perfilómetro, está compuesto por una punta fina usualmente de diamante, con un radio en el rango de $0,5 - 2 \mu\text{m}$, la cual presiona la superficie a medir (ver Figura 1.9) con una presión del orden de 50 MPa , moviéndose sobre la superficie. El movimiento vertical de la punta, que es consecuencia de las irregularidades de la superficie, es convertido en una señal eléctrica que es medida y almacenada a través de un sistema de cómputo. Entre las ventajas del método se destacan la capacidad de medir sobre grandes áreas y su fácil operación. Sus desventajas son el daño que puede ocasionar la punta sobre la superficie, si estos son de muy baja dureza, y la poca resolución lateral, la cual viene determinada por el radio de la punta (del orden de $0,5\mu\text{m}$). Mientras que la resolución vertical alcanza el orden de los $0,1 \text{ nm}$. Un perfilómetro puede analizar distancias hasta 200 mm y tomar hasta 30000 datos en un barrido con una velocidad de muestreo de $50 \text{ Hz} - 1 \text{ kHz}$.

Figura 1.9. Izquierda: diagrama de un perfilómetro; derecha: foto del perfilómetro usado en el trabajo.



Desde hace mucho tiempo, es conocido que al depositar una película sobre un sustrato se presentan deformaciones. Las cuales se evidencian en que el radio de curvatura del sustrato antes de la deposición y del sustrato con la película ya depositada no es igual (ver Figura 1.10). La presencia de una tensión macroscópica o biaxial surge porque la película está forzada a crecer sobre un sustrato, y la manera de determinar esta tensión o estrés es por el cambio en los radios de curvatura [25].

Figura 1.10. Ilustración esquemática del cambio en el radio de curvatura que ocurre al ser depositada una película delgada sobre un sustrato.



Para realizar una correcta medición de la tensión mecánica se requiere efectuar una exploración en una parte importante de la muestra, alrededor del 70% [26]. Para ello, el perfilómetro Dektak de la Universidad Nacional es conveniente ya que puede hacer exploraciones hasta de 50mm. Lo importante es, tener presente que se debe medir los radios antes y después de la deposición de la película para posteriormente calcular la tensión en cada una de las muestras analizadas. Además, en cada una de las muestras se debe medir el espesor de la película, lo cual se hace también con el perfilómetro, al hacer que explore la región donde se inicia la película sobre el sustrato. La tensión se midió usando la relación 2.1 que aparece reportada en la literatura [27].

$$\sigma = \frac{C_s E_s^2}{6 E_p} \left(\frac{1}{R_d} - \frac{1}{R_a} \right) \quad (1.1)$$

Dónde:

C_s : Módulo de Young del sustrato.

E_s : Espesor del sustrato.

E_p : Espesor de la película depositada.

R_d : Radio de curvatura después de la deposición.

R_a : Radio de curvatura antes de la deposición.

2. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

2.1. Difracción de Rayos X

Las películas delgadas de Cu_3BiS_3 fueron caracterizadas a través de medidas de difracción de rayos-x (XRD) con el fin de estudiar el efecto de las condiciones de deposición sobre la fase y las propiedades cristalográficas. A partir de los difractogramas experimentales, y usando la base de datos PDF que incluye los compuestos investigados; por otra parte, se realizó una simulación teórica con la ayuda del paquete PowderCell¹, utilizando un procedimiento basado en el método de refinamiento de Rietveld.[28]; permitiendo de ésta manera confiable la obtención de las constantes de red y la identificación de la fase.

El programa de libre distribución PowderCell para Windows (desarrollado por Werner Kraus y Gert Nolze, del *Federal Institute for Materials Research and Testing* BAM, Berlin) está pensado para la visualización y la manipulación de estructuras cristalinas, así como para realizar simultáneamente la simulación de su difractograma.

El programa libre de PowderCell contiene un procedimiento empleado para realizar la simulación de los rayos-X utilizando que puede resumirse en los siguientes pasos:

1. Obtención del difractograma de XRD.
2. Identificación de los picos (2θ).
3. Cálculo de las constantes de red e indexación del difractograma de RX. (Se conoce el ángulo 2θ que se tomó del difractograma y a partir de la ley de Bragg se determinan los valores de d , que es la distancia interplanar.

