

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS BASADAS  
EN SULFOSALES ( $Sn-Sb-S$ ) POR DEPÓSITO POR BAÑO QUÍMICO PARA  
APLICACIONES FOTOVOLTAICAS**

**Por**

**I.Q. ELIZABETH REYES IÑIGUEZ**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRIA EN CIENCIAS con Orientación en  
Procesos Sustentables**

Tesista: Elizabeth Reyes  
Iñiguez.

Asesora: Dra. Shadai Lugo  
Loredo.

**S e p t i e m b r e, 2 0 2 0**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios por siempre darme la fortaleza de seguir adelante, mantenerme con motivación y fe en mi trabajo.

A mis padres Alejandro Reyes Vázquez y Elizabeth Iñiguez Zamarrón por su apoyo a lo largo de este proceso, por sus palabras de aliento y apoyo aún en la distancia.

A mi asesora la Dra. Shadai Lugo Loreda, por su apoyo y asesoramiento, por su paciencia y explicaciones a lo largo de estos 2 años de maestría.

Un agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada, del mismo modo al Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por las instalaciones para realizar este proyecto.

A mis compañeros de procesos sustentables Neri, Evelin, Brayan, Sofia, Alondra, Alex, Aldo, Brenda y Marisol, por su apoyo y ánimos durante estos años, a pesar del estrés y carga de trabajo las risas nunca faltaron, gracias por su amistad.

A Marcos Bahena, mi compañero de laboratorio y hermano científico, el cual siempre me apoyo con los experimentos y con sus palabras de aliento siempre haciendo más ameno el trabajo en el laboratorio.

Al Instituto de Investigación en Energía de Cataluña (IREC) y a todos los que me apoyaron con mi investigación, en especial al Dr. Edgardo Saucedo por permitirme realizar mi estancia de investigación con su grupo de trabajo, a la Dra.

Yudania Sánchez por su apoyo y ánimos tanto en lo académico como en lo personal, de igual forma a Sergio Ramírez (IPN) por su apoyo tanto en el laboratorio, así como fuera de él, con sus palabras de aliento y motivación.

¡Gracias a todos!

## TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS .....	I
TABLA DE CONTENIDO .....	III
LISTA DE FIGURAS .....	V
LISTA DE TABLAS .....	VII
RESUMEN.....	VIII
CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Energía. ....	2
1.2 Energías Renovables. ....	3
1.3 Energía Solar.....	7
1.3.1 Radiación Solar. ....	9
1.4 Solar Fotovoltaica. ....	11
1.5 Celdas Solares. ....	14
1.5.1 Celdas de Película Delgada. ....	15
1.6 Semiconductores.....	16
1.6.1 Semiconductores Intrínsecos. ....	18
1.6.2 Semiconductores Extrínsecos. ....	19
1.6.3 Energía de Banda Prohibida .....	21
1.7 Técnicas de Depósito. ....	22
1.7.1 Depósito por Baño Químico (CBD).....	23
CAPITULO 2 ANTECEDENTES .....	28
2.1 Antecedentes de Película Delgada De SnS. ....	29
2.2 Antecedentes de Película Delgada de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . ....	33
2.3 Antecedentes de Película Delgada De Sn-Sb-S.....	35
2.4 Objetivos y Alcances del Presente Trabajo. ....	40
2.4.1 Hipótesis.....	40
2.4.2 Objetivo General. ....	41
2.4.3 Objetivos Específicos. ....	41
2.4.4 Metas.....	42
CAPITULO 3 MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. ....	43
3.1 Materiales. ....	44

3.1.1 Sustratos.....	44
3.2 Metodología.....	44
3.2.1 Depósito de SnS.....	44
3.2.2 Depósito de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	45
3.2.3 Depósito ternario Sn-Sb-S.....	46
3.2.4 Tratamiento térmico de las películas Sn-Sb-S.....	46
3.3 Técnicas de Caracterización.....	47
3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	47
3.3.2 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	49
3.3.3 Espectroscopía UV-Vis.....	52
3.3.4 Caracterización Eléctrica.....	55
3.3.5 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.....	58
3.3.6 Espectroscopia Raman.....	59
CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	61
4.1 Películas delgadas de SnS.....	62
4.2 Películas delgadas de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	76
4.3 Películas delgadas del material ternario Sn-Sb-S.....	77
CAPITULO 5 CONCLUSIONES.....	87
TRABAJO A FUTURO.....	90
BIBLIOGRAFÍA.....	91

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comportamiento estimado de las energías renovables en la producción mundial de energía, finales de 2018.....	7
Figura 2. Cifras de empleo en el sector de las energías renovables en todo el mundo por tecnología. ....	9
Figura 3. Tendencia de capacidad fotovoltaica instalada a nivel mundial .....	13
Figura 4. Materiales semiconductores más comunes.....	17
Figura 5. Red cristalina del Silicio, ejemplo de hueco o vacancia.....	18
Figura 6. a) Silicio semiconductor a muy baja temperatura T b) Silicio semiconductor a temperatura ambiente (T 300 K).....	18
Figura 7. Dopaje de aluminio en silicio: semiconductor tipo P.....	20
Figura 8. Dopaje de fósforo en silicio: semiconductor tipo N.....	21
Figura 9. Bandas de energía de a) aislantes, b) conductores y c) semiconductores.....	22
Figura 10. Etapas del depósito por baño químico.....	25
Figura 11. Sistema Sn-S. D. Reidel (1977).....	30
Figura 12. Horno tubular modelo ST.....	47
Figura 13. Ley de Bragg representada gráficamente.....	48
Figura 14. Microscopio Electrónico de Barrido. ....	52
Figura 15. Películas delgadas preparadas para la prueba de fotorrespuesta...	56
Figura 16. Movimiento difusivo de los portadores de carga.....	57
Figura 17. Tipos de dispersiones presentes en Raman.....	60
Figura 18. Difractogramas de las películas de SnS (con SnSO <sub>4</sub> ) sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300 Y 350 °C)...	63
Figura 19. Imagen de microscopía de electrónica de barrido (SEM) a 50000X para las películas SnS STT.....	64
Figura 20. Imagen de microscopía de electrónica de barrido (SEM) a 50000X para las películas SnS 300 °C. ....	65
Figura 21. Imagen de microscopía de electrónica de barrido (SEM) a 50000X para las películas SnS 350 °C. ....	65
Figura 22. Espectros de Transmitancia (T%) y Reflectancia (R%) de las películas delgadas de SnS (con SnSO <sub>4</sub> ) sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300 Y 350 °C). ....	66

Figura 23. Energía de banda prohibida de SnS sin tratamiento, 300 °C y 350 °C. .....	67
Figura 24. Gráfica de fotorrespuesta para SnS sin tratamiento térmico, 300 °C y 350 °C.....	68
Figura 25. Difractograma de las películas de SnS (con SnCl <sub>2</sub> ) sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300, 350, 400, 500 °C).....	71
Figura 26. Espectros de Transmitancia (T%) y Reflectancia (R%) de las películas delgadas de SnS (con cloruro de estaño) sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300, 350, 400, 500 °C). ....	73
Figura 27. Energía de banda prohibida de SnS sin tratamiento, 300 °C, 350 °C, 400°C y 500 °C. ....	74
Figura 28. Espectro de Raman de las películas SnS.....	76
Figura 29. Difractograma de las películas de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> con tratamiento térmico a 300 °C.....	77
Figura 30. Difractograma de las películas de Sn-Sb-S con tratamiento térmico a 300 y 400 °C. ....	79
Figura 32. Difractograma de la muestra Ref-400 (Sn-Sb-S).....	82
Figura 33. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra Ref-300 a 5000 X.....	83
Figura 34. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra Ref-300 a 15000 X.....	84
Figura 35. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra Ref-400 a 5000 X.....	85
Figura 36. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra Ref-400 a 50,000 X.....	85
Figura 37. Dispositivos del material ternario. ....	90

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Generación de electricidad por fuente .....	6
<b>Tabla 2.</b> Tamaño de cristal de las películas de SnS ( $\text{SnSO}_4$ ).....	63
<b>Tabla 3.</b> Valores de conductividad para SnS sin tratamiento térmico, 300 °C y 350 °C.....	68
<b>Tabla 4.</b> Tamaño de cristal de las películas de SnS (con $\text{SnCl}_2$ ).....	71
<b>Tabla 5.</b> Condiciones experimentales Sn-Sb-S. ....	78
<b>Tabla 6.</b> Resultados FRX de las películas Sn-Sb-S. ....	86

## RESUMEN

**I.Q. Elizabeth Reyes Iñiguez**

**Fecha de Graduación: septiembre 2020**

**Universidad Autónoma De Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del estudio: Síntesis y caracterización de películas delgadas basadas en Sulfosales (*Sn-Sb-S*) por depósito por Baño Químico para aplicaciones fotovoltaicas.**

**Número de páginas: 102**

**Candidato para el grado de Maestría En Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables.**


**Área de Estudio: Procesos Sustentables.**

**Propósito y Método de Estudio:** La búsqueda de nuevas alternativas para la generación de energía eléctrica ha tomado un mayor interés a lo largo de los años, esto debido a que la energía producida a base de combustibles fósiles genera una gran cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub>, es debido a esto que las energías renovables son una alternativa sustentable a este problema, tal es el caso de la energía solar. La búsqueda de nuevos materiales semiconductores los cuales sean más amigables con el ambiente, de menor toxicidad y que sean reproducibles a gran escala por técnicas de bajo costo son algunas de las alternativas más investigadas. Por lo tanto, en el presente trabajo se realizó el estudio de películas delgadas de Sn-Sb-S por medio de la técnica de depósito por baño químico (CBD) a partir de capas precursoras de SnS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> para su posible uso en celdas fotovoltaicas.

**Contribuciones y Conclusiones:** Se obtuvieron películas delgadas de Sn-Sb-S a partir de las capas precursoras de SnS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, por medio de la técnica de

depósito por baño químico. Se sintetizaron películas de SnS (sulfuro de estaño (II)) con estructura ortorrómbica a partir de una composición no reportada anteriormente, por otra parte, se sintetizaron películas de  $Sb_2S_3$  a partir de una composición reportada en literatura. Partiendo de estas películas precursoras se obtuvieron películas con la fase  $Sb_2Sn_5S_9$ , las cuales poseen una morfología uniforme, granos grandes, texturizados, definidos y bien distribuidos, lo cual es deseable para un material absorbedor con potencial uso en dispositivos fotovoltaicos.

FIRMA DEL ASESOR:



# CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los conceptos de energía, energías renovables, así como el concepto de energía solar, como se divide y su implementación en celdas solares. También se habla de los semiconductores, como se dividen y sus usos en película delgada. Se dará una introducción a las técnicas de depósito para película delgada ahondando en la técnica de depósito por baño químico (CBD, por sus siglas en inglés); las propiedades de los materiales, las características y fases de los compuestos SnS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, así como la formación del ternario Sn-Sb-S.

## 1.1 Energía.

Dentro de los últimos años se ha tenido una mayor consciencia en los problemas ambientales, económicos y de sustentabilidad que conlleva la generación de energía a partir de la explotación de combustibles fósiles. Debido al crecimiento poblacional y la alta industrialización que se ve en estos tiempos, el consumo mundial de energía ha ido aumentando considerablemente.

Como se mencionó anteriormente, la electricidad producida mundialmente depende en gran medida de los combustibles fósiles como el carbón, el combustóleo y el gas natural. Este tipo de combustibles se forman mediante la descomposición de la materia orgánica, esto ocurre a través de millones de años y los factores más importantes que influyen son la presión y la temperatura.

Los combustibles fósiles han sido utilizados desde hace miles de años, y son considerados como los principales generadores de energía [1] .

Dentro de los principales combustibles fósiles se encuentran:

1. **Petróleo:** Se encuentra constituido principalmente por hidrocarburos, una vez refinado es empleado para generación de energía.
2. **Carbón:** Formado principalmente por carbón y otros elementos como hidrógeno, azufre, oxígeno y nitrógeno.
3. **Gas Natural:** Se encuentra formado principalmente por mezcla de hidrocarburos, en cuanto a las energías fósiles esta es la que se considera

más limpia considerando los residuos y las emisiones generadas a la atmósfera.

Aunque este tipo de combustibles ha permitido que el crecimiento económico vaya en aumento a lo largo de los años, esto a partir de la revolución industrial, es importante mencionar que estos generan altas emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente a la atmósfera, por tal motivo se han desarrollado tratados como el Acuerdo de París firmado por 159 países, el cual tiene como objetivo el reducir las emisiones de efecto invernadero, así como, mantener el aumento de temperatura media mundial por debajo de 2 °C y de esta manera disminuir los efectos del cambio climático. Es por esto que el buscar fuentes de energía alternativas a las antes mencionadas es de suma importancia [2].

Dentro de otras fuentes alternas de energía se encuentran la energía nuclear y las energías renovables, que como su nombre lo indica son capaces de regenerarse por medios naturales.

## **1.2 Energías Renovables.**

Debido al cambio climático que ha habido a lo largo de la historia, la población ha comenzado a ser más consciente en lo que respecta la reducción de uso de los combustibles fósiles y de esta manera, disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Por lo que se comenzó a plantear el uso de energías que fueran amables con el medio ambiente y que su implementación fuera benéfica para las generaciones futuras, por lo que el utilizar energías renovables para el

abastecimiento de energía ha sido un estudio de interés cada vez más fuerte con el pasar de los años.

Se sabe que las energías renovables son aquel tipo de energías que pueden regenerarse y son abundantes en el planeta, la implementación e investigación de estas ha ido en crecimiento, debido a que se sabe que perdurarán cientos o miles de años y se consideran de gran disponibilidad. Ejemplos de este tipo de energías son la eólica, geotérmica, biomasa, hidroeléctrica y solar [3].

Dentro de las principales ventajas de las energías renovables se encuentran:

1. Son energías seguras y representan menor riesgo hacia la salud a diferencia de las energías no renovables.
2. No es necesario custodiar sus residuos en la mayoría de este tipo de energías, a diferencia, por ejemplo, de la energía nuclear.
3. No es necesaria la generación de combustibles fósiles para la producción de energía, por lo tanto, las emisiones de CO<sub>2</sub> se ven ampliamente disminuidas comparadas con la utilización de los recursos antes mencionados.

Así mismos las desventajas que presentan son las siguientes:

1. La obtención de energía renovable es variable, debido a que depende de elementos naturales.

2. La disponibilidad de los recursos naturales varía según la región en la que se encuentren, por lo que no es posible obtener las mismas cantidades y tipos de energía.
3. Algunas de estas energías necesitan un espacio grande para poder desarrollarse.

Las energías renovables pueden ser clasificadas dependiendo de la fuente natural que utilizan para la generación de energía. Ejemplo de energías renovables son:

1. **Energía eólica:** Por medio del viento se produce electricidad en base a la energía cinética creada por el movimiento. Esta a su vez se transforma en energía eléctrica utilizando turbinas o sistemas de conversión eólicas.
2. **Energía geotérmica:** Este tipo de energía utiliza el calor proveniente de la sub-superficie de la tierra. Dependiendo de sus características la energía geotérmica se puede utilizar para calefacción, refrigeración o electricidad.
3. **Energía hidrotérmica:** Este tipo de energía proviene del agua que fluye, se basa en el movimiento de turbinas por medio del agua. Hoy en día es uno de los medios para generación de energía más utilizados.
4. **Bioenergía:** La bioenergía utiliza la biomasa para la producción de energía, dentro de las fuentes de generación de energía se encuentran la madera, desechos animales, vegetales entre otros.

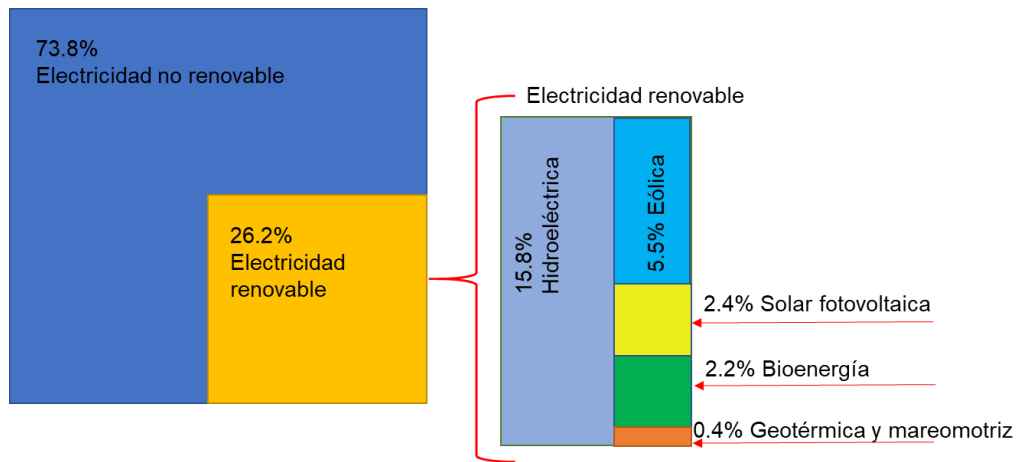
5. **Solar:** Esta energía aprovecha directamente la radiación del sol, puede utilizarse tanto para generación de energía o calentamiento. Es una energía en crecimiento.

El uso de energías renovables ha ido en aumento en la generación energética mundial y algunas fuentes como el petróleo se han visto disminuidas como se reporta en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Generación de electricidad por fuente [4].

<b>Generación de electricidad (TWh)</b>		<b>Tasa de crecimiento (%)</b>
	<b>2018</b>	<b>2017-2018</b>
Generación total	26,672	4.0 %
Carbón	10,116	2.6 %
Petróleo	903	-3.9 %
Gas	6,091	4.0 %
Nuclear	2,724	3.3 %
Hidro	4,239	3.1 %
Biomasa y residuo	669	7.4 %
Viento	1,217	12.2 %
Fotovoltaica solar	570	31.2 %
Otras energías renovables	144	4.2 %

Se estima que el 26 % de la energía eléctrica abastecida a nivel mundial proviene de energías renovables (Figura 1) tomando cada vez mayor terreno [5].



**Figura 1.** Comportamiento estimado de las energías renovables en la producción mundial de energía, finales de 2018 [5].

En base a los datos mencionados, se puede observar que la energía solar fotovoltaica es la que mayor crecimiento ha mantenido en el transcurso de los últimos años, de tal manera este tipo de energía toma mayor fuerza tanto en su implementación, como en su investigación.

### 1.3 Energía Solar.

La energía solar es un tipo de energía renovable que aprovecha la energía proveniente del sol. Es una energía limpia y se distribuye relativamente uniforme sobre la superficie de la tierra. El sol tiene alrededor de 4,500 millones de años emitiendo radiación solar [6] y se estima que el total de energía solar que recae sobre la faz de la tierra es aproximadamente de  $7.45 \times 10^{17}$  kWh anualmente, teniendo en cuenta que el consumo mundial de electricidad actual es de

aproximadamente  $0.5 \times 10^{14}$  kWh anuales, se puede apreciar el potencial que tiene la energía solar como fuente de energía [7].