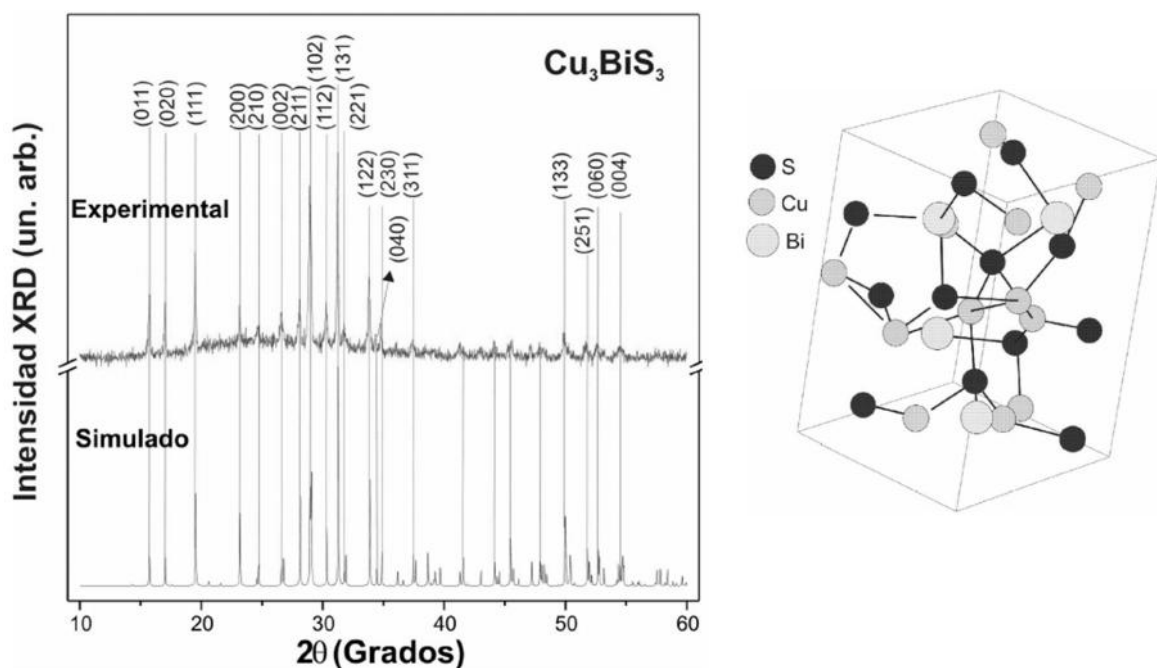
¹ <http://cibercristal.blogspot.com/2005/04/10/powdercell-estructura-difraccion/>

4. Identificación del grupo espacial.
5. Simulación del difractograma de RX.

Los estudios mostraron que las películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas por co- evaporación y por sulfurización, crecen con fase Cu_3BiS_3 y con estructura ortorrómbica tipo wittichenite, cuyas constantes de red son: $a = 7,7230 \text{ \AA}$, $b = 10,395 \text{ \AA}$ y $c = 6,716 \text{ \AA}$, las cuales fueron comparadas con las reportadas en la base de datos (base de datos JCPDS No9-488 o PDF 00-043-1479)².

En la Figura 2.1 se compara un difractograma experimental típico de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 estudiadas en este trabajo con el difractograma obtenido mediante simulación teórica; adicionalmente, se muestra la estructura cristalina en que el Cu_3BiS_3 crece. Se observa que las películas delgadas de Cu_3BiS_3 no tienen una orientación preferencial definida confirmando así la alta policristalinidad de las muestras.

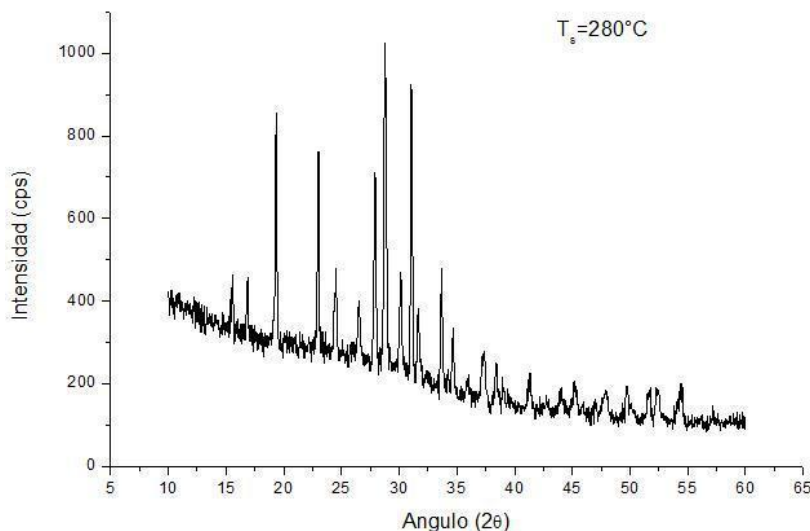
Figura 2.1. Izquierda: comparación del espectro típico de difracción de rayos X de las películas delgadas de Cu_3BiS_3 con el simulado. Derecha: estructura cristalina simulada para el Cu_3BiS_3 .



² Kocman V, Nuffield E W, The crystal structure of wittichenite, Cu_3BiS_3 , Acta Crystallogr. 1973, B29, 2588

La influencia de los parámetros de síntesis sobre las propiedades estructurales fue estudiada. Los resultados revelaron que cuando se varía la temperatura de síntesis entre 280 °C y 320 °C no se afecta la fase ni la estructura en que crece el compuesto.