Algunas ventajas de producir energía mediante la luz solar son las siguientes:

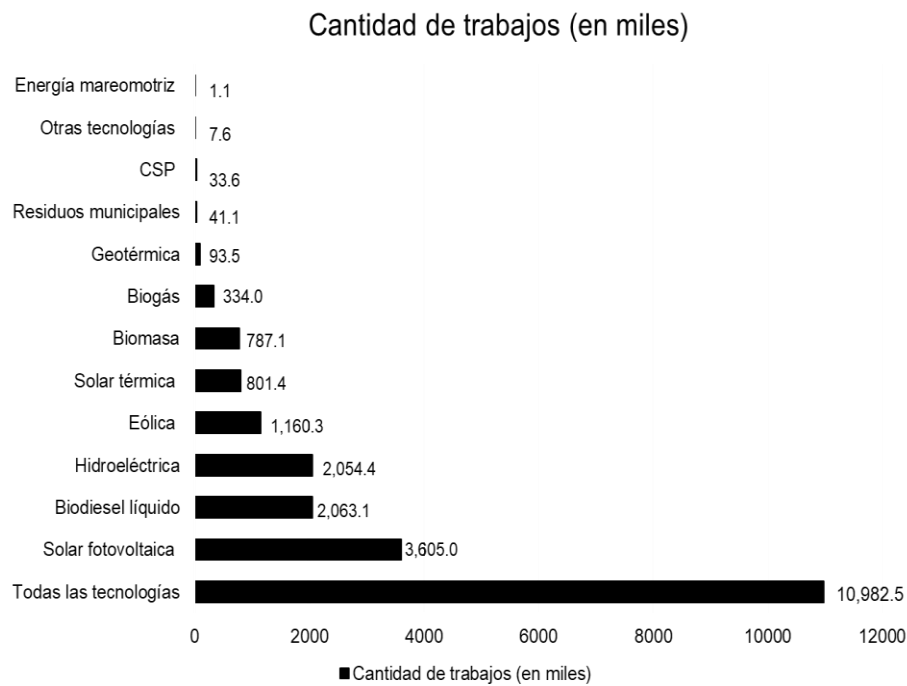
1. Es una fuente de energía constante, fácil de obtener y renovable.
2. Se puede producir una gran cantidad de energía durante el día, que es cuando hay una mayor demanda energética.
3. Se puede transformar la radiación solar en diferentes formas de energía, como por ejemplo un sistema solar térmico o uno fotovoltaico.

Actualmente existen tres formas en las que se aprovecha la energía solar:

1. **Energía solar pasiva:** Este sistema es el más antiguo debido a que no utilizan dispositivos para la recolección de energía, si no, que se basa en la orientación, diseño y ubicación de los edificios.
2. **Energía solar fotovoltaica:** Se basa en el efecto fotovoltaico, la energía se genera mediante materiales semiconductores llamados celdas fotovoltaicas.
3. **Energía solar térmica:** En este sistema se aprovecha la radiación solar mediante colectores solares, los cuales son utilizados para el calentamiento de agua.

Existen diferentes tecnologías que se utilizan para capturar la energía proveniente del sol, dentro de estas se encuentran los concentradores de energía

solar, los dispositivos solares térmicos y los dispositivos solares fotovoltaicos [8]. Es importante mencionar que la energía solar a lo largo de los años ha ido en aumento en lo que respecta a la generación de empleos (Figura 2) y actualmente se encuentra en el primer lugar de las energías renovables generando empleos en todo el mundo representando un tercio del flujo de trabajo del sector [9].



**Figura 2.** Cifras de empleo en el sector de las energías renovables en todo el mundo por tecnología.

Se puede observar que la energía solar fotovoltaica se encuentra en un momento de amplio desarrollo por lo que para este proyecto se decidió ampliar la investigación en los materiales para celdas solares.

### 1.3.1 Radiación Solar.

El sol es un cuerpo negro con una temperatura cercana a los 6000 K, se debe tener en claro que la radiación solar del sol sobre cualquier superficie

depende de la distancia que esta se encuentre del mismo. En lo que respecta a la radiación sobre la superficie terrestre, se puede decir que es relativamente constante, esta se ve afectada por diversos factores como la contaminación, las nubes, la latitud en que se encuentra el lugar, la temporada del año, así como efectos atmosféricos [10].

Dentro de estos efectos atmosféricos se encuentran la absorción de fotones, esto debido a los gases presentes en la atmósfera como el ozono (O<sub>3</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y vapor de agua (H<sub>2</sub>O). Esto genera que el espectro de la radiación solar se vea afectado.

La masa de aire mide como se reduce la potencia de la luz a través de la atmósfera y esta es absorbida por el aire y el polvo. Podemos definirla con la siguiente ecuación:

$$AM = \frac{1}{\cos\theta} \quad (1)$$

Donde  $\theta$  se define como el ángulo vertical, al encontrarse el sol en una posición vertical, la masa de aire es 1. Para estimar la masa del aire se utiliza la siguiente ecuación:

$$Masa\ de\ Aire = \sqrt{1 + \left(\frac{S}{h}\right)^2} \quad (2)$$

Donde S es la longitud de la sombra que proyecta el objeto y h es la altura del objeto.

La eficiencia de las celdas solares varía, en función de la potencia y el espectro de luz que incide sobre ellas, por esta razón se han definido una densidad del espectro y potencia estándares para las radiaciones sobre la superficie de la tierra.

El espectro designado como estándar sobre la superficie terrestre es el AM1.5G (radiación directa y difusa) o de otra forma AM1.5D (radiación directa). Este se puede aproximar al reducir el espectro AM0 (espectro estándar fuera de la atmósfera) en un 28% esto siendo la suma del porcentaje de absorción y la dispersión (18% y 10% respectivamente) [11].

#### **1.4 Solar Fotovoltaica.**

La energía solar fotovoltaica transforma la radiación solar en energía eléctrica, esto por medio de dispositivos semiconductores llamados celdas fotovoltaicas.

La energía solar fotovoltaica presenta diversas ventajas, como, por ejemplo:

1. No consume algún tipo de combustible.
2. No genera residuos durante el proceso.
3. Sus recursos son ilimitados.
4. Requiere poco mantenimiento.
5. Los paneles que se utilizan tienen una larga vida útil, de alrededor de 15-20 años [12].

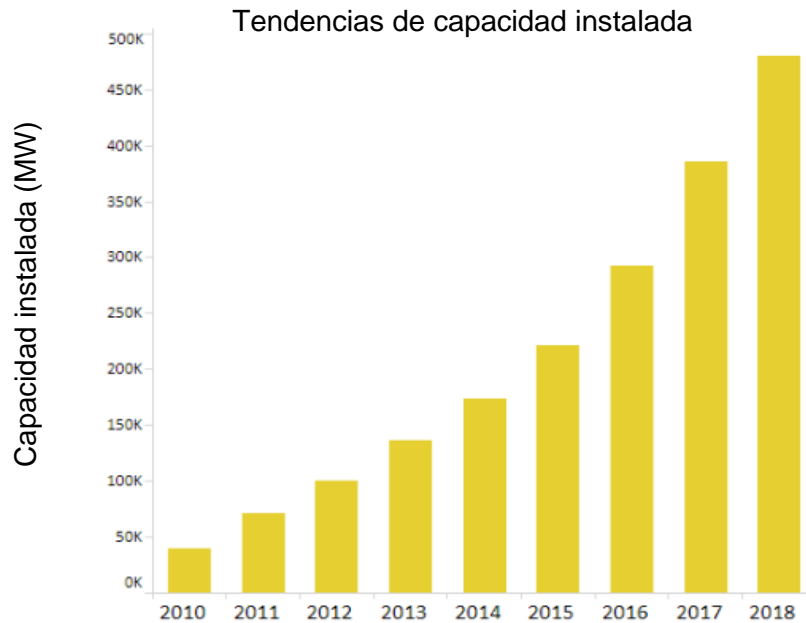
6. Pueden resistir a grandes cambios de climáticos.
7. Se puede colocar en espacios que no representen un impedimento para las labores diarias.
8. Los módulos fotovoltaicos pueden ser de diversos tamaños.
9. A medida que este tipo de tecnología avanza, los costos se ven disminuidos.
10. Los costos de operación son bajos.
11. No contiene partes móviles.

Dentro de sus desventajas se encuentran:

1. Requiere una inversión inicial considerable.
2. Para obtener una mayor recolección de energía se necesitan espacios de gran tamaño.
3. La radiación solar puede ser inestable, dependiendo de las estaciones del año, dependiendo de la zona y el clima de la región.
4. Algunos materiales con los que son fabricados los paneles solares son tóxicos y difíciles de conseguir.

Las instalaciones solares fotovoltaicas pueden tanto abastecer a grandes empresas o utilizarse de manera comercial, así como a su vez utilizarse en pequeña escala para uso doméstico, esta es una opción para dar acceso a la electricidad a personas provenientes de países en desarrollo, los cuales cuentan con una radiación solar constante. A lo largo de los años se ha observado que la

capacidad energética proveniente de la energía solar fotovoltaica va en aumento a nivel mundial (Figura 3).



**Figura 3.** Tendencia de capacidad fotovoltaica instalada a nivel mundial [13] .

La EIA estima que para el 2050, el 22% de la energía que se genere será proveniente de la energía solar, esta tendencia puede aumentar si se logran producir materiales a menor costo y mayor escala [14]. Debido a estos factores es importante señalar la búsqueda de materiales que puedan aplicarse como dispositivos fotovoltaicos. Se ha visto un incremento en los estudios de materiales semiconductores en celdas solares y una evolución en las mismas a través de los años. Se ha comenzado la búsqueda de materiales que sustituyan al silicio policristalino, el cual es el material mayormente utilizado en la fabricación de paneles solares, una de las tendencias más populares es la búsqueda y

desarrollo de materiales de película delgada, como por ejemplo el telurio de cadmio (CdTe), CIGS y las celdas solares orgánicas OPV [15-17].

### **1.5 Celdas Solares.**

Las celdas solares son el pilar para la conversión de la luz incidente del sol en energía eléctrica en base al efecto fotovoltaico, para esto utilizan semiconductores los cuales ayudan con esta labor. Las celdas fotovoltaicas pueden clasificarse de diferentes maneras, por ejemplo, por generaciones.

En la actualidad aproximadamente el 90% de la tecnología fotovoltaica comercial, se basa en silicio, ya que se encuentra presente dentro de las 3 generaciones de energía fotovoltaica [18]. El silicio cristalino es la base de las celdas monocristalinas y policristalinas, conformando la primera generación de celdas solares. Las celdas solares de silicio monocristalino tienen una eficiencia por encima del 20 % se conoce que es el tipo más eficiente, sin embargo, necesita mucho cuidado en su proceso de manufactura y es costoso. La celda policristalina se produce por un proceso de fundición del silicio, su eficiencia es menor entre un  $\leq 20\%$ , pero sus costos de producción son menores [19,20].

Por otra parte, las celdas amorfas son más baratas que las celdas cristalinas de silicio, pero tienen una eficiencia de entre 6 – 8 %, se utilizan en espacios donde no es necesario que la calidad sea de excelente nivel [21]. La tecnología de película delgada forma parte de la segunda generación de celdas solares. En los últimos 15 años se ha tomado mayor fuerza en el uso de estos materiales, debido al menor uso de material para su fabricación debido que los

espesores de estos materiales varían alrededor de unos cientos de nm hasta poco más de una micra, a comparación de las celdas de silicio las cuales tienen espesores  $\geq 1\mu\text{m}$  [22], además de que los costos son más accesibles debido a los precursores que se utilizan para su fabricación [23].

La tercera generación de celdas solares se encuentra conformada por celdas basadas en compuestos orgánicos, híbridos y celdas nanoestructuradas. Este tipo de celdas se ha tomado en cuenta por sus bajos costos de producción comparándolas con las producidas con Silicio, sin embargo, su estabilidad así como su tiempo de vida útil no es comparable, ya que no es mayor al año [24].

Aunque los semiconductores a base de silicio son los más conocidos, no son los únicos, como se mencionó anteriormente, las celdas de película delgada están tomando importancia en el ámbito fotovoltaico, el telurio de cadmio (CdTe) [25] y el material semiconductor compuesto por Cobre, Indio, Galio y Selenio (CIGS) [26] tienen una presencia importante en el mercado [27]. Estos elementos presentan una opción para su uso como película delgada, pero son costosos, por lo cual se busca aplicar nuevos materiales que sean abundantes, menos tóxicos y con técnicas de depósito más sencillas y menos costosas, así como lograr una mayor eficiencia de conversión comparándola con las celdas ya conocidas.

### **1.5.1 Celdas de Película Delgada.**

Como se mencionó en el punto anterior, las celdas de silicio son las que se utilizan mayormente en la actualidad, pero se han estado tomando ciertas

consideraciones, tales como, el costo de purificación, así como la alta cantidad de material que se necesita para su fabricación, es por esto por lo que se buscan nuevos materiales para la fabricación de materiales para uso fotovoltaico, tales como los materiales de película delgada.

Se define como película delgada a un material creado por la nucleación aleatoria y procesos de crecimiento de especies tanto atómicas/ iónicas/ moleculares individualmente condensadas/ reaccionadas en un sustrato. Los materiales de película delgada van desde 0.1 – 10  $\mu\text{m}$  [7]. Lo que llama la atención en este tipo de tecnología es la variedad de técnicas que se pueden utilizar para producir un mismo material, todo esto haciendo ciertos cambios en los parámetros de depósito o el tipo de sustrato que se utiliza.

Los productos de película delgada se han convertido en materiales de interés dado que utilizan cantidades pequeñas de material semiconductor debido a sus bajos espesores, y su producción se puede generar a gran escala. Aunque su eficiencia sea menor a los materiales a base de silicio, los materiales de película delgada representan un avance en lo que respecta a productos fotovoltaicos [27].

Como se mencionó en el párrafo anterior, para la fabricación de películas delgadas se utilizan los materiales semiconductores debido a sus buenas eficiencias, son abundantes en la naturaleza y se pueden obtener una gran variedad de fases [28].

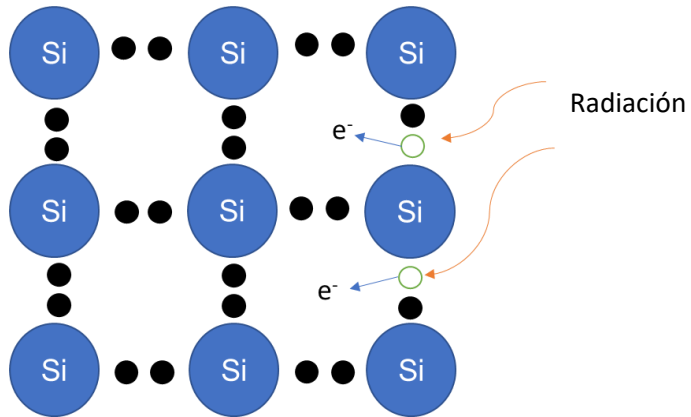
## **1.6 Semiconductores.**

Estos materiales actúan de manera diferente dependiendo de las condiciones en que se encuentren. Existen diferentes factores que pueden influir en la conductividad de estos, como son la presión, la temperatura o la radiación que incida sobre ellos. Dentro de los materiales semiconductores mayormente utilizados se encuentran los mencionados en la Figura 4.

		5				
		B				
		13	14	16	16	
		Al	Si	P	S	
29	30	31	32	33	34	
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	
	48	49		51	52	
	Cd	In		Sb	Te	

**Figura 4.** Materiales semiconductores más comunes.

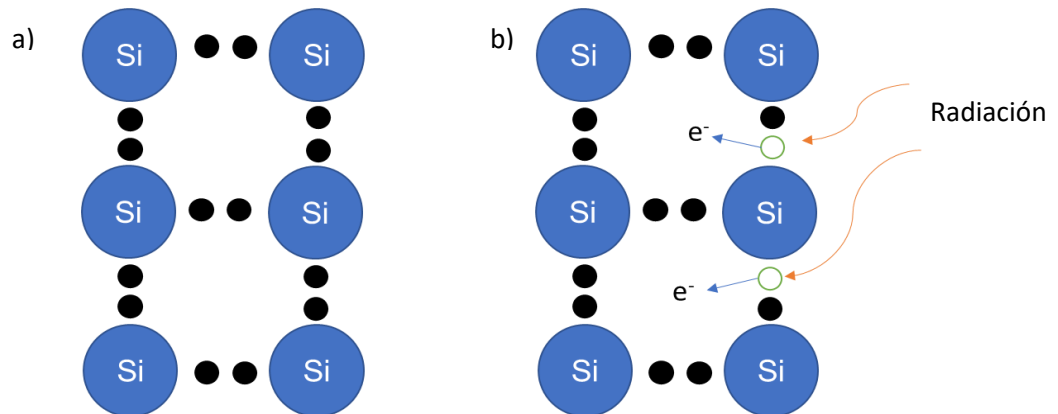
La resistividad eléctrica de los materiales semiconductores está entre  $10^{-4}$  y  $10^{10} \Omega\text{-cm}$  y sus electrones de valencia están más ligados al núcleo, bastando una pequeña cantidad de energía para que se comporte como un material conductor [29]. Al incidir la luz solar sobre el material semiconductor, hay un rompimiento entre el núcleo y los electrones de valencia, de esta manera estos quedan libres para circular por el semiconductor. Al lugar que deja el electrón al desplazarse se le llama hueco o vacancia y tiene carga eléctrica positiva, como se puede observar en la Figura 5 un ejemplo de la red cristalina de Silicio.



**Figura 5.** Red cristalina del Silicio, ejemplo de hueco o vacancia.

### 1.6.1 Semiconductores Intrínsecos.

Este tipo de semiconductores son puros en el sentido que su estructura no ha sido manipulada, como ejemplo de estos se encuentran el Germanio y Silicio; un átomo de cualquiera de estos elementos posee cuatro electrones en su última capa y por ello se unen a sus átomos vecinos mediante enlaces covalentes, un ejemplo de esto se puede mostrar en la Figura 6.



**Figura 6.** a) Silicio semiconductor a muy baja temperatura T b) Silicio semiconductor a temperatura ambiente (T 300 K).

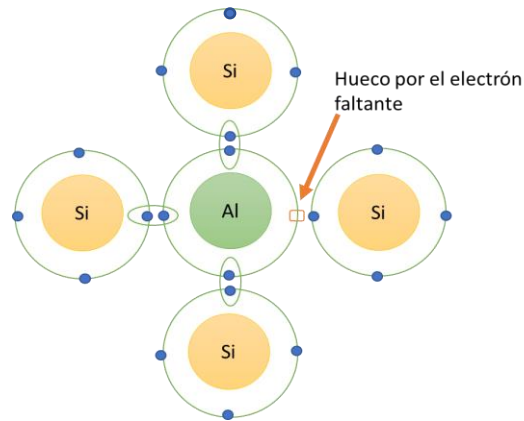
Un semiconductor formado únicamente por átomos de Silicio, a temperaturas bajas los electrones forman enlaces covalentes, por lo que permanecen ligados a los átomos y no pueden moverse; sin embargo, a temperaturas superiores como la temperatura ambiente, los electrones que poseen suficiente energía térmica pueden saltar de su enlace covalente a niveles energéticos superiores donde no están ligados, si se aumenta la temperatura un mayor número de electrones se desligan de sus enlaces y contribuyen a la corriente eléctrica.

### **1.6.2 Semiconductores Extrínsecos.**

Los semiconductores extrínsecos se obtienen artificialmente añadiendo impurezas o también llamados dopantes a los semiconductores intrínsecos. El propósito del dopaje es producir una enorme cantidad de portadores de carga en los semiconductores. Existen dos clases de este tipo de semiconductores, los tipos *N* y *P*.