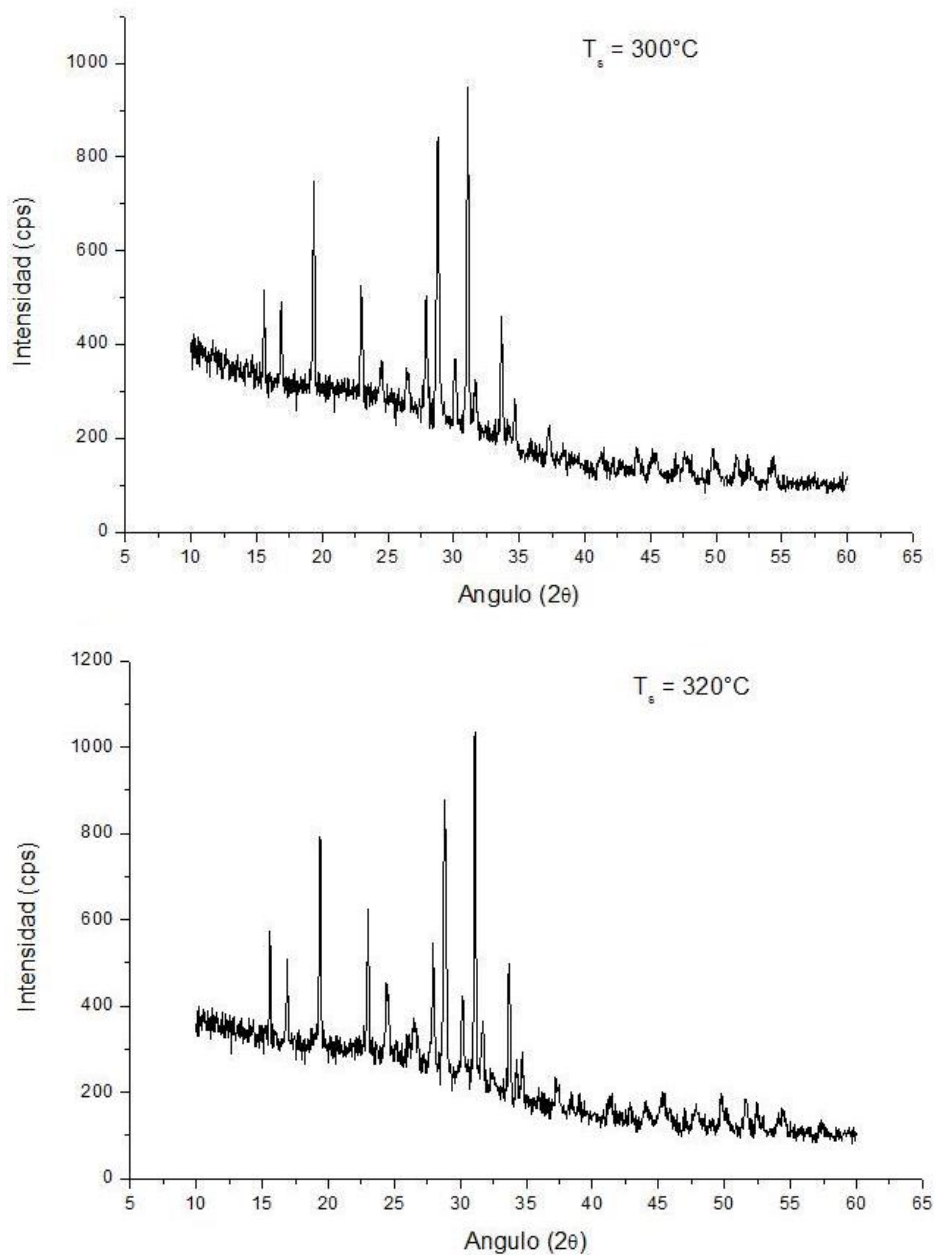
Figura 2.2 a- Difractograma de la muestra de Cu_3BiS_3 depositada a $T_s = 280^\circ\text{C}$



Sin embargo, se puede observar que la ubicación de los picos no varía, lo cual da cuenta que está en todos los casos el compuesto en la fase correspondiente de Cu_3BiS_3 . Pero las intensidades de los picos están variando lo cual se explica por los siguientes factores [29]:

1. **Factores estructurales.** Los cuales son el factor de dispersión atómica, el factor de estructura, polarización, multiplicidad y temperatura.
2. **Factores instrumentales.** Son la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida.
3. **Factores de la muestra.** Entre los que tenemos: la absorción, el tamaño de los cristalitos, el grado de cristalización y la orientación de los cristalitos.
4. **Factores en la medida.** Son el método para la medida del área de los picos, el método en la obtención del fondo, consideración de los picos producidos por la radiación $\text{K}\alpha_2$ y el grado de suavizado empleado.

Figura 2.2 b-. Difractogramas de las muestras de Cu_3BiS_3 depositadas a $T_s = 300\text{ }^\circ\text{C}$ y $T_s = 320\text{ }^\circ\text{C}$



Películas del compuesto ternario Cu_3BiS_3 fueron también depositadas variando la temperatura del sustrato por encima de $T_s = 320\text{ }^\circ\text{C}$, observándose la no reproducibilidad de la fase característica objeto de estudio de este trabajo; otras fases fueron identificadas en este tipo de muestras que no son estudiadas como capa absorbente en dispositivos.

2.2. Propiedades Morfológicas

Dentro de los parámetros que dan cuenta de la superficie y la nucleación del material se encuentran la rugosidad (R_{rms}) y el tamaño de grano (Z), que caracterizan el crecimiento del compuesto. La rugosidad, la cual está asociada con la calidad de la superficie de la muestra, se toma como el promedio de las diferencias de alturas de los picos en una región determina. La rugosidad media cuadrada (R_{rms}), se puede determinar de acuerdo a la expresión:

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum(Z_n - Z_p)^2}{n-1}} \quad (2.1)$$

dónde:

Z_p : altura de granos promedio de todo el perfil.

Z_n : altura de cada grano tomado en la superficie.

n : número total de datos medidos.