#### **1.6.2.1 Semiconductor tipo *P*.**

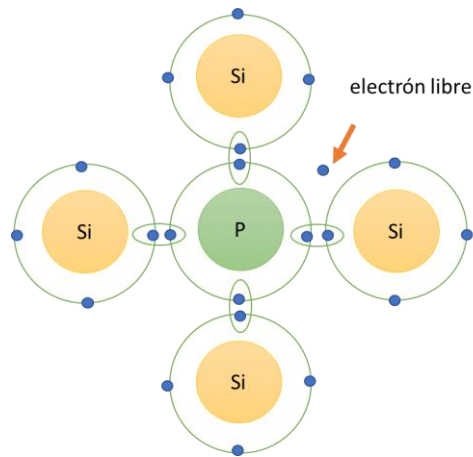
Este tipo de semiconductor resulta del añadir un pequeño número de átomos aceptores (elementos del grupo III) a un semiconductor intrínseco por ejemplo aluminio en silicio. En un semiconductor tipo *P* (Figura 7) existen huecos debido a la falta de electrones para formar enlaces covalentes, por lo tanto, el número de huecos será mayor en un semiconductor tipo *P* [30].



**Figura 7.** Dopaje de aluminio en silicio: semiconductor tipo *P*.

### 1.6.2.2 Semiconductor tipo *N*.

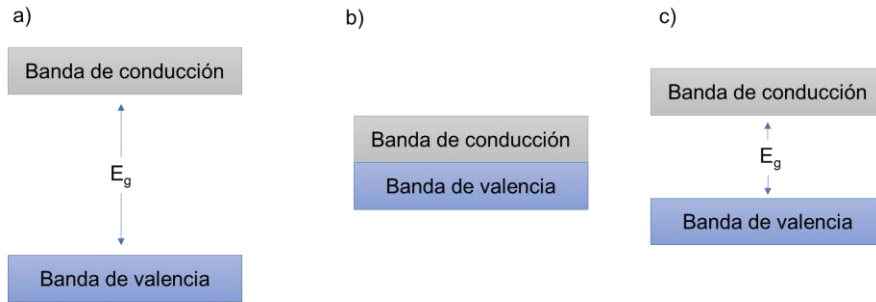
De igual manera se obtiene al añadir un pequeño número de átomos donadores (elementos del grupo V) a un semiconductor intrínseco por ejemplo fosforo a silicio. A temperatura ambiente (300 K) los electrones libres de este tipo de semiconductor provienen de los electrones sobrantes de las impurezas y de los electrones liberados por energía térmica, por lo tanto, un semiconductor tipo *N* (Figura 8) posee más electrones libres que el correspondiente semiconductor intrínseco. Los huecos serán los portadores minoritarios y los electrones los portadores mayoritarios [31].



**Figura 8.** Dopaje de fosforo en silicio: semiconductor tipo *N*.

### 1.6.3 Energía de Banda Prohibida

Se conoce como banda prohibida ( $E_g$ ) a la energía mínima necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Existen diferentes tipos de materiales, entre ellos se encuentran los materiales aislantes, conductores y semiconductores (Figura 9). Los materiales aislantes como su nombre lo indica aíslan e impiden el paso de cargas eléctricas, la banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción es muy amplia, ejemplo de este tipo de materiales son la goma, madera, plástico, entre otros. Los materiales conductores permiten el movimiento de las cargas eléctricas, esto debido a que no existe ninguna banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conductividad, ejemplos de este tipo de materiales son el oro, la plata, hierro, mercurio, entre otros. Por otra parte, los materiales semiconductores actúan como conductores o aislantes, dependiendo de las condiciones en las que se encuentren, la banda prohibida existente entre este tipo de materiales es menor que la de los aislantes.



**Figura 9.** Bandas de energía de a) aislantes, b) conductores y c) semiconductores.

Los semiconductores tienen un rango de Energía de Banda Prohibida de  $\sim 0.5 - 4$  eV [32]. Los semiconductores son los óptimos a utilizar en celdas solares, por tal motivo a continuación se profundizará un poco más sobre este tipo de materiales.

### 1.7 Técnicas de Depósito.

Las técnicas de depósito se pueden clasificar en técnicas físicas y químicas. Las técnicas físicas requieren equipos de depósito más sofisticados para el depósito de las películas al alto vacío. Dentro de las desventajas de este tipo de técnicas se encuentran la complicada instrumentación, el desperdicio de material, entre otras. Las técnicas de deposición física de vapor (por sus siglas en inglés PVD) entran en esta categoría, como lo son la evaporación térmica, evaporación de haz de electrones, Sputtering, y depósito por láser pulsado [33,34].

Por otra parte, se encuentran las técnicas de químicas, en las cuales el costo de los materiales y equipos para su producción es menor a las técnicas a

alto vacío, ejemplo de este tipo de técnicas son spray pirolisis, depósito electroquímico, SILAR, spin coating y depósito por baño químico (CBD) [35].

La composición de las películas, su morfología, el espesor conseguido, así como, su fase cristalina, son propiedades que se controlan con las condiciones del depósito y la técnica empleada. Se utilizan diversos métodos para preparar el depósito de películas delgadas a base de calcogenuros, como por ejemplo, síntesis sonoquímica [36], depósito física de vapor (PVD) [37], Sputtering RF [38], la evaporación al vacío [39] y depósito de láser pulsado [40], depósito por baño químico [41], principalmente [42].

#### **1.7.1 Depósito por Baño Químico (CBD).**

El depósito por baño químico es una técnica utilizada para preparar películas delgadas a baja temperatura y presión atmosférica, es un proceso de bajo costo y no requiere una instrumentación sofisticada [43]. Se considera una de las técnicas más sencilla utilizada para el depósito de películas delgadas de diversos materiales semiconductores, debido a que los instrumentos para su elaboración son de fácil manejo y económicos, además de que los materiales son de fácil adquisición. En esta técnica ocurren una serie de reacciones químicas, las cuales se llevan a cabo en un sustrato (vidrio, acero, plástico, entre otros) el cual se sumerge en la reacción. Con esta técnica es posible producir películas semiconductoras de grandes áreas, además de que las condiciones son a bajas temperaturas en rangos de 10-80 °C (de esta manera se evita la corrosión cuando se utilizan sustratos metálicos) y presión atmosférica.

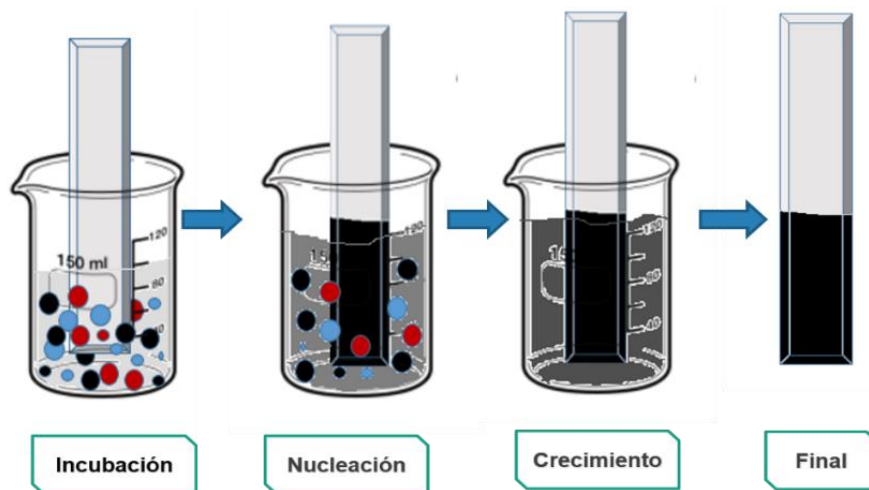
El depósito por baño químico se lleva a cabo principalmente en 4 etapas las cuales son la incubación, nucleación, el crecimiento, y la etapa final (Figura 10). A continuación, se dará una breve explicación de que es lo que ocurre en cada una de las etapas antes mencionadas [44].

**1.-Incubación:** En esta etapa los reactivos que conforman la reacción interactúan y llegan a un equilibrio químico, en esta etapa algunos compuestos se disocian y otros se complejan.

**2.-Nucleación:** Durante la nucleación el sustrato que se encuentra dentro del baño químico se cubre por una capa de núcleos, la cual está conformada por el precipitado del material a sintetizar.

**3.-Crecimiento:** en el crecimiento es cuando se lleva a cabo el mayor crecimiento de película sobre el sustrato, esto se debe a como se adsorben cada vez más iones de la solución, obteniendo como resultado una película con apariencia uniforme y continua.

**4.-Final:** El crecimiento en la etapa final se vuelve cada vez más lento hasta que la reacción termina debido al agotamiento de los reactivos.



**Figura 10.** Etapas del depósito por baño químico.

Durante el proceso se lleva a cabo una reacción química por efecto de depósito por precipitación controlada, se sumergen los sustratos en una solución que contiene la fuente calcogenuro, el ion metálico y un agente complejante. La función del agente complejante es atrapar los iones metálicos en la mezcla de reacción e irlos liberando lentamente. La tasa de depósito se puede controlar mediante el ajuste del pH, la temperatura del baño, la velocidad de la agitación y la concentración de los reactivos de la solución.

Los factores fisicoquímicos que se deben controlar para que el CBD sea exitoso son la sobresaturación de la solución y la cinética del proceso de crecimiento. La concentración de los iones metálicos libres a cierta temperatura está determinada por la constante de equilibrio de la reacción, esta constante se denomina constante de equilibrio de ion complejo [45].

El depósito por baño químico es una técnica que ha ido tomando mayor interés en el depósito de materiales de película delgada. El empleo de sulfosales como material para películas delgadas de uso fotovoltaico ha sido de mayor interés y se busca ampliar su estudio, dado que estos materiales pueden servir de alternativa a los materiales mayormente empleados, ya que poseen una base semiconductor novedosa y sus elementos son relativamente abundantes, también se debe tomar en cuenta la competencia de costos comparado con otros materiales [46]. También han tomado interés dadas sus buenas propiedades optoelectrónicas, como sus altos coeficientes de absorción  $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$  [47].

Recientemente estos materiales se han vuelto un tema de interés para las investigaciones de materiales semiconductores que se pueden utilizar en diferentes campos, particularmente en el área de las películas solares. Las sulfosales son un grupo diverso y grande, formado por minerales de sulfuros complejos. Su fórmula general es  $A_aB_bX_p$  donde A representa elementos metálicos como  $\text{Ag}^{1+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . B representa elementos semi-metálicos como por ejemplo  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$  y X pueden ser Azufre o Selenio [48].

Las propiedades ópticas y eléctricas, así como la variación en la energía de banda prohibida son dependientes de la composición elemental de las sulfosales y también de las condiciones de crecimiento, por ejemplo, en el material sulfuro de estaño antimonio cuando se tiene composición pobre en antimonio (Sb) se sabe que es un semiconductor tipo *P*, y a medida que se aumenta la concentración de antimonio en la composición, este material se

convierte en un semiconductor tipo *N*, esto también dependiendo de las temperaturas del tratamiento térmico

La finalidad de este proyecto es el estudio de películas delgadas a base de sulfosales Sn-Sb-S obtenidas a partir de bicapas de SnS-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, utilizando la técnica de depósito por baño químico, debido a que es una técnica de bajo costo, reproducible a gran escala, sencilla y no requiere equipamiento sofisticado. Con esto se plantea sustituir los compuestos como el CdTe y CIGS los cuales contienen elementos que se encuentran escasos en el planeta y/o son tóxicos.

## CAPITULO 2 ANTECEDENTES

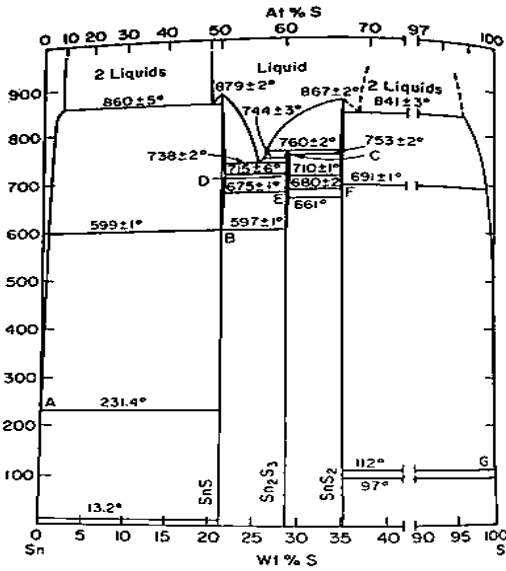
En este capítulo se presentan los antecedentes del proyecto, mostrándose los trabajos con mayor relevancia, relacionado con los materiales que se utilizan como precursores en estudio, como lo son el SnS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Se presentan los estudios más recientes para la obtención del ternario Sn-Sb-S, utilizado como capa absorbadora en película delgada con aplicación fotovoltaica. Adicionalmente, se realiza una comparativa y se analiza la relevancia de este trabajo con los reportados. El capítulo finaliza con el planteamiento de los objetivos y alcances del presente proyecto de **Tesis de Maestría**.

Uno de los materiales recientemente estudiados dentro de la clasificación de sulfosales, las cuales tienen una variedad estructural muy amplia, es el sulfuro de estaño antimonio (TAS), este material presenta diferentes fases como por ejemplo “ $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}$ ,  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$ ,  $\text{SnSb}_2\text{S}_5$  y  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ ” entre otras. Las diferentes fases presentan características que demuestran que el material posee propiedades fotovoltaicas, como por ejemplo su baja energía de banda prohibida que oscila en valores aproximados de 1.2 a 1.9 eV, y su coeficiente de absorción óptica de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Se requieren bandas prohibidas dentro de esos rangos para atrapar el mayor número de fotones para la conversión de excitones libres, el azufre es un elemento utilizado para reducir las brechas de energía [49], demostrando con estas características que son una opción prometedora para las celdas solares de película delgada [50].

Para el estudio de estos materiales ternarios es importante primero conocer los materiales binarios que los conforman; el análisis de estos trabajos se muestra a continuación.

## **2.1 Antecedentes de Película Delgada De SnS.**

El SnS es un material que ha tomado una mayor importancia para los investigadores en el ámbito de materiales semiconductores para celdas solares, debido a que tiene una gran diversidad de compuestos que pueden obtenerse al ir variando los % atómicos de estaño y azufre (Figura 11).



**Figura 11.** Sistema Sn-S. D. Reidel (1977) [51].

En el 2011 Gao, *et al.*, prepararon por el método de depósito por baño químico (a 35 °C durante 10 h) películas de SnS, los precursores utilizados fueron SnCl<sub>2</sub>, citrato de amonio y tiosulfato. Para ajustar el pH a 5 o 6 se añadió NH<sub>4</sub>OH a la solución. Observaron que la estructura de la película delgada se ve determinada por el valor de pH que se maneje en la solución de depósito. Para las películas con pH de 5 se observó que no hubo cambios en la coloración, sin embargo, para las películas con pH de 6 se pudo observar que la coloración de la solución cambió gradualmente de una solución incolora hacia una solución color marrón oscuro, debido a los cambios observados en cada una de las soluciones se pudo deducir se tienen mecanismos diferentes de depósito. Para este material se pueden obtener diferentes estructuras cristalinas, como por ejemplo a un pH igual a 5 se obtiene una estructura blenda de zinc y a un pH de 6 se obtiene una estructura ortorrómbica. Los valores de energía de banda prohibida también varían, para SnS con estructura blenda de zinc se obtuvo E<sub>g</sub>

de 1.75 eV y para las películas con estructura ortorrómbica se obtuvo un valor para  $E_g$  de 1.12 eV [52].

En el 2015 Avellaneda, *et al.*, obtuvieron por depósito por baño químico películas de SnS utilizando como sustrato vidrio Corning en un baño conformado por  $\text{SnCl}_2$  y tioacetamida durante 17 h a 40 °C. Se realizaron diferentes tratamientos térmicos a las muestras a 3 diferentes temperaturas, tales como 300, 350 y 400 °C durante 1h en vacío, atmósferas de nitrógeno y argón. Las películas con tratamiento térmico mostraron estructura ortorrómbica correspondiente a la fase SnS, no se observaron picos correspondientes a otras fases. Se observó una disminución de los valores de banda prohibida de 1.2 eV a 1 eV al realizar el tratamiento térmico en vacío a 400°C [53].

En el 2017 Chalapathi, *et al.*, por el método de depósito por baño químico obtuvieron películas delgadas de SnS en fase cúbica, se utilizaron como precursores  $\text{SnCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  como fuente de Sn y EDTA como agente complejante, el depósito se realizó a 45 °C durante 6 horas, posteriormente se les realizó tratamiento térmico a las películas de 150 – 350 °C por 10, 30 y 60 minutos. Se observó que las películas que recibieron tratamiento térmico de 150 - 250 °C durante 10 minutos presentaron un buen crecimiento de grano y una estructura cúbica, sin embargo, las películas tratadas durante 60 minutos mostraron una disminución del tamaño de grano. Se observó también que las películas que recibieron tratamiento térmico por encima de los 300 °C durante 60 minutos presentaron una fase secundaria de  $\text{SnS}_2$ , en base al estudio se pudo observar que al realizar un tratamiento térmico menor a 300 °C por periodos de

10 minutos promueve un mejor crecimiento y tamaño de grano con estructura cúbica de películas de SnS [54].

Mahdi, *et al.*, en el 2019 estudiaron la influencia del pH en las películas de SnS y como este afectaba la formación de la fase, la morfología y las propiedades físicas de las mismas. Realizaron baños con valores de pH de 5, 5.8 y 6.5. Obtuvieron la fase Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> al tener en solución un pH de 5.8 y 6.5, se observó un cambio en los valores de energía de banda prohibida teniendo valores de 1.34 a 1.37 eV al variar el pH de 5 a 5.8, pero se vio un incremento en las películas obtenidas a pH 6.5 obteniendo un valor de 1.51 eV, esto se le atribuyó a la formación de la fase secundaria Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> [55].

En el 2019 Treviño-Yarce, *et al.*, depositaron películas de SnS a temperaturas de depósito de 25, 35 y 70 °C durante 8 h en sustratos de acero inoxidable, dichas películas demostraron una estructura ortorrómbica. El baño fue preparado con cloruro de estaño, acetona, trietanolamina, tioacetamida, amoníaco (para controlar el pH a 10.5) y agua. Las películas a 25 °C demostraron picos muy pequeños lo cual puede atribuirse a que debido a la baja temperatura no se logró formar material cristalino. Las energías de banda prohibida tuvieron valores de 1.45 – 1.59 eV, se concluyó que la temperatura de depósito que tuvo mejores resultados fue la de 35 °C para el depósito de SnS en sustratos de acero [56].

## 2.2 Antecedentes de Película Delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

En el 2014 Boughalmi, *et al.*, obtuvieron películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en sustratos de vidrio a 250 °C por la técnica de spray pirolisis, la solución contenía  $\text{SbCl}_3$  disuelto en acetona, tiosulfato de sodio y agua. Observaron que las películas eran parcialmente amorfas, sin embargo presentaban una estructura ortorrómbica, se observó que este material tiene una transición directa y una banda prohibida de 1.72 eV [57].

Shaji, *et al.*, en el 2016 depositaron películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por medio de depósito por baño químico asistido por láser [58], se depositaron las películas en sustratos de vidrio en un baño que contenía cloruro de antimonio, acetona, tiosulfato de sodio y agua destilada, a una temperatura constante de 40 °C. El baño se irradió con un láser (DPSS) a 532 nm de longitud de onda con potencia regulada (0.1–10 W, CNI Laser, Modelo MGL-W-532) para tiempos de depósito de 30, 45 y 60 min. Por otra parte, se depositaron películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con la misma composición y condiciones, pero sin irradiación de láser, esto para hacer un análisis comparativo de las películas. Posteriormente se les realizó un tratamiento térmico a 350 °C durante 1 h en vacío. Observaron que las películas sintetizadas con el método de depósito por baño químico asistido por láser tenían un mayor espesor comparadas con las del depósito por baño químico tradicional. Las películas mostraron una estructura ortorrómbica, lo cual coincide con el tipo de estructura que se obtiene en este trabajo de tesis.

U. Chalapathi, *et al.*, en el 2018 elaboraron películas de  $Sb_2S_3$  mediante  $SbCl_3$ , tiosulfato de sodio y EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) sobre sustratos de vidrio. Observaron el comportamiento de la disminución del tamaño de partícula y del espesor a medida que la concentración de EDTA incrementaba, el EDTA puede inhibir la liberación de iones de antimonio lo cual reduce el tamaño de grano y el espesor de las películas. A partir de variaciones de concentraciones tanto de EDTA como de tiosulfato de sodio y del tiempo de depósito, llegaron a la conclusión de que las películas con una cantidad pequeña de EDTA (0.0125 M) y 0.20 M de tiosulfato de sodio resultaron en películas de alrededor de 1 micra de espesor, utilizando un tiempo de depósito de 3 h a 40 °C. Estas películas fueron llevadas a tratamiento térmico de 250 °C durante 30 min en atmósfera de aire, presentando así una estructura ortorrómbica y una banda prohibida de 1.66 eV [59].

En el 2018, Escorcia-García, *et al.*, utilizaron ácido tartárico como agente complejante [60]. Se utilizaron como sustratos vidrios Corning pretratados con ZnS, la solución del baño estaba conformada por tartrato de antimonio y potasio, ácido tartárico, hidróxido de amonio para ajustar el pH (entre 9 y 10), tioacetamida y agua destilada, el baño se llevó a cabo a 80 °C variando el pH y tiempos de depósito, se hizo un tratamiento térmico con nitrógeno a las películas para que presentaran cristalinidad. Observaron que al aumentar el pH (de 9.5 a 10), también aumentaba el espesor de las películas de 130 a 170 nm y se observó que estas fueron más compactas, este tipo de semiconductor presentó una conductividad del tipo *N*.

### 2.3 Antecedentes de Película Delgada De Sn-Sb-S

Gassoumi y Kanzari, en el 2009, utilizaron compuestos del sistema Sn-Sb-S y para la fase “Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>” se realizó el crecimiento por evaporación al vacío. La presión durante la evaporación fue de 10<sup>-5</sup> Torr, las películas se calentaron en atmósfera de aire en el rango de temperatura de 100 – 250 °C durante 1 h. Observaron que el material posee una conductividad de tipo n y una alta resistividad con una excelente capacidad de absorción (mayor a 10<sup>4</sup> cm<sup>-1</sup> en la región visible y del IR cercano). El valor de la E<sub>g</sub> de las películas delgadas del sistema Sn-Sb-S se encuentran dentro del rango de valores óptimos para materiales fotovoltaicos, el primer intervalo de banda en el rango 1.52–1.78 eV se atribuye a la banda de valencia de transición a la banda de conducción. La transición de la segunda banda de energía en el rango 1.80-1.96 eV corresponde probablemente la caída de la banda de valencia bajo la influencia del campo cristalino de la red. En su trabajo se reporta que el tratamiento térmico de las películas delgadas en una atmósfera inerte reduce los huecos y aumenta el tamaño del grano, lo que mejora aún más las propiedades eléctricas y ópticas, también observaron que solo se presentó la fase Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> [61]

Abdelkader *et al.*, en el 2014 [62] realizaron un estudio de seis fases (SnSb<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, Sn<sub>2</sub>Sb<sub>6</sub>S<sub>11</sub>, SnSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Sn<sub>4</sub>Sb<sub>6</sub>S<sub>13</sub>, Sn<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, y Sn<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>6</sub>) por medio del método evaporación al vacío, con una condición de 10<sup>-5</sup>–10<sup>-6</sup> Torr durante el proceso de evaporación. Informaron que la variación en la energía de la banda prohibida de las películas delgadas Sn<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>S<sub>z</sub> se debe a la variación en el contenido de Sn que cambia el número promedio de coordinación. Reportaron un

alto coeficiente de absorción acercándose a valores de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  para este material emergente con una alta fotoconductividad en la región visible e infrarrojo cercano. Se observa en los resultados por difracción de rayos X que todas las películas mostraron naturaleza policristalina a pesar del hecho de que estos sistemas no tenían tratamiento térmico.

Fadhl, *et al.* en el 2014 [63], estudiaron el efecto del tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno sobre las propiedades de las películas delgadas  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  mediante el método de evaporación térmica, las películas depositadas fueron calentadas en atmósfera de oxígeno durante 1 h en rangos de temperatura de 70 – 350 °C. El análisis estructural mostró que el calentamiento mejora la cristalinidad. Demostró también una alta transmitancia y un alto coeficiente de absorción ( $10^5\text{--}10^6 \text{ cm}^{-1}$ ) dado que las propiedades ópticas se encontraron dentro del rango espectral de entre los 300-1800 nm. Informaron que las fases adicionales de  $\text{SnO}_2$  parecen ser de alta temperatura en el tratamiento térmico y la incorporación de oxígeno en el sistema  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  reduce la resistividad del material debido a la naturaleza paramagnética del oxígeno, lo que incrementó la fotoconductividad y las propiedades ópticas de las películas delgadas obtenidas.

Khan, *et al.*, en el 2016 obtuvieron películas del material ternario con la fase  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$  mediante el método de evaporación térmica al vacío, los polvos de  $\text{SnS}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se evaporaron simultáneamente a presión de aproximadamente  $10^{-5}$  torr, posteriormente las películas recibieron tratamiento a 125, 175 y 250 °C. Las películas depositadas sin tratamiento térmico se mostraron una tendencia amorfa como se ha visto en otros artículos [64], a medida que la temperatura de

tratamiento iba aumentando, se pudo observar una mayor cristalinidad en los patrones de difracción, lo cual se pudo observar de igual manera con el aumento del tamaño de grano de 41.25 – 43.53 nm. En cuanto a las propiedades ópticas se pudo observar que la transmitancia es mayor en las películas recién depositadas que en las películas que recibieron el tratamiento térmico, esto se puede atribuir a que al aumentar la temperatura de tratamiento se tiene mayor cristalinidad en las muestras y por lo tanto esto hace que haya una disminución de los defectos en la película, a medida que la transmitancia disminuye la absorbancia de aumenta. El valor de la energía de banda prohibida también se vio afectado por el tratamiento térmico, a medida que la temperatura aumentaba la energía de banda prohibida disminuía, esto debido a que a medida que la energía térmica incrementa, la amplitud de las vibraciones atómicas incrementa resultando en un mayor espacio interatómico. A mayor espacio interatómico hay una disminución del potencial de los electrones del material lo cual se ve reflejado en la disminución de la banda prohibida [65].

Mellouki, *et al.*, en el 2018 [66] realizaron el estudio de las películas del material ternario obteniendo las fases  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ , y  $\text{Sn}_3\text{Sb}_2\text{S}_6$  por el método de evaporación térmica con un vacío de  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  Torr. Se hizo una comparación de las películas recién depositadas y con tratamiento térmico a 200 °C durante 1h. Se demostró que todas las películas mostraban naturaleza policristalina a la temperatura de tratamiento térmico de 200 °C

Un reporte referente a material ternario por depósito por baño químico lo presentan Lugo, *et al.* en el 2012 [67], en este artículo reportan que se obtuvieron películas delgadas de AgInS<sub>2</sub> (material ternario) por depósito de bi-capas de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>S, el depósito de la película In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se realizó a una temperatura de 35°C durante 22 h, se menciona que a menor temperatura de depósito se producen películas más delgadas, y a mayor temperatura se acelera la precipitación de la solución lo cual da como resultado películas de baja calidad. El depósito de la película Ag<sub>2</sub>S ocurre a 35°C por 1 h, y se utiliza como sustrato la película In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Las películas de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>S fueron calentadas a 400°C durante 1 h en atmósfera de N<sub>2</sub> para que reaccionen y convierta las películas In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>S en AgInS<sub>2</sub>. Las películas obtuvieron una banda prohibida de 1.86 eV y un valor de conductividad de  $1.2 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , lo cual nos demuestra que las películas obtenidas de AgInS<sub>2</sub> se pueden utilizar como películas solares. Se puede observar en base a la formación de este material que es posible obtener materiales ternarios a partir de capas de materiales binarios.

Con anterioridad solamente había un reporte de la obtención de películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> dopadas con Sn por la técnica de depósito por baño químico (CBD) en el 2014, donde obtuvieron la fase Sn<sub>0.11</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. La temperatura del baño se mantuvo a 10 °C, el tiempo de depósito fue de 4 h y el calentamiento de las películas al vacío se realizó durante 2 h a 250 °C, se obtuvieron partículas esféricas de tamaño nanométrico, también observaron que el tratamiento térmico disminuye la banda prohibida, siendo los valores de 1.50 y 1.31 eV para las muestras sin y con tratamiento térmico, respectivamente [68].

Los reportes del material ternario Sn-Sb-S utilizando la técnica por depósito por baño químico ha tomado mayor interés y ya se pueden encontrar dos nuevos reportes, como se puede observar a continuación.

En el 2019 Rodríguez-Guadarrama *et. al.*, reportaron por la técnica de depósito por baño químico la fase del material ternario Sn-Sb-S, obteniendo como resultado la fase  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$ , utilizaron como fuentes de estaño, antimonio y azufre el cloruro de estaño y cloruro de antimonio, así como la tioacetamida respectivamente, el baño fue llevado a cabo durante 4 horas a  $80^\circ\text{C}$  sobre sustratos de vidrio, los cuales tenían una capa previa de ZnS de 50 nm para una mejor adherencia del material. Se realizaron tratamientos térmicos a 300 y  $400^\circ\text{C}$  durante 30 min. En atmósfera de  $\text{N}_2$ , observando que a  $400^\circ\text{C}$  se obtiene una mejor cristalización de las películas y así mismo la fase del ternario, se observó que estas películas contaban con fases secundarias de SnS y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [69].

Posteriormente en el 2020 Sebin *et. al.*, realizaron mediante el método de depósito por baño químico, el depósito de bicapas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y SnS para la formación del ternario de Sn-Sb-S, obteniendo la fase  $\text{Sn}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$ . Realizaron el depósito de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sobre sustratos de vidrio como primera capa, en un baño con una duración de 2h a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , posteriormente sobre esas mismas películas realizaron el depósito de SnS. Realizaron un tratamiento térmico a diferentes temperaturas, 300, 350, 375, 390, 400 y  $450^\circ\text{C}$  en un horno de bajo vacío ( $1 \times 10^{-2}$  torr) durante 30 minutos. Al analizar las películas se concluyó que la temperatura óptima en la que conseguían una mejor cristalinidad era a  $390^\circ\text{C}$ , por lo decidieron estudiar el aumento del tiempo del tratamiento

térmico en 1, 2 y 3 horas. Se observó que a temperaturas de tratamiento térmico  $\geq 390$  °C y a bajo vacío se obtiene la fase del ternario, presentaban una morfología uniforme y compacta. La energía de banda prohibida presentó valores entre los rangos de 1.3- 1.5 eV correspondientes a la fase  $\text{Sn}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$ . En base a las películas absorbedoras adquiridas se realizaron dispositivos solares , los cuales presentaron valores de  $V_{oc} = 409$  mV,  $I_{sc} = 1.46$  mAcm<sup>-2</sup> y FF = 0.25 [70].

Las técnicas físicas por las que se deposita este material ternario son de mayor costo económico comparándolas con el depósito por baño químico, además de que los materiales precursores que se utilizan son muy tóxicos comparados con los materiales que se plantean en este proyecto de tesis. Este proyecto planea obtener películas delgadas con características optoelectrónicas que sean adecuadas para la formación de los dispositivos fotovoltaicos a partir de las bi-capas de SnS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

## **2.4 Objetivos y Alcances del Presente Trabajo.**

### **2.4.1 Hipótesis.**

Se obtienen películas delgadas de una solo fase de Sn-Sb-S por el método de depósito por baño químico para su aplicación como absorbedor en dispositivos fotovoltaicos.

### **2.4.2 Objetivo General.**

Síntesis y caracterización de una sola fase del ternario Sn-Sb-S en película delgada con propiedades adecuadas para su posterior aplicación como absorbedor fotovoltaico.

### **2.4.3 Objetivos Específicos.**

1. Preparar las capas precursoras de sulfuro de antimonio/sulfuro de estaño sobre sustratos de vidrio, variando el espesor de  $Sb_2S_3$  y SnS.
2. Dar tratamiento térmico de las películas precursoras en atmósfera inerte o vacío.
3. Caracterizar estructural, óptica y eléctricamente las películas obtenidas mediante Difracción de Rayos-X haz rasante (DRX), Espectroscopía UV-Vis, evaluar la Energía de banda prohibida ( $E_g$ ) y la Conductividad eléctrica, así como medir el espesor de las películas delgadas.
4. Formar el material ternario a partir de las capas precursoras (SnS- $Sb_2S_3$ ).
5. Dar tratamiento térmico para la formación del material ternario en atmósfera inerte y/o azufre y caracterizar estructural, óptica, eléctrica y morfológica del material ternario.
6. Analizar y comparar los resultados para identificar las condiciones de las capas precursoras, el tratamiento térmico y los espesores para formar una sola fase de película delgada de Sn-Sb-S.

7. Realizar estudios preliminares sobre las propiedades fotovoltaicas de las películas delgadas de Sn-Sb-S.
8. Caracterizar los parámetros eléctricos de las celdas solares a partir de un simulador solar mediante la medición de la curva I-V, obteniendo parámetros como: Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), Densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), Factor de llenado (FF) y Eficiencia ( $\eta$ ).

#### **2.4.4 Metas.**

##### **2.4.4.1 Metas Científicas.**

1. Obtener los resultados contemplados a lo largo de los dos años de maestría.
2. Llegar a las condiciones de depósito adecuadas para los materiales de estudio.
3. Promover con los resultados obtenidos el uso de estos materiales para generar películas delgadas con aplicaciones fotovoltaicas.

##### **2.4.4.2 Metas Académicas.**

1. Obtener el título de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables.
2. Participar en un congreso internacional y difundir los resultados obtenidos.
3. Realizar una estancia de investigación y obtener los resultados contemplados.
4. Publicar un artículo en una revista indexada en JCR.

## **CAPITULO 3 MATERIALES, MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

En el siguiente capítulo se abordan los detalles del depósito de las películas delgadas de SnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y del material ternario Sn-Sb-S por medio de la técnica de depósito por baño químico, igualmente se incluye el tratamiento térmico, la caracterización tanto estructural, óptica y eléctrica de las películas.

### **3.1 Materiales.**

#### **3.1.1 Sustratos.**

El depósito de las películas delgadas de SnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y del material ternario Sn-Sb-S se realizó sobre sustratos de vidrio marca Corning con dimensiones de 2.5 cm x 7.5 cm x 0.1 cm. El proceso de limpieza de los sustratos es el siguiente:

1. Se realizó el lavado de los sustratos con un detergente alcalino (Hyclin-Plus Neutro).
2. Se enjuagaron con abundante agua y posteriormente con agua destilada.
3. Se secaron con aire.

Posterior a la limpieza de los sustratos, se les realizó un pretratamiento durante 5 minutos en una solución de SnCl<sub>2</sub>, esto para sensibilizar el vidrio. Primeramente, se pesan 0.94 g de SnCl<sub>2</sub> en un vaso de precipitado de 100 mL, se agregan 95 mL de agua destilada y se agrega HCl 4 M hasta completar los 100 mL. Se añaden los sustratos a pretratar durante 5 minutos, al término de ese tiempo se retiran de la solución y se secan con agua destilada. Finalmente se secan con una pistola de aire [71].

### **3.2 Metodología.**

#### **3.2.1 Depósito de SnS.**

Los reactivos químicos empleados para el depósito de las películas delgadas de SnS fueron: cloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>, 98 %, Sigma-Aldrich), citrato

de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , <99 %, Fermont), tiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ , <99 %, Fermont) y tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , <99 %, J.T. Baker).

Primeramente, se depositan las películas de SnS, el baño químico se lleva a cabo en un vaso de precipitado de 100 mL, se pesaron 0.60 g. de Cloruro de estaño, posteriormente se agregan 10 mL de citrato de sodio 1 M, 40 mL de Tiourea 1 M, 20 mL de tiosulfato de sodio 1 M y la cantidad necesaria de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada para completar un volumen de 100 mL.

Se introdujeron los sustratos en el vaso y se llevaron a un baño de recirculación (Marca LabTech modelo LCB- R13) a 40 °C en un espacio de tiempo de 3.5 h. Concluido el tiempo de depósito de las películas de SnS éstas son enjuagadas con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada para quitar el exceso de precipitado y se dejaron secar. Posteriormente se removió uno de los lados depositados con HCl diluido, conservando el otro lado para caracterizar las propiedades físicas de las películas.

### **3.2.2 Depósito de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .**

Los reactivos químicos empleados para el depósito de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  fueron: Cloruro de antimonio ( $\text{SbCl}_3$ , >99%, Sigma-Aldrich), Acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , 90-100%, Fermont) y Tiosulfato de sodio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , <99 %, J.T. Baker). El depósito de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se llevó a cabo a partir de una composición conocida [72]. Se pesaron en un vaso de precipitado 0.39 g de  $\text{SbCl}_3$ , se agregaron 1.5 mL de acetona, 15 mL tiosulfato de sodio 1M y  $\text{H}_2\text{O}$  destilada necesaria para completar un volumen de 60 mL, se utilizaron vidrios Corning (sin pretratamiento) y se colocaron en un baño horizontal por espacio de

2 h a 25 °C. Posteriormente se lavaron con H<sub>2</sub>O destilada y se dejan secar. Se removió uno de los lados depositados con HCl diluido para realizar la caracterización de las propiedades estructurales de las películas.

### **3.2.3 Depósito ternario Sn-Sb-S.**

Se realizó el baño de las películas de SnS con la composición mencionada (sección 3.2.1), se introdujeron 5 sustratos pretratados como se mencionó (sección 3.1.1) en las paredes del vaso de precipitado, transcurrido el tiempo de 3.5 h a 40 °C de temperatura, las películas se enjuagaron y secaron al aire, se les removió con HCl uno de los lados depositados.

A partir de las películas de SnS se realizó el depósito de la capa de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en base a la composición mencionada (sección 3.2.2). En un baño horizontal se colocaron las películas de SnS, durante 2 h a 25 °C. Posterior al depósito se enjuagaron las películas y secaron con aire. Se les removió uno de los lados depositados con HCl para su caracterización.

### **3.2.4 Tratamiento térmico de las películas Sn-Sb-S.**

Las películas del material ternario (Sn-Sb-S) fueron sometidas a tratamiento térmico variando las temperaturas (300 y 400 °C). Esto se realizó en un horno Tubular horizontal modelo ST (Figura 12) con atmósfera de Ar durante 30 minutos con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.