Por otro lado, la información referida al tamaño del grano presente en la superficie del material se obtiene a través de un software que permite la obtención de los valores correspondientes a los diámetros de los picos mostrados a través de los mapeos observados en la imagen tridimensional de la superficie. Estos promedios permiten la identificación de tamaño característico predominante en la región determinada para el estudio.

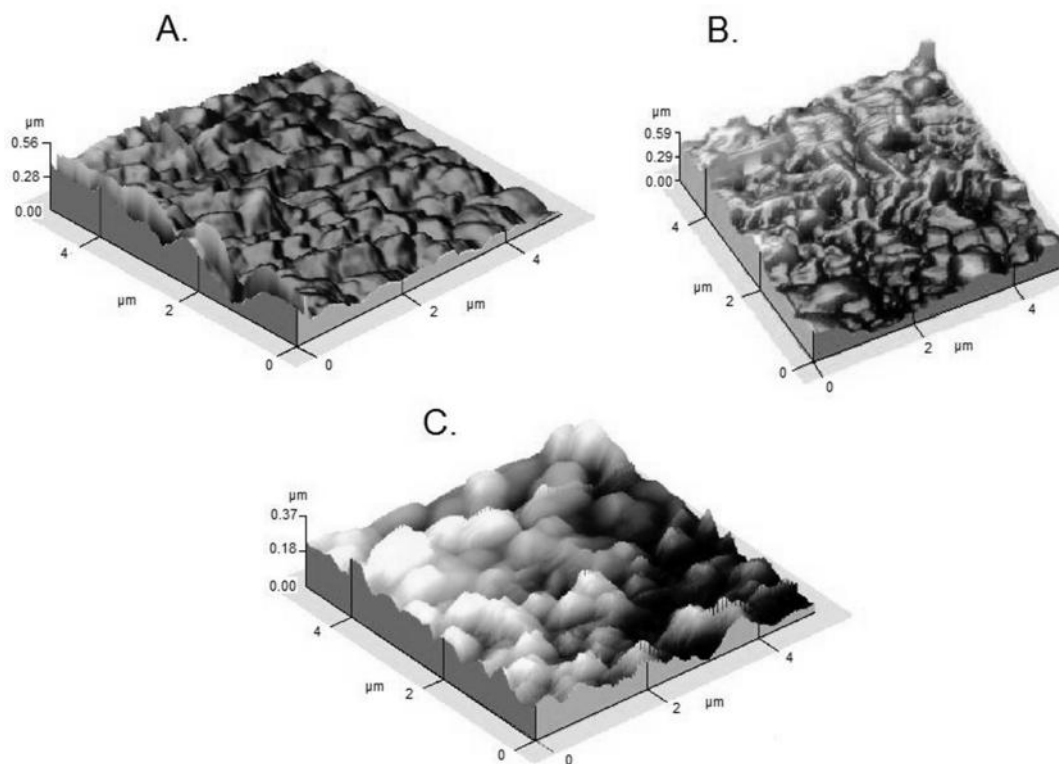
En la Figura 2.3 se presentan las imágenes obtenidas a través de AFM para las muestras del compuesto Cu_3BiS_3 depositadas variando la temperatura entre $280^\circ C$ y $320^\circ C$. Se puede observar en las imágenes de AFM obtenidas (ver Figura 2.3) que los cambios en la superficie de la muestra están caracterizados por ligeros crecimientos de los granos a medida que la temperatura del sustrato va aumentando en la deposición del material. Regiones marcadas por crecimiento en forma de placas fueron observadas a temperatura mayor a $300^\circ C$. En la Tabla 2 se reportan los valores obtenidos para la rugosidad y el tamaño de grano en cada una de las muestras depositadas a diferentes temperaturas.

Tabla 2. Valores del tamaño de grano Z y rugosidad R_{rms} , de muestras de Cu_3BiS_3 depositadas a temperaturas entre $280^{\circ}C$ y $320^{\circ}C$, obtenidas a partir de medidas del microscopía de fuerza atómica.

MUESTRA Cu_3BiS_3	R_{rms} (nm)	Z (nm)	DISTANCIA PICO A PICO (nm)
$280^{\circ}C$	$19,23 \pm 2$	446 ± 12	$55,91 \pm 3$
$300^{\circ}C$	$41,96 \pm 5$	498 ± 9	$73,40 \pm 6$
$320^{\circ}C$	$26,61 \pm 3$	510 ± 11	$64,98 \pm 3$

El aumento en el tamaño de grano está asociado con la formación de aglomerados durante la etapa de sulfurización, necesaria para el crecimiento del compuesto Cu_3BiS_3 . De igual manera, forma la rugosidad del material muestra una dependencia con la temperatura de deposición como se observa en la Figura 2.3 y es reportado en la Tabla 2.