**Figura 12.** Horno tubular modelo ST.

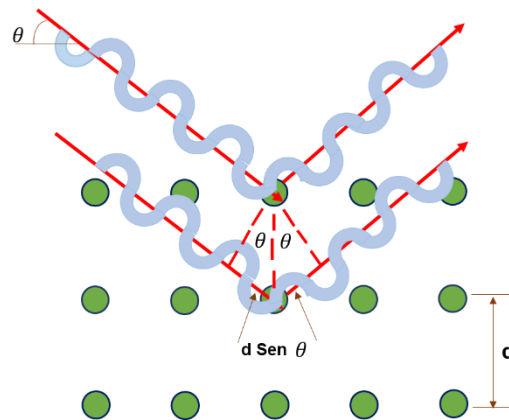
### **3.3 Técnicas de Caracterización**

#### **3.3.1 Difracción de Rayos X (DRX)**

Analizar la estructura cristalina de un material es posible mediante la utilización de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Esto ocurre cuando una onda se encuentra con una serie de obstáculos espaciados que regularmente son capaces de dispersar la onda y que tienen espacios comparables en magnitud a la longitud de onda. La mayor parte de la radiación dispersada de un átomo cancela la radiación dispersada de los otros átomos; sin embargo, los rayos X que inciden sobre ciertos planos cristalográficos a ángulos específicos son reforzados en vez de cancelados, logrando así el fenómeno de difracción. Se dice que se debe de satisfacer la ley de Bragg (ecuación 3) para obtener este fenómeno [73].

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (3)$$

Donde el ángulo  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección del haz original,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $n$  es el orden de reflexión, que puede ser cualquier entero (1, 2, 3, ...) y  $d$  es el espacio interplanar entre los planos que ocasionan el reforzamiento constructivo del haz. En la Figura 13 se observa una representación gráfica de la ley de Bragg.



**Figura 13.** Ley de Bragg representada gráficamente.

Cada vez que se satisface la ley de Bragg, el haz primario se difracta desde la muestra hacia el detector, el cual, mide la intensidad de dicha radiación y la posición angular de la reflexión se despliega en el controlador, de esta manera se obtiene el patrón de difracción. En lo que respecta a películas delgadas el modo convencional de usar el análisis de DRX presenta inconvenientes, debido a que el haz que penetra sobre la muestra puede llegar a una profundidad mayor al espesor de la película, por lo que se plantea el uso del método de difracción de rayos X por haz rasante. En este método el haz que incide se mantiene constante y el detector es el que se mueve alrededor de la muestra [74].

En base a la obtención de los patrones de DRX es posible calcular el tamaño de cristal de un material, esto utilizando la ecuación de Scherrer [75] (ecuación 4) la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo.

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

Donde  $D$  es el tamaño de grano,  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo X incidente,  $\beta$  ancho total a la altura máxima media "FWHM" por sus siglas en inglés y  $\theta$  el ángulo de refracción.

Las medidas de DRX se registraron en un Difractómetro de Rayos X, Empryean PANalytical, con radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) para obtener los patrones de difracción en modos estándar y ángulo de incidencia rasante. Se utilizó un ángulo de incidencia de  $1^\circ$ , la intensidad fue medida en el intervalo  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $70^\circ$  con un paso de  $0.05^\circ$ .

### **3.3.2 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).**

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento capaz de ofrecer diferente información procedente de la superficie de la muestra, poder apreciar la morfología del material, su topografía y el tamaño de grano. Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas, dentro de la ciencia de materiales destacan las aplicaciones en metalurgia, mineralogía, materiales de

construcción, materiales cerámicos tradicionales y avanzados, electrónica, estudio de superficies y composición elemental de sólidos en general. Las principales características que debe tener la muestra son: que sea una muestra sólida y conductora. De presentarse el caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras.

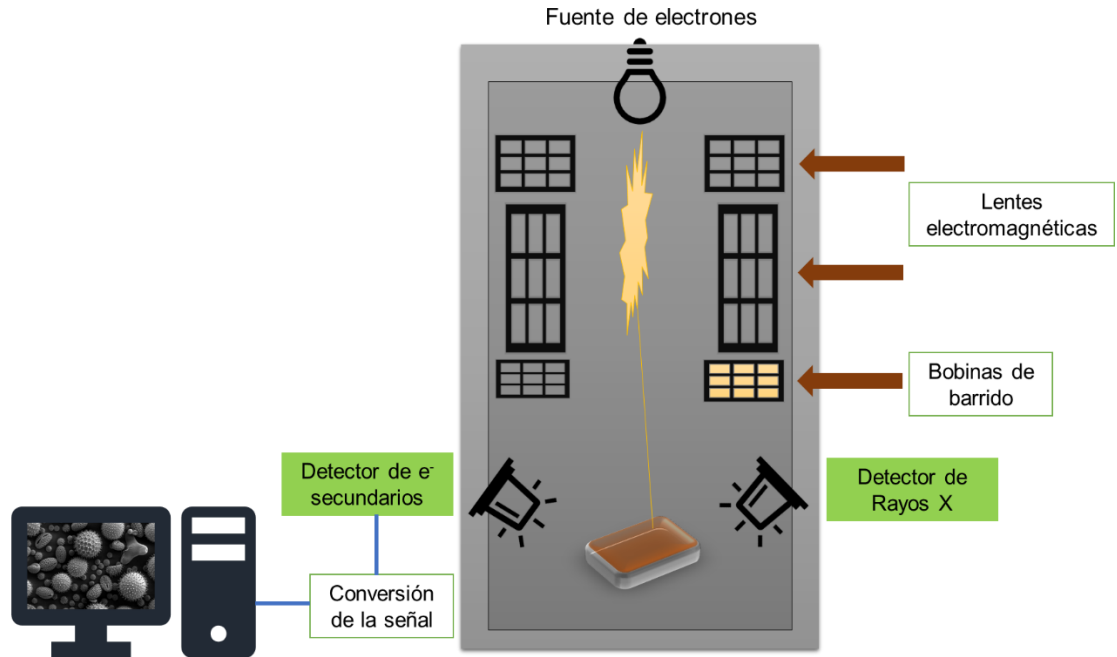
Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones (en direcciones X e Y) sobre la muestra, los electrones son emitidos por un cátodo de tungsteno, este haz atraviesa una columna de alto vacío de alrededor de  $10^{-7}$  Torr, ahí el haz es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas las cuales se comportan siempre como lentes convergentes, y su distancia focal es variable en función de la corriente eléctrica que circula por su interior. En la interacción del haz de electrones y la muestra a analizar se generan electrones secundarios, los cuales son captados por un detector y finalmente se obtiene la imagen en un monitor [76]. Al alcanzar el haz la superficie de la muestra, se generan principalmente las siguientes señales:

1. Electrones retrodispersados (e1), este tipo de electrones son de baja intensidad los cuales resultan de la emisión por parte de los átomos que constituyen la muestra (los más cercanos a la superficie), esto debido a la colisión con el haz incidente.
2. Electrones secundarios (e2), son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados.

3. Radiación electromagnética (rayos X), los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos que se encuentran presentes en la muestra.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (por sus siglas en inglés SEI), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (por sus siglas en inglés BEI), y un detector de energía dispersiva (por sus siglas en inglés EDS) permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos.

El análisis por EDS se basa en el análisis de los rayos X generados por la muestra al ser incidida por el haz de electrones, se hace un análisis elemental de la muestra, esto debido a que los rayos que se producen son característicos de los elementos presentes en la misma [77]. A continuación, la Figura 14 representa las partes principales de un microscopio electrónico de barrido. Para este trabajo se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Zeiss Auriga 60, con él se analizó la morfología del material.



**Figura 14.** Microscopio Electrónico de Barrido.

### 3.3.3 Espectroscopía UV-Vis.

Esta técnica se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética, en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible, que una muestra puede absorber o transmitir. Las técnicas espectroscópicas permiten analizar cuantitativa y cualitativamente una muestra [78]. La intensidad de la luz, después de pasar a través de la película está dada por la Ley de Bougert-Lambert-Beer, representada en la ecuación 5:

$$I = I_0 e^{-at} \quad (5)$$

Donde  $I_0$  es la intensidad del rayo que incide,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del material y  $t$  es el espesor de la película. De la ecuación 3 se puede obtener despejando el coeficiente de absorción, obteniendo la ecuación 6:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (6)$$

Debido a que  $\frac{I}{I_0}$  es la fracción de luz transmitida por el material, se multiplica por 100 para dar como resultado la transmitancia total del material, como se observa en la ecuación 7.

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (7)$$

Sustituyendo en la ecuación 4 podemos expresar el coeficiente de absorción como:

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{100}{\%T} \right) \quad (8)$$

En base a que se pueden corregir las pérdidas de los valores de reflectancia, se utiliza la ecuación de múltiples reflectancias. El coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ), se estimó mediante la ecuación 9 [79].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2T} \right] \quad (9)$$

Debido a que se conoce el espesor, la transmitancia y la reflectancia de las películas delgadas, es posible realizar un estimado del coeficiente de absorción del material. Si el material tiene una transición directa entre la banda

de valencia y la banda de conducción, se establece que el coeficiente de absorción se encuentra relacionado con la energía del fotón como se observa en la ecuación 10.

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^n \quad (10)$$

Donde:

**h**: constante de Plank.

**v**: frecuencia del fotón.

**E<sub>g</sub>**: energía de banda prohibida.

**n**: puede adoptar valores de  $\frac{1}{2}$  o  $\frac{3}{2}$  para transiciones directas permitidas y prohibidas, respectivamente, y puede tener valores de 2 y 3 para transiciones indirectas permitidas o prohibidas.

La caracterización óptica de las películas se llevó a cabo mediante medidas de transmitancia y reflectancia en un espectrofotómetro Shimadzu UV-1800. Las mediciones se hicieron en un rango de longitudes de onda entre 300 y 2500 nm haciendo incidir el rayo de luz por el lado de la película, usando como referencia el aire.

### 3.3.4 Caracterización Eléctrica.

La conductividad eléctrica de los materiales (símbolo  $\sigma$ ) es la capacidad de un material para conducir la corriente eléctrica a través de él. Este depende del número de electrones pertenecientes a la banda de conducción, el número de huecos de la banda de valencia y de cuál es la movilidad de los portadores de carga (electrones o huecos). La conductividad también depende de otros factores físicos propios del material y de la temperatura.

Se determina la conductividad de las películas delgadas por medio de la ley de ohm [80], ecuación 11.

$$R = \frac{V}{I} = \rho \frac{l}{bd} \quad (11)$$

En donde:

$V$  (volts) el voltaje aplicado.

$I$  (amperes) la corriente que circula a través del material.

$R$  (ohms) la resistencia del material.

$b$  (cm) la longitud de los contactos eléctricos.

$l$  (cm) la distancia de separación entre ellos.

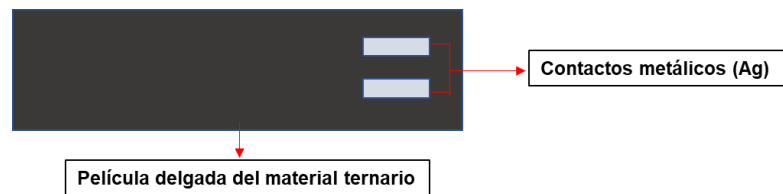
$d$  (cm) el espesor de muestra.

$\rho$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) es la resistividad del material.

En base a los parámetros medidos experimentalmente, se obtiene la conductividad a partir de la ecuación 12.

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{l}{bd} \quad (12)$$

Mediante un picoamperímetro/Fuente de voltaje Marca Keithley y modelo 6487 se realizaron las mediciones de las propiedades eléctricas. Se pintan dos electrodos de Ag sobre las películas de aproximadamente de 1 x 1 cm, separadas por aproximadamente 0.5 cm (Figura 15). Las películas se mantuvieron en la caja de prueba con los electrodos conectados al equipo de medición hasta que se estabilizara la corriente en la oscuridad. Posteriormente, se inició la medición de corriente en la muestra tomando en cuenta un tiempo total de 60 segundos, siguiendo los siguientes intervalos de tiempo: 20 s se midieron en la oscuridad, posteriormente 20 s bajo iluminación y por último 20 s nuevamente en la oscuridad para observar el cambio de la fotocorriente. Para iluminar las muestras se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno (35 W, 120 V).



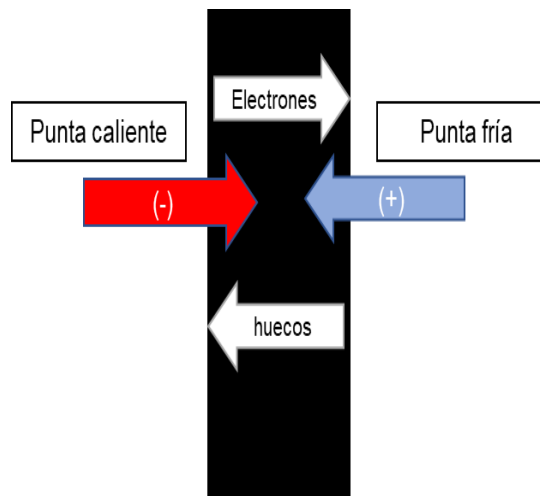
**Figura 15.** Películas delgadas preparadas para la prueba de fotorrespuesta.

#### **3.3.4.1 Técnica “Punta Caliente”.**

Para determinar el tipo de conductividad eléctrica que tiene un material y los portadores de carga mayoritarios se puede emplear la técnica de la punta caliente, con ella podemos observar si un material es tipo *P* o tipo *N* utilizando la ayuda de un voltímetro y una punta caliente.

Se coloca una punta caliente y una punta fría sobre el material a analizar. Lo que ocurre es que la punta caliente excita a los portadores de carga

mayoritarios que se encuentren en exceso en el material a analizar, la punta caliente se conecta a la terminal negativa del multímetro, mientras que la punta fría a la terminal positiva. Con esto existe un movimiento de cargas en el material, lo cual genera un campo eléctrico entre ambos electrodos, de esta manera los portadores de carga se dirigen hacia la punta fría, continuando con el flujo hasta que la fuente caliente es retirada o enfriada por completo (Figura 16). El equipo registra valores positivos o negativos dependiendo del tipo de material que se esté analizando, si el valor es positivo se estima que el material es tipo *P* contando con portadores de carga mayoritarios positivos, sin embargo, si el valor es negativo entonces se concluye que el material es tipo *N*, teniendo portadores de carga mayoritarios negativos [81].



**Figura 16.** Movimiento difusivo de los portadores de carga.

### **3.3.5 Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.**

En esta técnica los átomos son excitados con la emisión rayos X, lo cual provoca la expulsión de electrones del núcleo, los cuales se encontraban estrechamente unidos en las capas interiores del átomo. Cada átomo posee niveles específicos de energía, por lo cual la radiación que es emitida es característica de cada átomo. Los electrones de las capas externas ocupan los lugares que se quedan vacantes y la energía excedente que resulta de esta transición es disipada en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, los cuales poseen una longitud de onda característica.

Para que ocurra el proceso de fluorescencia de rayos X debe ocurrir la absorción fotoeléctrica por el elemento. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben esta alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas K o L es expulsado del átomo. En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos X es utilizada para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado [82].

Durante los análisis por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X es necesaria la energía mínima de los rayos X de 100 eV. Esta energía es de 4 a 25 veces más grande que la requerida para la disociación de un enlace covalente típico y la energía de ionización del electrón de valencia de un átomo, respectivamente. El análisis de esta técnica no es destructivo, es considerado de bajo costo, la determinación es rápida, la preparación de la muestra es mínima, y la determinación de los elementos abarca desde el berilio hasta el uranio.

Para el material ternario Sn-Sb-S depositado sobre sustratos de molibdeno, se utilizó la técnica de Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (XRF) para observar los porcentajes atómicos pertenecientes a cada elemento, así como para determinar el espesor de las películas.

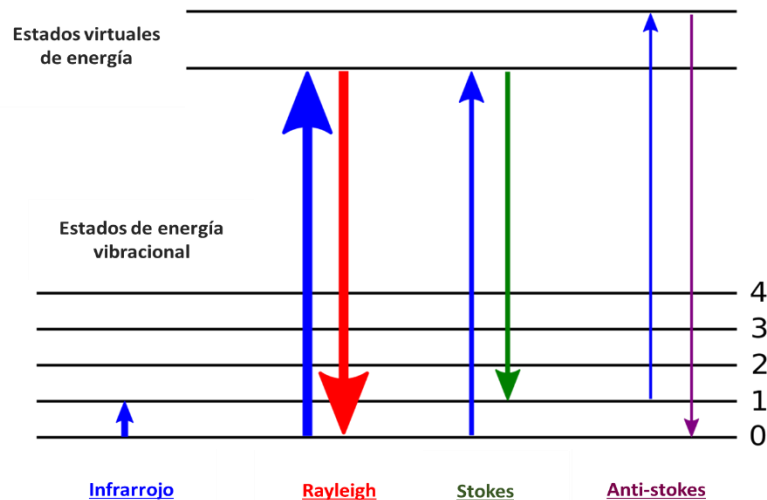
### **3.3.6 Espectroscopia Raman.**

Esta técnica proporciona en pocos segundos información de materiales o compuestos orgánicas/inorgánicos, tanto química como estructural, logrando así su identificación. Este análisis se basa en la luz que se dispersa por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una porción pequeña de la luz se dispersa inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia, los cuales son característicos del material que se ha analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Dicha técnica es realizada directamente sobre el material a analizar, esto sin la necesidad de ningún tipo de preparación especial, por lo cual es no destructiva [83].

Al interactuar la luz con las moléculas de un sólido, líquido o gas, la mayoría de los fotones se dispersan con la misma energía que los fotones incidentes, este tipo de dispersión se describe como elástica o dispersión Rayleigh. Existe una pequeña cantidad de fotones que se dispersan a una frecuencia diferente que el fotón incidente, este tipo de dispersión inelástica es conocida como efecto Raman, de esta manera se conoce la “firma vibratoria” de

una molécula en particular y así es posible comprender como se forma y cómo interactúa con las demás moléculas.

Cuando el cambio de energía del fotón disperso es menor que el del fotón que incide la dispersión es conocida como dispersión Stokes. Existe el caso en el que algunas moléculas comiencen en un estado de excitación vibratoria y al avanzar al estado virtual de mayor energía relajarse hasta un estado de energía final más bajo que el estado de excitación inicial, este tipo de dispersión se conoce como anti-stokes. Todos los tipos de dispersiones antes mencionadas se ejemplifican en la Figura 17.



**Figura 17.** Tipos de dispersiones presentes en Raman.

Los espectros Raman se midieron utilizando un monocromador Horiba Jobin-Yvon FHR640 acoplado con CCD en configuración de retrodispersión a través de la sonda especial diseñada en IREC. El láser de estado sólido de 532 nm se utilizó como fuente de excitación y la potencia fue de  $\sim 50 \text{ W / cm}^2$ .

## **CAPITULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

En este capítulo se presentan los resultados de las películas delgadas de SnS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y del ternario Sn-Sb-S obtenidas individualmente por la técnica de depósito por baño químico como material absorbedor.

#### 4.1 Películas delgadas de SnS.

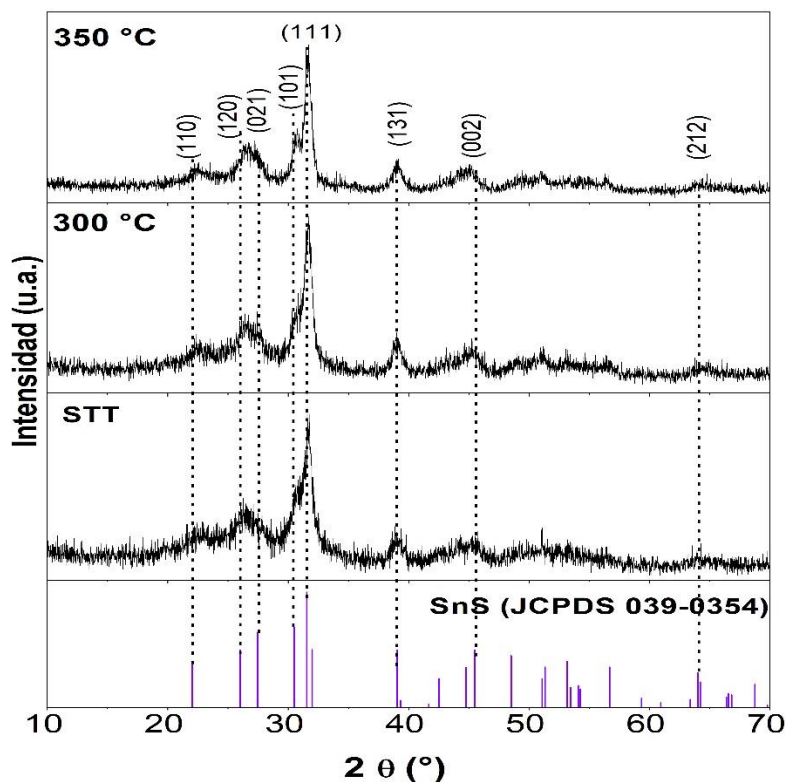
Se realizaron películas delgadas de SnS con dos composiciones diferentes, la primera tenía como precursor el SnSO<sub>4</sub> y la segunda el SnCl<sub>2</sub>, estos actuando como fuente de Sn<sup>2+</sup>.

Las películas de SnS con SnSO<sub>4</sub> se realizaron en depósitos simples (1 sólo depósito), posteriormente, se les realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas a 300, y 350 °C durante 1 h en un horno de alto vacío (~4 mTorr), se realizaron análisis por Difracción de Rayos X (Figura 18) para observar la cristalinidad del material, logrando analizar la fase sulfuro de estaño (II) con estructura ortorrómbica que estas obtuvieron.

Las películas presentaron picos característicos correspondientes a la fase de SnS con estructura ortorrómbica perteneciente a la carta cristalográfica (JCPDS 039-0354), ubicados en  $2\theta$  (°) = 21.93, 27.48, 30.41, 31.55, 39.05, 45.41 y 63.99 correspondientes a los planos (110), (120), (021), (101), (111), (131), (002) y (212), respectivamente.

Las películas sin tratamiento térmico presentan cristalinidad y la fase de SnS, el aumento de temperatura en el tratamiento térmico provoca una mayor cristalinidad en las películas, esto se puede observar en los patrones de difracción, ya que a medida que la intensidad de los picos aumenta y la FWHM (anchura a media altura) de los picos disminuye, la cristalinidad del material aumenta. No hay indicios de la formación de otros picos significativos correspondientes a fases secundarias.

En base al pico preferencial correspondiente al plano (111) y utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 4) se realizó el cálculo del tamaño de cristal, los valores se encuentran representados en la Tabla 2.



**Figura 18.** Difractogramas de las películas de SnS (con SnSO<sub>4</sub>) sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300 Y 350 °C).

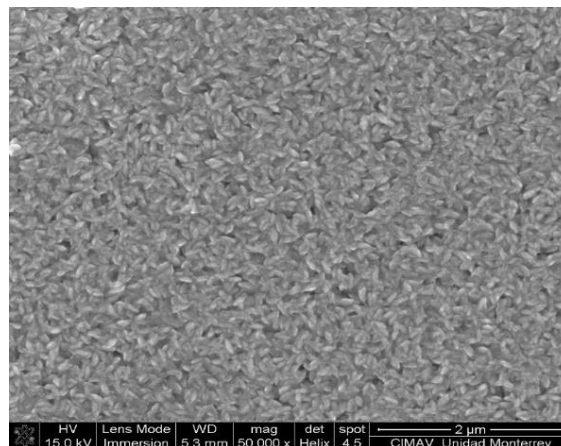
**Tabla 2.** Tamaño de cristal de las películas de SnS (SnSO<sub>4</sub>).

Películas con sulfato de estaño			
Muestra	Fase	(h k l)	D (nm)
SnS STT	SnS	(1 1 1)	13.485
SnS 300	SnS	(1 1 1)	14.14
SnS 350	SnS	(1 1 1)	14.60

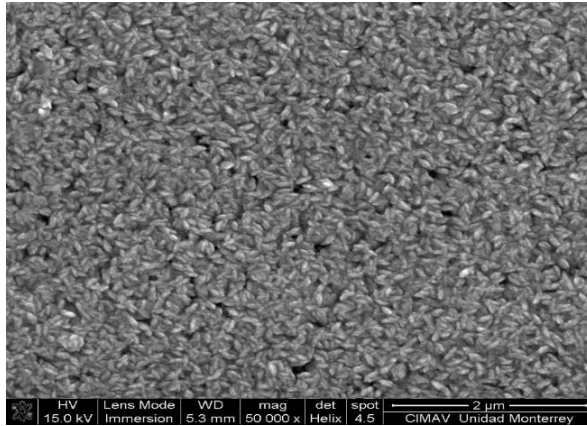
Se observó que el tamaño de cristal aumenta al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, esto se debe a la fragmentación de cristales más grandes, los cuales a temperaturas más altas comienzan a recrystalizarse y fusionarse entre sí formando aglomerados, dando como resultado cristales de mayor tamaño [84].

Se realizó el análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) como se puede observar en las figuras 19-21, las películas poseen granos compactos, los cuales forman una capa uniforme con pocos huecos. Presentan una morfología de reportada como de “escamas” o “agujas”, las cuales se encuentran apiladas y son características del sulfuro de estaño (II) [85 ,86].

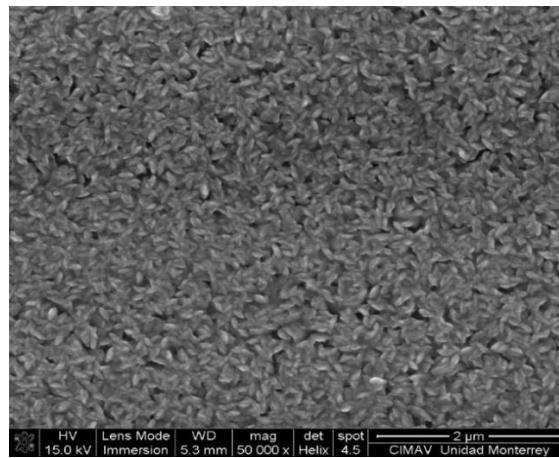
Conforme la temperatura del tratamiento térmico aumentó, también lo hizo la definición del grano, el tamaño de grano es de alrededor de 200 nm.



**Figura 19.** Imagen de microscopía de electrónica de barrido (SEM) a 50000X para las películas SnS STT.



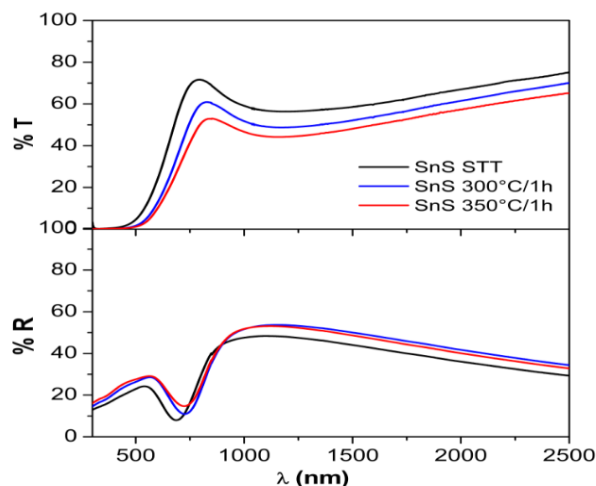
**Figura 20.** Imagen de microscopía de electrónica de barrido (SEM) a 50000X para las películas SnS 300 °C.



**Figura 21.** Imagen de microscopía de electrónica de barrido (SEM) a 50000X para las películas SnS 350 °C.

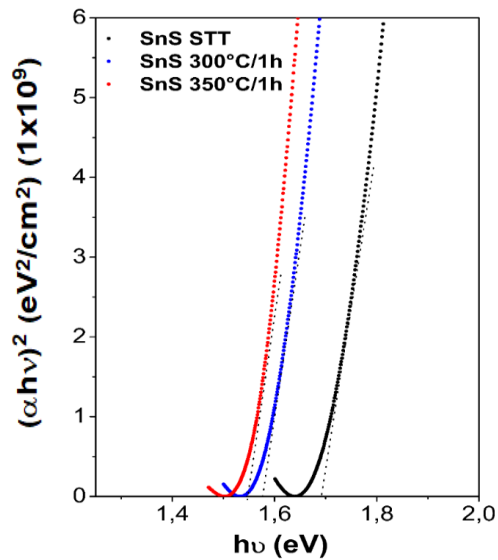
Se observan a continuación los espectros de Transmitancia (%T) y Reflectancia (%R) de las películas delgadas de SnS sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300 y 350 °C) (Figura 22). La transmitancia máxima en la región del visible es de alrededor de 70 %, la cual se ve disminuida hasta un 50 %, las películas muestran un borde de absorción lo cual indica que las películas obtuvieron una transición óptica directa. La caída de absorción cae en la región de 700 – 900 nm sin ninguna curvatura, lo cual indica

la ausencia de fases adicionales. Con el aumento de temperatura en el tratamiento térmico se tiene una mayor cristalinidad y un incremento del tamaño de cristal, lo cual genera que haya una menor pérdida de luz que incide sobre la muestra, el aumento de átomos que conforman la película genera un mayor número de estados disponibles para que los fotones sean absorbidos. La disminución de la transmitancia es benéfica ya que se estima que la absorbancia aumente, lo cual significa que las películas están absorbiendo en la longitud de onda con la que se está trabajando. Se observa una reflectancia de alrededor del 50 % en la región de longitud de onda del espectro UV-Vis, disminuyendo un poco con el tratamiento térmico, esto puede deberse al aumento de la dispersión de fotones debido a la cristalinidad del material y la rugosidad de la superficie. La presencia de interferencia máximos y mínimos encontrados en las mismas posiciones de longitud de onda en ambos espectros se consideran un signo de la homogeneidad óptica de las películas delgadas.



**Figura 22.** Espectros de Transmitancia (T%) y Reflectancia (R%) de las películas delgadas de SnS (con SnSO<sub>4</sub>) sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300 Y 350 °C).

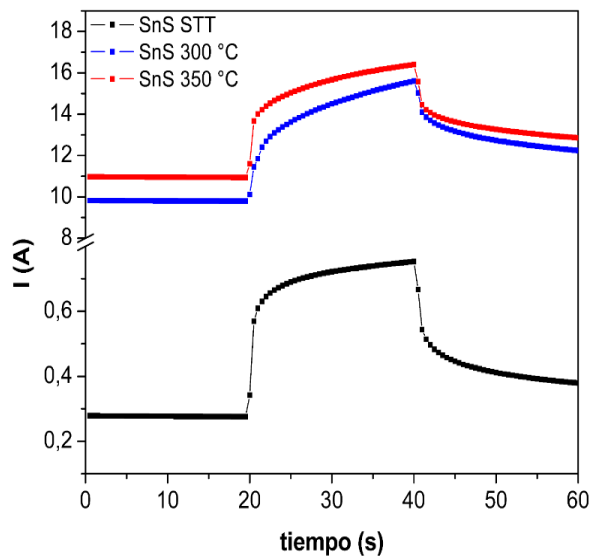
A partir de los valores obtenidos en los espectros de T % y R % se evaluó el coeficiente de absorción de las películas de SnS (ecuación 9) y posterior a eso por medio de la gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (Figura 23) se obtuvieron los valores de energía de banda prohibida para las muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a 300 y 350 °C, respectivamente.



**Figura 23.** Energía de banda prohibida de SnS sin tratamiento, 300 °C y 350 °C.

Se obtuvieron valores de banda prohibida de 1.69, 1.58 y 1.54 eV correspondientes a las películas sin tratamiento térmico, 300 °C y 350 °C, respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del rango reportado correspondiente al SnS [87]. Se observó una disminución en los valores de  $E_g$  conforme la temperatura del tratamiento térmico aumentaba, esto es debido a que la cristalinidad del material aumenta con el tratamiento térmico.

Se realizó la caracterización eléctrica mediante la medición de la fotorrespuesta, se aplicó un voltaje de 10 V obteniendo la gráfica en la cual se representa la corriente con respecto al tiempo (Figura 24), a partir de dicha medición se realizaron los cálculos de conductividad y se obtuvieron los valores que se observan en la Tabla 3. Se puede observar una mayor conductividad conforme la temperatura de tratamiento térmico aumenta, esto puede deberse a una mayor cristalinidad del material y por lo mismo un mejor valor de corriente.



**Figura 24.** Gráfica de fotorrespuesta para SnS sin tratamiento térmico, 300 °C y 350 °C.

**Tabla 3.** Valores de conductividad para SnS sin tratamiento térmico, 300 °C y 350 °C.

Muestra	Conductividad ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
SnS STT	$1.4 \times 10^{-4}$
SnS 300 °C / 1h	$4.5 \times 10^{-3}$
SnS 350 °C / 1h	$7.4 \times 10^{-3}$

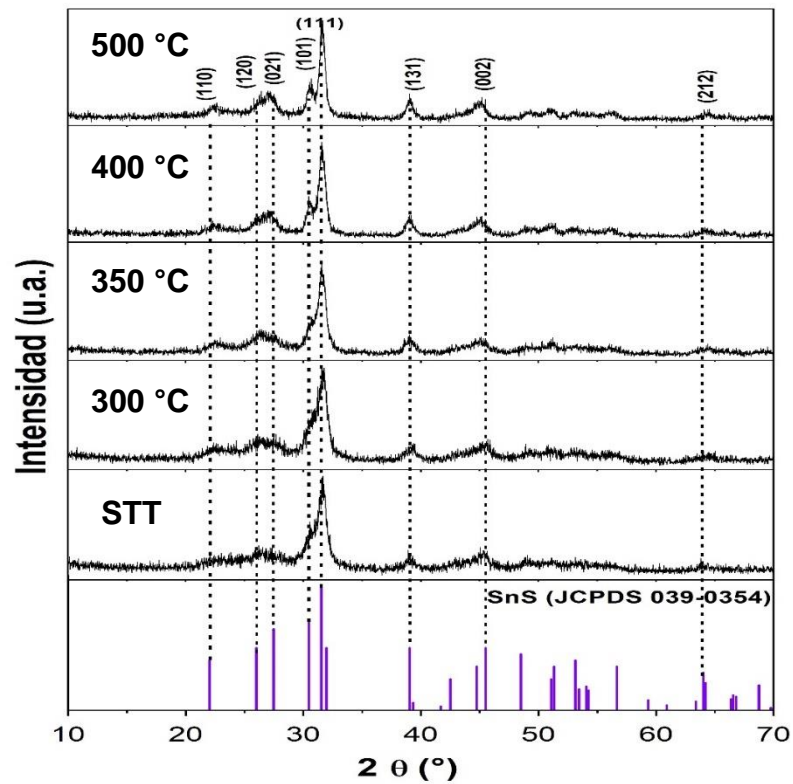
Todas las muestras muestran fotoconductividad, se observó que el valor de corriente es mayor conforme la temperatura de tratamiento térmico aumentaba debido a la mayor cristalinidad del material, de ahí el aumento de los valores de conductividad. En la gráfica se puede observar el aumento de la conductividad conforme las muestras son expuestas a la radiación durante un mayor tiempo, la energía térmica de la lámpara puede causar este aumento. Al retirar la fuente de luz el descenso de la conductividad es gradual, esta caída no es drástica debido a que la muestra se enfría poco a poco y de esta manera está perdiendo energía.

Se realizaron igualmente películas de SnS utilizando cloruro de estaño como precursor, se pudo observar que estas películas tenían una mejor adherencia al sustrato, esto se atribuye a la afinidad del cloruro de estaño con el pretratamiento que se les realizaba a los sustratos antes del baño químico.

En la Figura 25 se presentan los difractogramas de rayos X de las películas de SnS (con SnCl<sub>2</sub>) sin tratamiento térmico y a 300 °C, 350 °C, 400 °C y 500 °C. En estos se pueden observar los picos característicos del SnS en su estructura ortorrómbica perteneciente a la ficha cristalográfica (JCPDS 039-0354), estos se encuentran ubicados en  $2\theta$  (°) = 21.93, 27.48, 30.41, 31.55, 39.05, 45.41 y 63.99, los cuales corresponden a los planos (110), (120), (021), (101), (111), (131), (002) y (212), respectivamente.

Es importante recalcar que las películas delgadas de SnS muestran cristalinidad incluso antes del tratamiento térmico, lo cual no es común que ocurra por la técnica de depósito por baño químico debido al proceso de crecimiento del grano, en este tipo de técnica la nucleación y los crecimientos no suelen ser uniformes [88]. A medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta se observa que los picos son más definidos, esto puede atribuirse al aumento de cristalinidad del material conforme al aumento de temperatura.

Para hacer una comparativa del tamaño de cristal entre las películas que utilizan  $\text{SnSO}_4$  y las que utilizan  $\text{SnCl}_2$  como precursores, se realiza el cálculo del tamaño de cristal en base a la ecuación de Scherrer (ecuación 4), utilizando el pico preferencial correspondiente al plano (111), los resultados se observan en la Tabla 4. Se observa que no hay una diferencia significativa en los tamaños de cristal a las temperaturas de 300 y 350 °C, pero al aumentar a 400 y 500 °C el tamaño del cristal tuvo un ligero incremento, esto puede deberse a que a mayores temperaturas los cristales suelen fusionarse y de esta manera formar cristales de mayor tamaño.



**Figura 25.** Difractograma de las películas de SnS (con SnCl<sub>2</sub>) sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300, 350, 400, 500 °C).

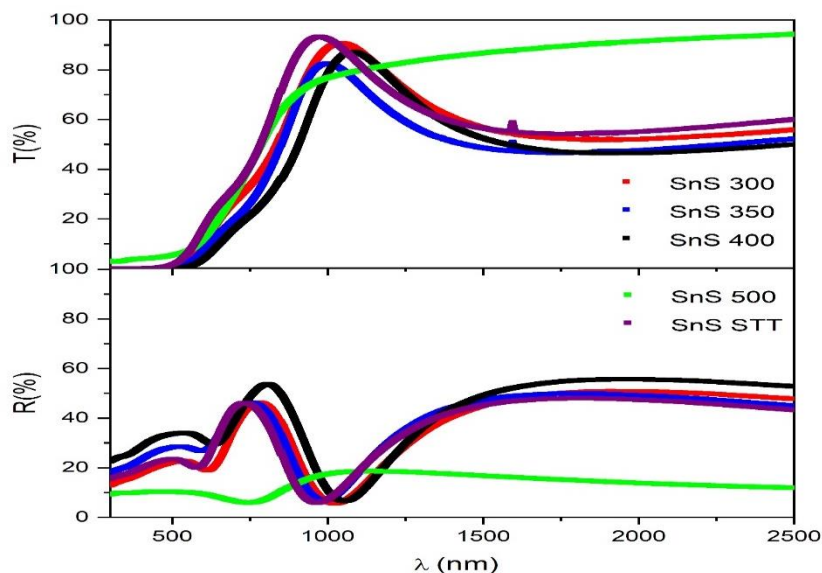
**Tabla 4.** Tamaño de cristal de las películas de SnS (con SnCl<sub>2</sub>).