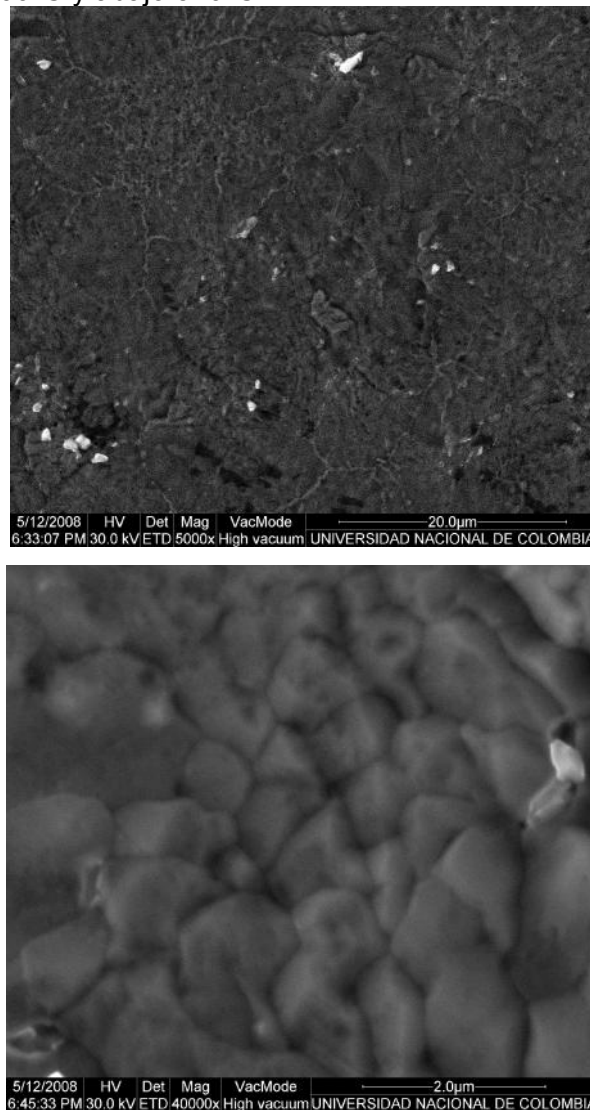
Figura 2.3. Imágenes de AFM de las películas de Cu_3BiS_3 depositadas a diferentes temperaturas: A) $280^{\circ}C$, B) $300^{\circ}C$ y C) $320^{\circ}C$.



La disminución tanto en el tamaño de grano como en la rugosidad en la muestra depositada a $T_s = 320^\circ\text{C}$ es debido, posiblemente, al proceso de re-evaporación del material disminuyendo la posibilidad de aglomeración del grano durante el crecimiento. Los procesos de nucleación asociados a la formación de los granos en la superficie son producto de las reacciones de las especies precursoras durante la etapa de deposición.

Por otra parte, para conocer un poco más en detalle la topografía de la superficie se realizaron medidas de SEM a las muestras de Cu_3BiS_3 depositadas a diferentes temperaturas de sustrato. (Ver Figura 2.4)

Figura 2.4. Micrografías SEM de las películas de Cu_3BiS_3 depositadas a diferentes temperaturas arriba 300°C y abajo 320°C



En la Figura 2.4 se puede observar a partir de estas imágenes de SEM que mientras las muestras depositadas a $T = 300^{\circ}\text{C}$ se caracteriza por tener una morfología de la superficie en forma de surcos o regiones con superposiciones de granos que evidencian una topografía heterogénea, la muestra depositada a 320°C evidencia un crecimiento de granos más homogéneo y uniforme en la superficie del material. Esto está en concordancia con los resultados obtenidos a través de imágenes de AFM, en donde el tamaño de grano aumenta con el aumento de la temperatura del sustrato.

Las características presentes en la superficie del compuesto para la muestra depositada a 300°C puede considerarse como óptima si tenemos en cuenta que una baja rugosidad en el material influye en una baja densidad de trampas o tensiones en la interfase de un dispositivo fotovoltaico que considere en su estructura el compuesto Cu_3BiS_3 como capa absorbente en celdas solares. Por otro lado, el aumento del tamaño del grano beneficia el transporte en el material y reduce los efectos de las fronteras de grano.

2.3. Propiedades Mecánicas

Estas medidas se obtuvieron a partir de las mediciones hechas con el perfilometro marca VeecoDektak 150 el cual presiona la superficie a analizar con un peso equivalente a una masa de 0.003 miligramos lo cual garantiza que la muestra no sufre daños durante su análisis. La resolución vertical³ está en 10nm.

2.3.1. Espesor de la Película

Una de las aplicaciones más utilizadas para el perfilometro es medir el espesor de la película depositada sobre el sustrato. Para ello, se hace que la punta del perfilometro recorra una distancia horizontal de 2 milímetros (ver Figura 2.5) justo antes de empezar la película para que así registre el escalón que forma el inicio de la película sobre el sustrato. Los datos obtenidos por el perfilometro fueron manejados por un programa de

³ Datos tomados del manual del equipo, el cual se puede consultar en [http : //www.upc.edu/pct/documentsequipament/d81id_399.pdf](http://www.upc.edu/pct/documentsequipament/d81id_399.pdf)

cómputo en el cual primero fueron suavizados y después ajustados a una función de escalón, la altura de este escalón es el que tomamos como el espesor de la película. En la Tabla 3 se reportan los valores del espesor obtenidos para el conjunto de muestras de Cu_3BiS_3 depositadas a diferentes temperaturas del sustrato.

Tabla 3. Valores del espesor de las muestras de películas delgadas Cu_3BiS_3 depositadas a temperaturas entre 280°C y 320°C

Muestra Cu_3BiS_3	Espesor (μm)
280°C	1,25 ± 0.02
320°C	1,50 ± 0.03
300°C	1,70 ± 0.02

Las medidas de perfilometría fueron realizadas a todas las muestras en varias regiones del escalón sustrato – sustrato/película de manera de poder establecer el valor de incertidumbre en la medida y la consideración del error introducido por el equipo. Los escalones son factibles y reproducibles en cuanto a la medición se refiere, teniendo en cuenta que la punta del perfilómetro es de escasos nanómetros y su medida longitudinal en la muestra es bastante amplia.