Películas con cloruro de estaño			
Muestra	Fase	(h k l)	D (nm)
SnS STT	SnS	(1 1 1)	13.49
SnS 300	SnS	(1 1 1)	14.77
SnS 350	SnS	(1 1 1)	14.52
SnS 400	SnS	(1 1 1)	17.44
SnS 500	SnS	(1 1 1)	17.68

Se observan a continuación los espectros de Transmitancia (%T) y Reflectancia (%R) de las películas delgadas de SnS (con SnCl<sub>2</sub>) sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300, 350, 400 y 500 °C) (Figura 26).

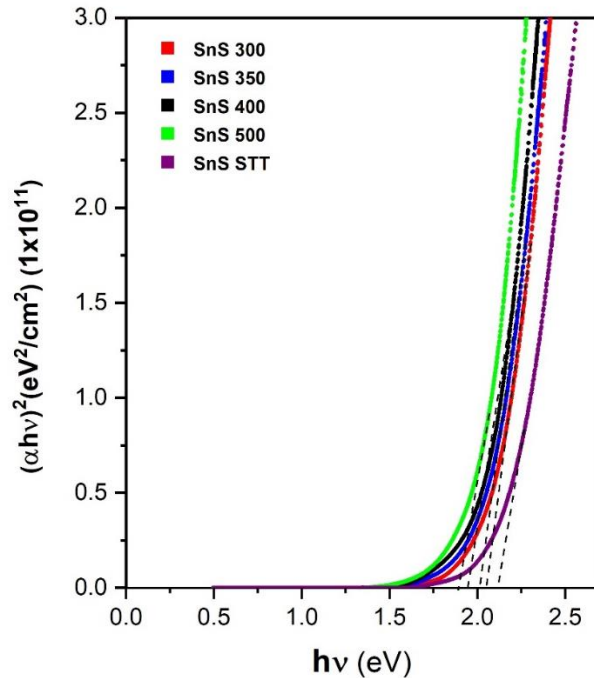
Los valores de Transmitancia (%T) son de alrededor de 50 % sin tratamiento térmico y se ve disminuida hasta alrededor del 30 % al recibir tratamiento térmico, La reducción en la transmitancia también puede atribuirse a que las películas tienen un mayor espesor y están formadas por un mayor número de átomos y, por lo tanto, habrá más estados disponibles para que los fotones sean absorbidos.

Los valores de reflectancia son de alrededor de 50 % debido a la cristalinidad del material, es preferible que los valores de reflectancia fueran menores, ya que de esa manera habría una mayor absorción y menor pérdida por reflexión. Se observa que la película tratada a 500 °C tiene una reflectancia mucho menor a las demás y esto puede atribuirse a una mejor cristalinidad del material y un tamaño de cristal mayor que las otras muestras, lo cual disminuye los defectos en las películas. A su vez se puede observar que hay un ligero aumento en la reflectancia de las películas al aumentar el tratamiento térmico, esto puede deberse a la formación de una capa de óxido en la superficie o el aumento de rugosidad igualmente en la superficie de la película [89].



**Figura 26.** Espectros de Transmitancia (T%) y Reflectancia (R%) de las películas delgadas de SnS (con cloruro de estaño) sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico a diferentes temperaturas (300, 350, 400, 500 °C).

Como se calculó anteriormente, utilizando los valores obtenidos de los espectros de transmitancia y reflectancia se realizó el cálculo del coeficiente de absorción de las películas mediante gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  (Figura 27). Se obtuvieron los valores de energía de banda prohibida de 2.10, 2.04, 1.99, 1.93 y 1.89 eV correspondientes a las películas sin tratamiento térmico, 300 °C, 350 °C, 400 °C y 500 °C, respectivamente. De igual manera se observa una disminución en los valores de  $E_g$  debido a una mayor cristalinidad del material, estos valores de banda prohibida son mayores a los reportados, esto puede atribuirse a la presencia de fases secundarias  $\text{SnS}_2$  ( $E_g = \sim 2.44$  eV) y  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  ( $E_g = \sim 2.0$  eV), la presencia de estas fases puede corroborarse en el análisis de Raman presentado más adelante [90].

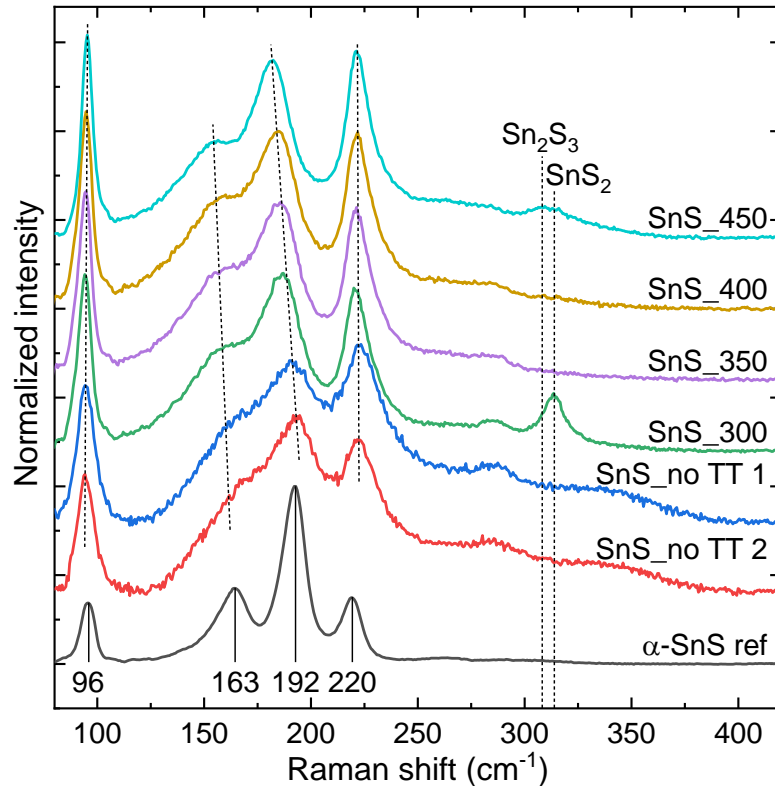


**Figura 27.** Energía de banda prohibida de SnS sin tratamiento, 300 °C, 350 °C, 400 °C y 500 °C.

Se realizaron análisis Raman, Los espectros se midieron en tres puntos diferentes de la muestra y no se encontraron diferencias significativas para cada muestra. Los espectros Raman obtenidos de las películas delgadas depositadas con CBD se presentan en la Figura 28 junto con la referencia  $\alpha$ -SnS [91]. Como se puede observar en todas las muestras analizadas, se pueden localizar los picos más intensos de la fase  $\alpha$ -SnS, denotando la formación de esta fase específica de SnS. En el caso de las muestras sin tratamiento térmico (SnS\_no TT 1 y SnS\_no TT 2) los picos son anchos resultando en su alto solapamiento en el rango  $140 - 250 \text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, las posiciones de los picos están cerca de los espectros de referencia. Esto puede explicarse por la baja cristalinidad de las películas delgadas sin tratamiento térmico. No se observan fases secundarias en

las películas delgadas sin tratamiento térmico, el pico localizado en  $285\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar al pico multimodo de la fase  $\alpha\text{-SnS}$  [91] que se vuelve más pronunciado en condiciones de baja calidad cristalina y alta concentración de defectos.

Después del tratamiento térmico de las películas delgadas a diferentes temperaturas (300, 350, 400 y  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) los picos Raman se vuelven más delgados, lo que se correlaciona con la mejora de la calidad cristalina de las películas. Sin embargo, el ancho a la altura media del máximo de los picos sigue siendo más alto que en los espectros de referencia, lo que puede estar relacionado con una calidad cristalina insuficiente de las películas delgadas o con la presencia de elementos contaminantes en la caja de grafito utilizada para el tratamiento térmico, como Sb, que puede actuar como dopante para la fase SnS. Además, con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico los picos a 163 y  $192\text{ cm}^{-1}$ , se desplazan a longitudes de onda más bajas. Esto concuerda con los resultados publicados [91] y está relacionado con el aumento de la relación  $[\text{S}] / [\text{Sn}]$  en las películas delgadas analizadas. Esto puede explicarse por la pérdida de Sn durante el tratamiento térmico y resulta en la aparición de la fase secundaria  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  [92] a la temperatura de  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A baja temperatura ( $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) se observa el pico Raman de la fase secundaria de  $\text{SnS}_2$  [93], que puede estar relacionado con la formación de esta fase fuera de las películas delgadas de SnS amorfas depositadas, sin embargo, esta fase desaparece con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico.

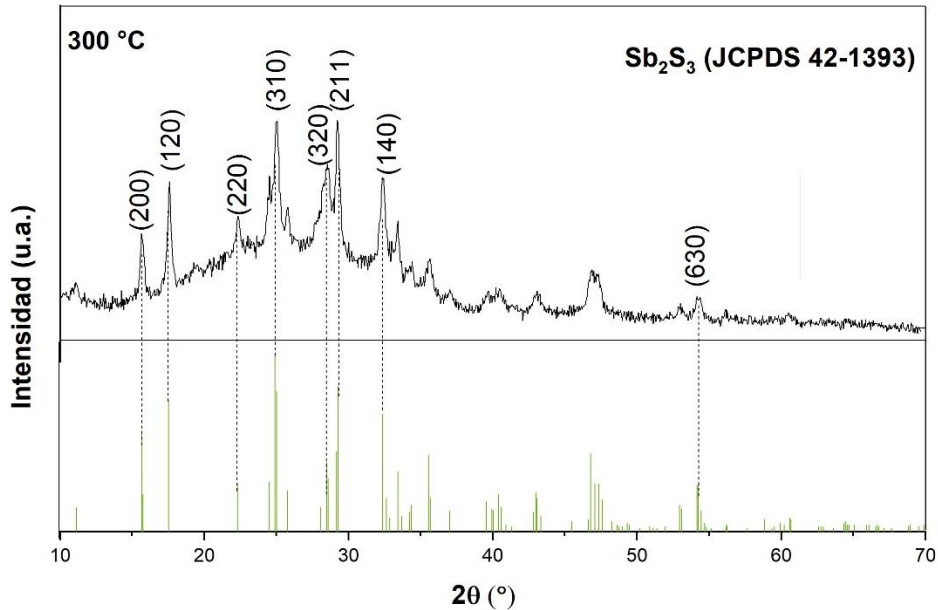


**Figura 28. Espectro de Raman de las películas SnS.**

#### 4.2 Películas delgadas de $Sb_2S_3$ .

En base a una composición ya reportada se realizaron las películas de  $Sb_2S_3$  por método de depósito por baño químico se conoce que las películas obtenidas por depósito por baño químico no se presentan como material cristalino, al presentarse de manera amorfa es necesario realizar un tratamiento térmico para lograr cristalinidad en el material. A estas películas se les realizó un tratamiento térmico a 300 °C durante 1 h en atmósfera de  $N_2$ . En la Figura 29, se expone el difractograma del material con tratamiento térmico, perteneciente a la ficha cristalográfica (JCPDS-42-1393) del  $Sb_2S_3$  con estructura ortorrómbica. Los planos principales del material se encuentran en (110), (200), (120), (220), (310),

(320), (211), (140), (301), (240), (520), (002), (531) y (630) correspondientes en  $2\theta$  ( $^\circ$ ) = 11.13, 15.71, 17.48, 22.35, 24.93, 28.57, 29.33, 32.37, 33.47, 35.52, 43.08, 46.74, 52.94 y 54.24, respectivamente. .



**Figura 29.** Difractograma de las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> con tratamiento térmico a 300 °C.

### 4.3 Películas delgadas del material ternario Sn-Sb-S.

A partir de las películas de SnS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se realizaron variaciones de la temperatura en los tratamientos térmicos, así como, el orden en que fueron depositadas las capas precursoras, todo esto con el fin de identificar las películas que obtuvieran la fase del material ternario de interés, esta serie de experimentos se pueden apreciar en la Tabla 5.

Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en un horno tubular a una presión de 500 mbar, durante 30 min. con una rampa de 10 °C/min. Las muestras

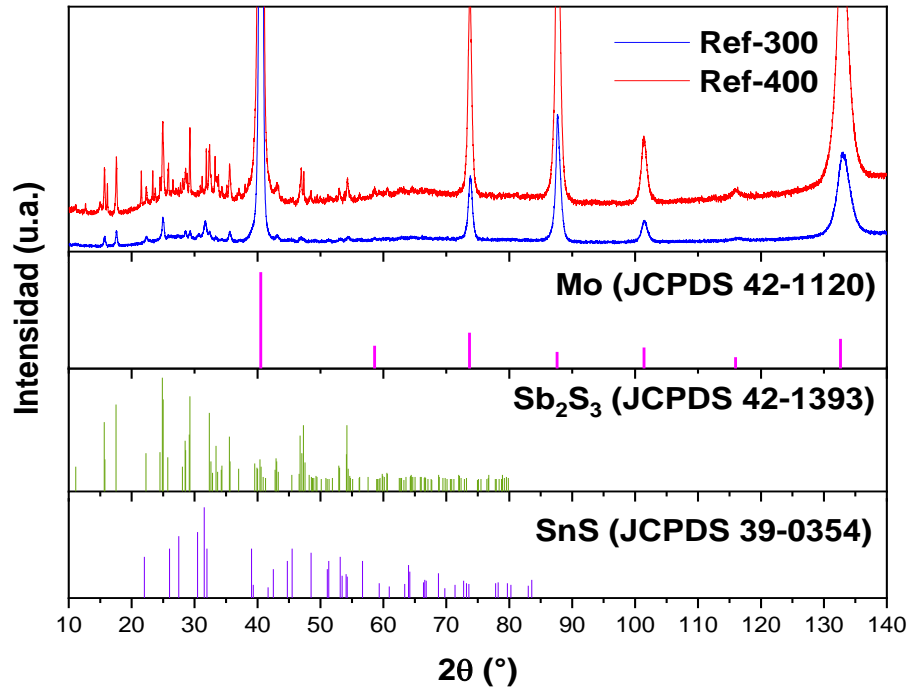
que tienen como nomenclatura “Ref” están conformadas por 1 depósito de SnS y posteriormente 1 depósito de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, los números que se observan representan las temperaturas de los tratamientos térmicos.

**Tabla 5.** Condiciones experimentales Sn-Sb-S.

<b>Muestra</b>	<b>Depósito SnS</b>	<b>Depósito Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	<b>Temperatura tratamiento térmico (°C)</b>	<b>Tiempo tratamiento térmico (minutos)</b>
Ref-300	1	1	300	30
Ref-400	1	1	400	

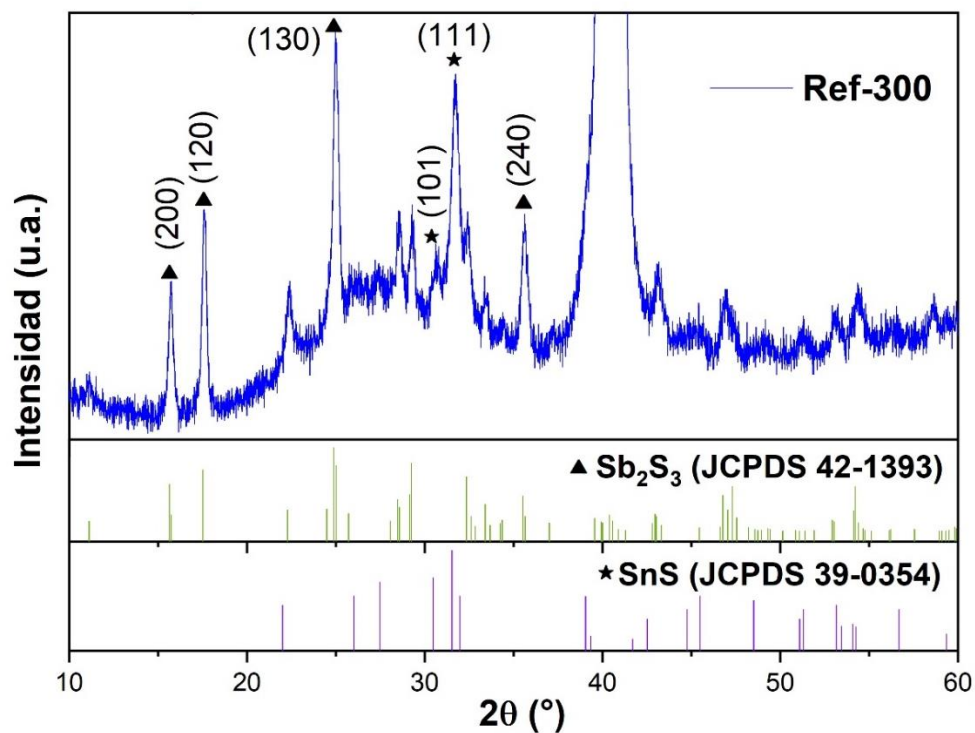
Se tomaron las muestras Ref-300 y Ref-400 para realizarles las caracterizaciones de Difracción de Rayos X. En la figura 30 se presentan los difractogramas de rayos X de las películas de las bicapas de SnS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a 300 y 400 °C depositadas sobre sustratos de Molibdeno (Mo). Se hizo un acercamiento para poder distinguir las reflexiones. Al analizar el difractograma se pueden notar cambios en los patrones de difracción de 300 y 400 °C, mostrando una mayor cantidad de reflexiones en el patrón perteneciente a 400 °C.

Se aprecia que las reflexiones más intensas corresponden al sustrato de Mo, por lo cual en base a lo que se observó, se determinó que la zona de interés para el estudio se abarcó hasta los 60-70 ° aproximadamente.



**Figura 30.** Difractograma de las películas de Sn-Sb-S con tratamiento térmico a 300 y 400 °C.

Se analizó la muestra Ref-300 en la región de interés (Figura 31), se puede observar que las fases de SnS y  $Sb_2S_3$  se encuentran presentes en el material por separado, la película presentó picos característicos correspondientes a la fase de SnS perteneciente a la ficha cristalográfica (JCPDS 039-0354) ubicados en  $2\theta$  ( $^\circ$ ) = 30.50 y 31.57 correspondientes a los planos (101) y (111), así como, la fase de  $Sb_2S_3$  cuya ficha cristalográfica es (JCPDS 42-1293) ubicados en  $2\theta$  ( $^\circ$ ) = 15.74, 17.45, 24.96 y 35.56 correspondientes a los planos (200), (120), (130) y (240). Sin embargo, no se logra apreciar la formación del material ternario Sn-Sb-S, por lo cual se utilizó el software Jade para corroborar la presencia de las fases SnS y  $Sb_2S_3$  de manera separada ya que se presentaron las reflexiones correspondientes a estos dos materiales.



**Figura 31.** Difractograma de la muestra Ref-300 (Sn-Sb-S).

Al analizar el difractograma perteneciente a la muestra Ref-400 (Figura 32), se pueden observar cambios como una transformación de las reflexiones correspondientes del SnS pasando a Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> las cuales corresponden a la ficha cristalográfica (JCPDS 14-0619) ubicados en  $2\theta$  (°) = 12.61, 21.47 y 23.80, correspondientes a los planos (020), (130) y (220). En base a la literatura, se atribuye el cambio de fase de SnS a Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> debido al aumento de Sn durante el tratamiento térmico y a la reorganización de los átomos de la red cristalina [94].

Se observan picos correspondientes al Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> los cuales pertenecen a la ficha cristalográfica (JCPDS 42-1393) ubicados en  $2\theta$  (°) = 22.28, 24.81 y 35.47 para los planos (220), (130) y (240). Al analizar el espectro de difracción se observan picos que no corresponden a las bicapas por separado, estos picos pueden ser debido a la formación del material ternario Sn-Sb-S, más concisamente a la fase Sb<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>S<sub>9</sub> con ficha cristalográfica (JCPDS 33-0119) ubicados en  $2\theta$  (°) = 23.33, 25.78, 29.16, 33.27 y 54.51 cuyos planos son (221), (113), (312), (411) y (613), respectivamente. Para confirmar esta información se hizo uso del software Jade nuevamente.