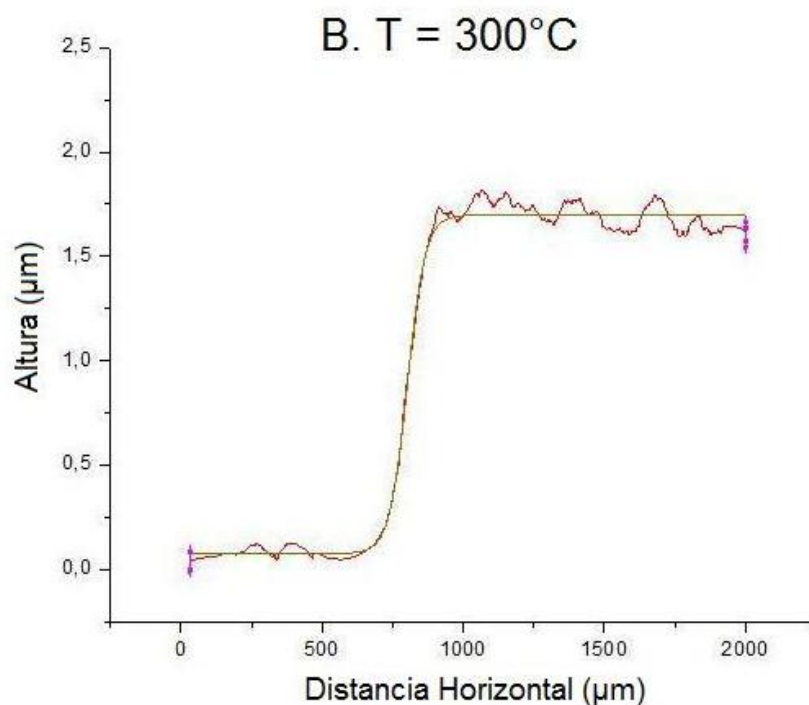
De manera general, se puede observar en la figura 2.5 que el espesor de las muestras se encuentra alrededor de 1,5 μm y este valor guarda estrecha relación con los tiempos de deposición y el efecto de las altas temperaturas en los procesos de re-evaporación del material. Por su aplicación como capa absorbente en dispositivos fotovoltaicos el espesor debe estar alrededor de 1 μm , lo cual está en concordancia con las muestras obtenidas.

2.3.2. Tensión Biaxial

Una película policristalina es un sistema heterogéneo en el que además de los granos cristalinos, que pueden tener orientaciones diferentes, existen zonas con gran desorden llamadas fronteras de grano. Durante el crecimiento del material se pueden producir tensiones mecánicas debido a la existencia de un sustrato bajo la película que impide

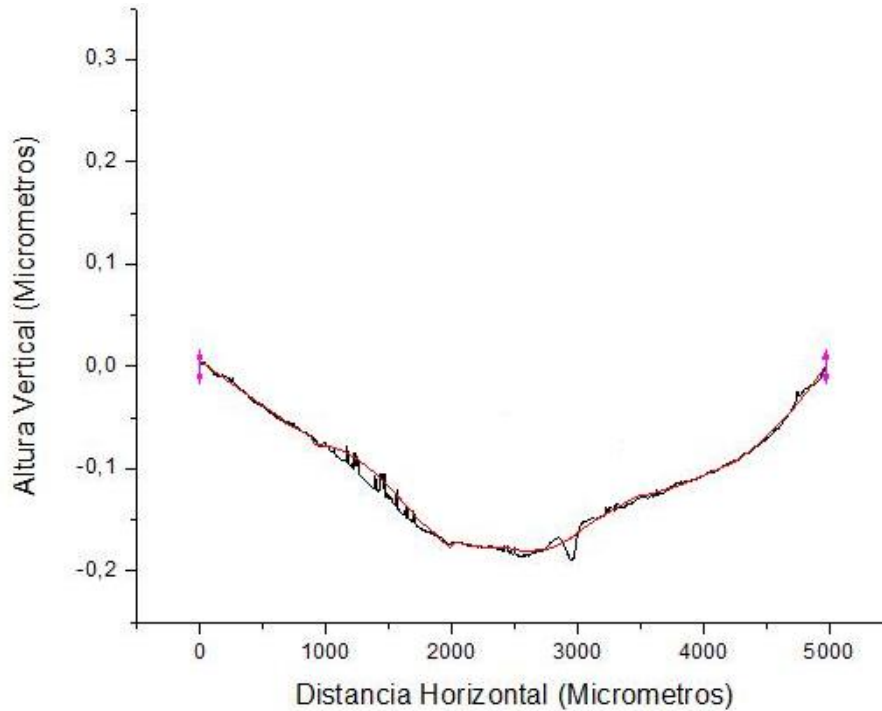
que ésta se encuentre totalmente relajada. Esto genera un estrés biaxial en la película, independientemente de la posible diferencia entre su parámetro de red y el del sustrato.

Figura 2.5. Perfil de una muestra de Cu_3BiS_3 depositada a $T = 300^\circ\text{C}$.



La Tensión mecánica, σ , puede definirse como la fuerza aplicada por unidad de área transversal a la superficie de la muestra. Su origen se debe a que el tamaño de la lámina sería diferente de no venir fijado por el sustrato sobre el que se ha depositado el material, por lo cual la lámina se encuentra tensada o comprimida respecto a su estado de relajación. Por lo tanto, midiendo la deformación sufrida por el sustrato al depositar sobre él una película de Cu_3BiS_3 se puede conocer el estrés biaxial al que está sometido el material, como se explicará a continuación.

El programa de ordenador que controla el funcionamiento del perfilómetro permite seleccionar distintos parámetros de medida, como la velocidad y la longitud del barrido de la aguja. El procedimiento de medida consiste en hacer un barrido de la superficie de la muestra en su zona central con una longitud de 5 mm. Al igualar las posiciones verticales de los puntos extremos del recorrido se obtiene un perfil de la superficie de la muestra al cual le podemos asignar un radio de curvatura. (ver Figura 2.6)

Figura 2.6. Perfil del sustrato de vidrio antes de ser depositadas las películas de Cu_3BiS_3 .

En la Figura 2.6 se muestra el perfil obtenido para el sustrato de la muestra depositada a $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ anterior a la deposición. Se puede observar claramente la falta de homogeneidad en la superficie del vidrio que se usó para el depósito del compuesto. Para calcular la tensión debida a la película de Cu_3BiS_3 hay que comparar las curvaturas antes y después del depósito de dicha película. La curvatura de la muestra viene dada por el radio de una circunferencia que se ajusta a la curva obtenida con el perfilómetro. Conocidos los espesores y el módulo de Young del sustrato, C_s , es posible obtener la tensión biaxial de la película utilizando la fórmula de Stoney [25].

La tensión que ejerce sobre el sustrato la película depositada sobre él viene dado por:

$$\sigma = \frac{C_s E_s^2}{6 E_p} \left(\frac{1}{R_d} - \frac{1}{R_a} \right) \quad (2.2)$$

donde E_s y E_p son los espesores del sustrato y de la película de Cu_3BiS_3 , R_a y R_d son los radios de curvatura antes y después del depósito de la película. El radio de curvatura se puede calcular usando la relación:

$$R = \frac{L^2}{8B} \quad (2.3)$$

ya que $L \gg B$, donde L: longitud horizontal y B: Profundidad máxima . De acuerdo con los datos aceptados el módulo de Young del vidrio Soda Line es 720 kbar. Así, los valores de la tensión de acuerdo a la temperatura son reportadas en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores de la tensión en muestras de películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas a temperaturas entre 280°C y 320°C.

Muestra Cu_3BiS_3	Rd (μm)	Tensión (GPa)
280°C	$1,925 \times 10^7$	$-59,7 \pm \text{----}$
300°C	$2,779 \times 10^7$	$-177,6 \pm 0,3$
320°C	$3,223 \times 10^7$	$-2,289 \pm \text{----}$

De manera general se observa un aumento del valor de la tensión a medida que la temperatura del sustrato aumenta de 280°C a 320°C. Este hecho puede estar relacionado con procesos térmicos que suscitan cambios tanto en el sustrato como en el material depositado cuando el compuesto es sometido a los procesos de sulfurización. Un valor bajo de esta propiedad permitirá un material relajado, posiblemente con la mayoría de sus enlaces completos incidiendo en una reducción significativa de defectos originados durante la etapa de crecimiento.

Sin embargo es importante aclarar aquí que por error procedimental no fueron medidos los radios de curvatura de los sustratos en los que fueron depositadas las muestras de 280°C y 320°C, por lo que el valor reportado en la Tabla 4 para la tensión es relativo e introduce un error producto de la toma del mismo perfil medido en el sustrato de la muestra depositada a 300°C. Por lo anterior no es posible su recálculo sin considerar de nuevo la deposición de nuevas muestras del compuesto y su sometimiento a las distintas técnicas de caracterización.

El signo del valor reportado en la columna de la Tensión (ver Tabla 4) para cada una de las muestras es un indicativo del estado de compresión de la muestra posterior a la deposición en el sustrato. Esto nos brinda información directa del grado de stress o tensión de la superficie del compuesto y su correlación con los enlaces internos característicos en los procesos de nucleación del material.

3. Conclusiones y recomendaciones

3.1 Conclusiones

1. Para el desarrollo de éste trabajo fueron depositadas películas delgadas de compuesto ternario Cu_3BiS_3 para ser usadas como capa absorbente en celdas solares. Los parámetros de deposición fueron variados en un amplio rango, obteniéndose la fase de interés en deposiciones del compuesto con temperaturas del sustrato variando entre 280°C y 320°C .
2. Las películas delgadas de Cu_3BiS_3 fueron caracterizadas a través de medidas de difracción de rayos-x (XRD) con el fin de estudiar el efecto de las condiciones de deposición sobre la fase y las propiedades cristalográficas. Los estudios mostraron que las películas delgadas de Cu_3BiS_3 depositadas por co-evaporación y por sulfurización, crecen con fase Cu_3BiS_3 con estructura ortorrómbica tipo wittichenite: $a = 7,7230 \text{ \AA}$, $b = 10,395 \text{ \AA}$ y $c = 6,716 \text{ \AA}$.
3. A partir de medidas de Microscopia de Fuerza Atómica se encontró que el tamaño de grano aumenta con el aumento en la temperatura del sustrato. La rugosidad del material se disminuye de manera significativa cuando se realizan los procesos de sulfurización.
4. Mediante medidas de perfilometría se obtuvo que el espesor de las muestras fue de alrededor de $1,5 \text{ \mu m}$. Esto es un buen indicativo de la reproducibilidad para su aplicación como capa absorbente en dispositivos fotovoltaicos.

5. A partir de medidas de perfilometría se encontró que la tensión aumenta significativamente con el aumento en la temperatura del sustrato, asociado esto a procesos de recocido y excitaciones térmicas durante el proceso de deposición.

3.2 Recomendaciones

A partir de los estudios realizados a lo largo de este trabajo y como complemento de los resultados obtenidos por el Dr. Mesa en su tesis, es posible considerar una fase posterior relacionada con la fabricación de celdas solares tipo película delgada donde la capa activo o absorbente sea el compuesto ternario Cu_3BiS_3 .

Un estudio detallado del comportamiento de la celda, su eficiencia y/o rendimiento permitiría un avance novedoso sobre la producción de nuevos dispositivos basados en elementos no tóxicos para aplicaciones tecnológicas.

Bibliografía

- [1] A.B. Meinel y M.P. Meinel. Aplicaciones de la energía solar. Reverte. 1982. Pág. 4-15. ISBN 8429141995
- [2] J. A. M. AbuShama, et. al, Prog. In Photovoltaics: Res. Appl. 12 (2004) 39
- [3] W. Diehl, et. al, Surface and coatings technology, 193 (2005) 329
- [4] N.K. Reddy, K.T.R. Reddy, Physica B, 368 (2005) 25-31
- [5] Nuffield E.W. 1947 Econ. Geol. 42 147
- [6] Nair P K, Huang L, Nair M T S, Hailin Hu, Meyers E and Zingaro R, (1997) J. Mater. Res. 12651
- [7] Hailin Hu, Gomez Daza O and Nair P K, (1998) J. Mater. Res 13 2453
- [8] VerónicaEstrella, M T S Nair and P K Nair, Semicond. Sci. Technol. 18 (2003) 190-194
- [9] Gerein, N.J.; Haber, J.A. Synthesis and Optical and Electrical Properties of Thin Films Cu_3BiS_3 - A Potential Solar Absorber for Photovoltaic Devices. En: Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the 2006 IEEE 4th World Conference on Volume 1, Issue , 7-12 May 2006, 564 - 566
- [10] Nathan J. Gerein and Joel A. Haber, Chem. Mater. 2006, 18, 6289-6296
- [11] Nathan J. Gerein and Joel A. Haber, Chem. Mater. 2006, 18, 6296-6302
- [12] F Mesa and G. Gordillo, Journal of Physics: Conference Series 167 (2009) 012019
- [13] F. Mesa, A. Dussan, G. Gordillo. Physica B 404 (2009) 5227 - 5230

-
- [14] RamonGarcia M. Luisa. *Introducción al Método Rietveld*. Universidad Autónoma de México. 2007. 3-7.
- [15] Petrick Casagrande S. y Castillo Blanco R. *Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas*. Revciuni. Vol 9, N° 1 (Julio 2005) ISSN 1813-3916.
- [16] G.G. Stoney, The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis, Proc. Royal Soc. London, Series A, vol. 82, pp. 172-175, 1909.
- [17] Bernalte Miralles, Antonio. El experimento de Friedrich, Knipping y Laue (1912). 100cias UNED, ISSN 1137-9537, N° 0, 1997 , págs. 74-77
- [18] Rodríguez Gallego M. La difracción de los rayos X. Ed. Alhambra. Madrid. 1982. Pág. 66 - 70.
- [19] Franz J. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. Reviews of Modern Physics 75 (3), 949-983 2003.
- [20] N. Yao, Z. L. Wang. *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*. Kluwer Academic Publishers. New York. 2005. Pag. 113-120. ISBN 1-4020-8003-4
- [21] Arantxa V. C. y Gloystein Kathrin. *Principles of Atomic Force Microscopy (AFM)*. Aristotle University, Thessaloniki, Greece. 2008.
- [22] http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Argon_dimer_potential.png
- [23] E. Hall. Microscopia Electrónica. Ediciones Urmo. Bilbao, 1970. Pág. 15 - 18.
- [24] Ian M. Watt. The principles and practice of electron microscopy. Cambridge University Press. New York. 1997. Pág. 98. ISBN 0-521-43456-4
- [25] G. Stoney, *The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis*. Proc. R. Soc. London, Ser. A 82 (1909), 172-175.
- [26] Mike Zecchino, Tim Cunningham. *Thin Film Stress Measurement Using Dektak Stylus Profilers*. Veeco Instruments Inc. Tucson. 2004.
- [27] Vergara Herrero, Lucía. *Películas delgadas de nitruro de aluminio depositadas por pulverización y su aplicación a dispositivos de ondas acústica*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. Madrid. 2005.

-
- [28] R.A. Young, *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, (1996).
- [29] Susana Petrick Casagrande, Ronald Castillo Blanco. *Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas*. Revciuni. Vol 9, N_ 1 (Julio 2009) ISSN 1813-3916