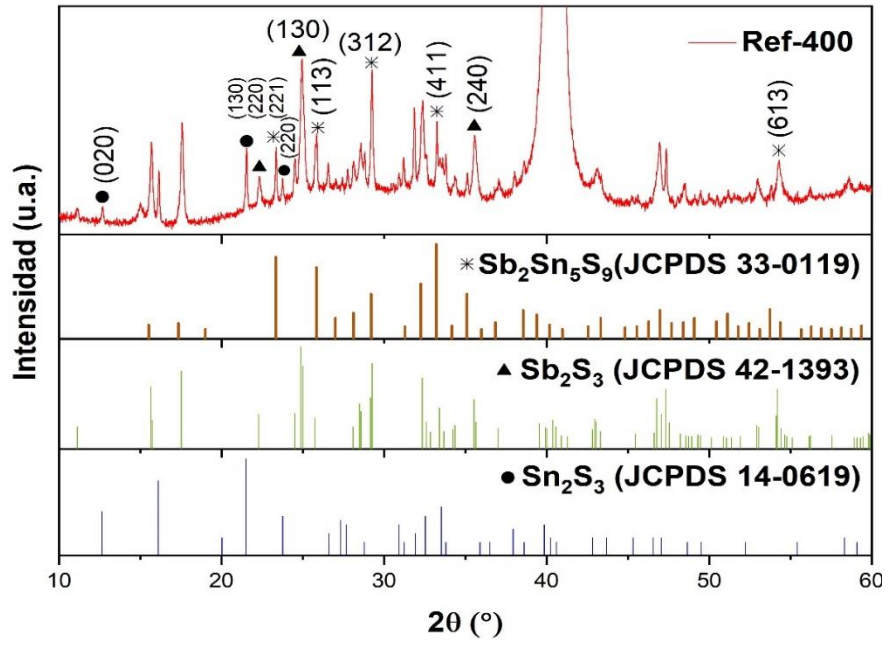
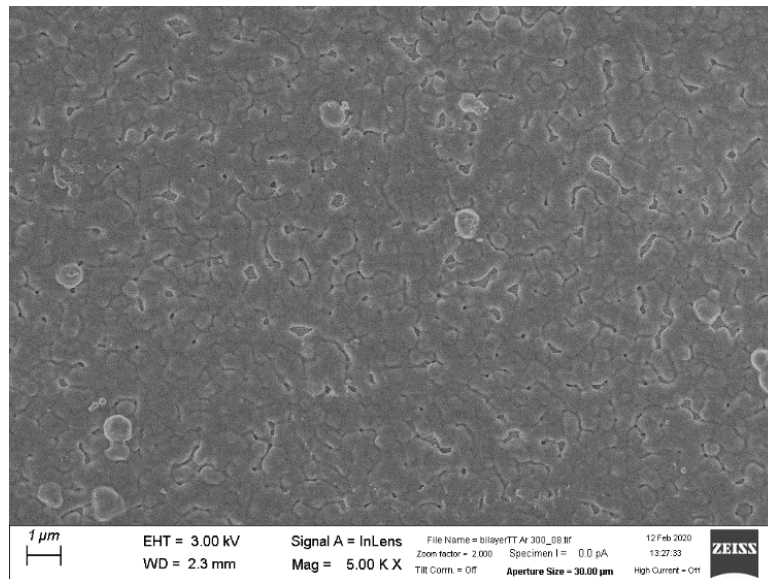
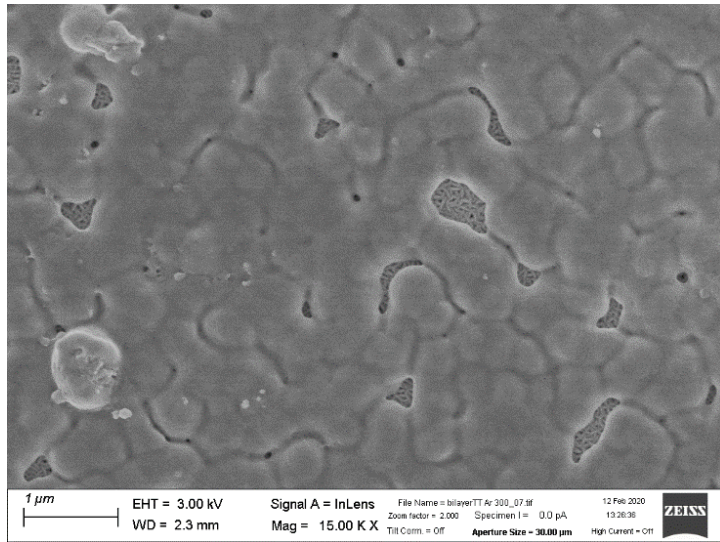


Figura 32. Difractograma de la muestra Ref-400 (Sn-Sb-S).

En base a los resultados obtenidos a partir de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se observan las películas delgadas de las muestras Ref-300 y Ref-400. En la Figura 33 se observa la imagen perteneciente a la muestra Ref-300, esta muestra posee una superficie compacta y uniforme sobre el sustrato, se pueden observar morfología de esferas, la cual se atribuye al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  debido a que ésta es la capa superficial de las bicapas [95]. En la Figura 34 se observa una imagen a 15,000 X de la misma muestra, poniendo atención en los huecos de la película los cuales son debido al desprendimiento de la capa superior, se observa la morfología perteneciente al SnS esto debido a que este material es la capa que se encuentra por debajo del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .



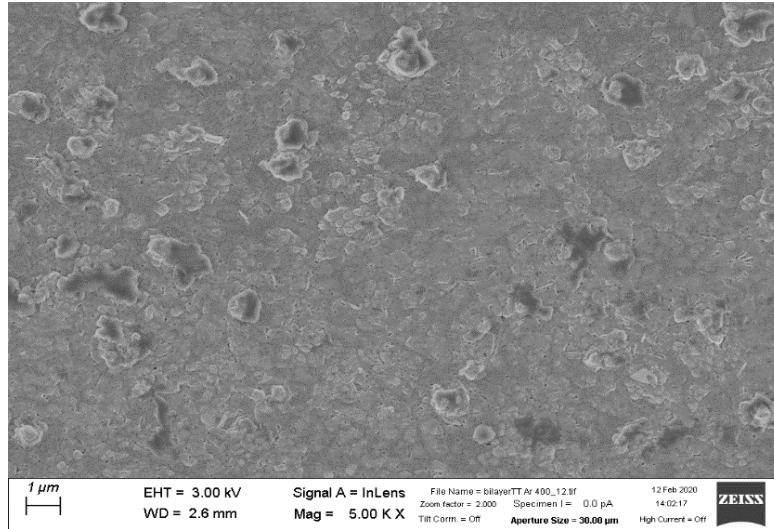
**Figura 33.** Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra Ref-300 a 5000 X



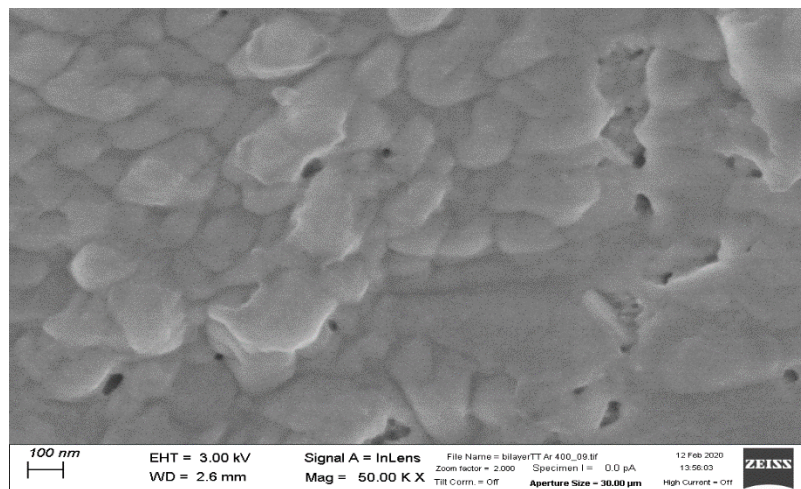
**Figura 34.** Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra Ref-300 a 15000 X

La Figura 35 presenta la imagen perteneciente a la muestra Ref-400, se muestra una película uniforme, con algunos aglomerados. Se observan granos más definidos y a la magnitud de 5000 X no hay huecos visibles.

Se realizó una imagen a magnitud de 50,000 X, la cual se puede apreciar en la Figura 36. Se pueden observar granos bien formados de alrededor de 200 nm.



**Figura 35.** Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra Ref-400 a 5000 X



**Figura 36.** Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra Ref-400 a 50,000 X

Se realizaron análisis por FRX para obtener los % atómicos estimados de cada elemento, así como un aproximado de sus espesores, dichos valores se encuentran disponibles en la Tabla 6, además se incluyen los % atómicos teóricos pertenecientes a la fase  $Sb_2Sn_5S_9$ . Se observa que el espesor de las películas correspondientes a la nomenclatura Ref-300 es mayor a las películas

Ref-400, esto puede deberse a la pérdida de material durante el tratamiento térmico. Como se aprecia, el porcentaje atómico del azufre disminuye con el aumento de la temperatura, esto puede deberse a la re-evaporación del azufre, debido a que este elemento es más volátil que los otros.

El análisis reveló que la composición de la muestra perteneciente al material ternario (Ref-400) tiene diferencias porcentuales comparadas con los valores teóricos de la fase  $\text{Sb}_2\text{Sn}_5\text{S}_9$ , la técnica de depósito tiene una influencia significativa en la estequiometría de las películas, la desviación puede atribuirse a la ligera descomposición del material con la temperatura del tratamiento térmico [96].

**Tabla 6.** Resultados FRX de las películas Sn-Sb-S.

<b>Nombre</b>	<b>Espesor (nm)</b>	<b>Sb %</b>	<b>Sn %</b>	<b>S%</b>
<b>Ref-300</b>	511	14.92	12.91	72.87
<b>Ref-400</b>	328	17.21	16.19	67.05
<b><math>\text{Sb}_2\text{Sn}_5\text{S}_9</math> (teórico)</b>	---	12.5	31.25	56.25

## **CAPITULO 5 CONCLUSIONES**

Este capítulo se encuentra conformado por las conclusiones del proyecto de tesis en base a los resultados obtenidos.

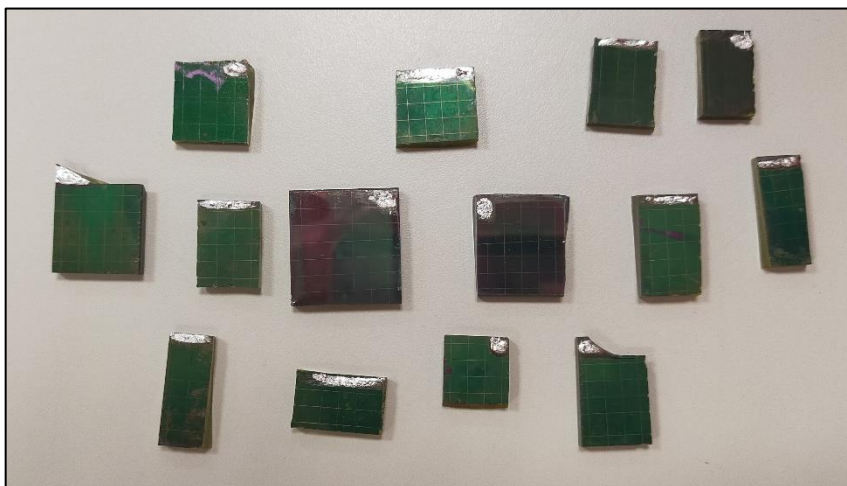
- Se sintetizaron por separado las películas de SnS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, referente a las películas de SnS, éstas fueron sintetizadas a partir de una composición no reportada anteriormente, obteniendo la fase cristalina SnS (sulfuro de estaño (II)) con estructura ortorrómbica incluso antes de recibir tratamiento térmico. Esta composición está conformada por precursores más amigables con el ambiente comparados con los utilizados con mayor frecuencia, además las condiciones de depósito se han visto mejoradas, tanto la temperatura del depósito, así como, los tiempos de la reacción de síntesis.
- Durante este proyecto se obtuvieron películas delgadas basadas en sulfosales de Sn-Sb-S, a partir de las bicapas de SnS y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> por medio de la técnica de depósito por baño químico.
- Se realizaron diferentes tratamientos térmicos a las bicapas (300 y 400 °C) con el fin de obtener una fase perteneciente al material ternario las películas que recibieron el tratamiento térmico a 400 °C presentaron la fase del ternario Sb<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>S<sub>9</sub>. Estas presentaron una morfología uniforme, granos grandes y bien definidos, estas características son deseables en este tipo de materiales. Se observó que contaban con un espesor de alrededor de 328 nm.
- Fue posible sintetizar por depósito por baño químico el material ternario a partir de bicapas aplicando un tratamiento térmico post- depósito de 400°C en atmósfera de Ar durante 30 minutos con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.
- Se pretende terminar las caracterizaciones de las películas del material ternario, con el fin de conocer sus propiedades optoelectricas, así mismo, se

planea la terminación del dispositivo y caracterizarlo para observar su posible utilización como material absorbedor en dispositivos fotovoltaicos.

## TRABAJO A FUTURO

Se realizaron otros experimentos variando el tratamiento térmico, que están en espera de ser caracterizados. Para confirmar la fase del material ternario se realizarán análisis por la técnica de Raman, y así complementar con los resultados obtenidos a partir de difracción de rayos X. De igual manera se planea realizar las caracterizaciones ópticas y eléctricas del material para realizar un análisis comparativo de manera más extensa con lo reportado en bibliografía.

Se finalizó el dispositivo (Figura 37) y se está en espera de los resultados de las caracterizaciones, tales como, sus parámetros eléctricos a partir de un simulador solar, en donde mediremos la curva I-V, obteniendo de esta manera el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), el Factor de llenado (FF) y la Eficiencia ( $\eta$ ), con el fin de confirmar su posible aplicación como material absorbedor en dispositivos fotovoltaicos.



**Figura 37.** Dispositivos del material ternario.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] “Combustibles fósiles,” 2019. Consultado: Agosto 15 de 2019. Recuperado de <https://solar-energia.net/energias-no-renovables/combustibles-fosiles>.
- [2] S. Di Pietro, “Acuerdo de París,” *Coop. Desarro.*, vol. 25, no. 111, pp. 1–18, 2017.
- [3] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, “¿Qué son las energías renovables?. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales Gobierno gob.mx,” 2018. Consultado: Julio 03 de 2019. Recuperado de: <https://www.gob.mx/semarnat/es/articulos/que-son-las-energias-renovables?idiom=es>.
- [4] IEA, “Tabla de datos- Estado Global de Energía.”. Consultado: Agosto 16 de 2019. Recuperado de: <https://www.iea.org/geco/data/>.
- [5] E. R. y el empleo-A. R. 2019 Agencia Internacional de Energía Renovable (IRENA), “REN 21 Renewables Now,” *Global Status Report 2019*. Consultado: Junio 28 de 2019. Recuperado de: [https://www.ren21.net/gsr-2019/chapters/chapter\\_01/chapter\\_01/#fig\\_7](https://www.ren21.net/gsr-2019/chapters/chapter_01/chapter_01/#fig_7).
- [6] Erickson Kristen, “How old is the Sun? | NASA Space Place 2017. Consultado: Agosto 14 de 2019. Recuperado de: <https://spaceplace.nasa.gov/sun-age/sp/>.
- [7] D. S. Chopra Kasturi, *Thin Film solar Cells*, 1st ed. New York: Springer Science+Business Media New York, 1983.
- [8] Solar-Energía, “Energía solar,” 2019. Consultado: Julio 10 de 2019. Recuperado de: <https://solar-energia.net/>.

- [9] “Renewable Energy and Jobs – Annual Review 2019,”  
/publications/2019/Jun/Renewable-Energy-and-Jobs-Annual-Review-  
2019.
- [10] E. L. Sol and N. Estrella, “Rafael Bachiller,” *Obs. Astronómico Nac. Inst. Geográfico Nac. - Minist. Fom.*, pp. 371–382, 2009.
- [11] G. Jeffery, *The physics of the solar cell*. 2011.
- [12] P. Gutiérrez, M. Rivera, and J. Luis, “Fuente alterna de energía renovable : Celdas solares orgánicas Alternative source of renewable energy : Organic solar cells,” *Entreciencias*, vol. 1, pp. 19–29, 2013.
- [13] International Renewable Energy Agency, “Solar Energy,” *Solar Energy*. Recuperado de: <https://www.irena.org/solar>.
- [14] J. Yan and B. R. Saunders, “Third-generation solar cells: A review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 82, pp. 43286–43314, 2014.
- [15] A. H. Munshi, J. Kephart, A. Abbas, T. Shimpi, “Polycrystalline CdTe photovoltaics with efficiency over 18% through improved absorber passivation and current collection,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 176, no. November 2017, pp. 9–18, 2018.
- [16] T. D. Lee and A. U. Ebong, “A review of thin film solar cell technologies and challenges,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 70, no. September 2015, pp. 1286–1297, 2017.
- [17] M. Grant, T. Gorisse, O. Dautel, G. Wantz, and B. H. Lessard, “Multifunctional ternary additive in bulk heterojunction OPV: Increased device performance and stability,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 4, pp.

1581–1587, 2017.

- [18] N. Ali, A. Hussain, R. Ahmed, M.K. Wang, C. Zhao, Y.Q. Fu, “Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 59, pp. 726–737, 2016.
- [19] NREL, “Best Research-Cell Efficiency Chart.”
- [20] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green, and F. Ferrazza, “19.8% Efficient ‘Honeycomb’ Textured Multicrystalline and 24.4% Monocrystalline Silicon Solar Cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 14, pp. 1991–1993, 1998.
- [21] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Y. Ho-Baillie, “Solar cell efficiency tables (version 52),” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 26, no. 7, pp. 427–436, 2018.
- [22] O. Vetterl, A. Lambertz, A. Dasgupta, F. Finger, “Thickness dependence of microcrystalline silicon solar cell properties,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 66, no. 1–4, pp. 345–351, 2001.
- [23] M. A. Green, “Third generation photovoltaics: Solar cells for 2020 and beyond,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 14, no. 1–2, pp. 65–70, 2002.
- [24] O. Barbosa García, “Organic solar cells as a renewable energy source,” *Org. Sol. cells as a Renew. energy source.*, vol. 22, pp. 36–48, 2012.
- [25] A. H. Munshi, J.M. Kephart, T.M. Shimpi; “Advanced co-sublimation hardware for deposition of graded ternary alloys in thin-film applications,” pp. 842–845, 2018.
- [26] W. Witte, D. Abou-Ras, and D. Hariskos, “Improved growth of solution-deposited thin films on polycrystalline Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>,” *Phys. Status Solidi -*

- Rapid Res. Lett., vol. 10, no. 4, pp. 300–304, 2016.
- [27] Paul A. Lynn BSc (Ing.), PhD, *Electricity from Sunlight: An Introduction to Photovoltaics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [28] M. R. Fadavieslam, “A study of the structural, optical, and electrical properties of SnS<sub>2</sub>:Cu optical semiconductor thin films deposited by the spray pyrolysis technique,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 3, pp. 2392–2400, 2017.
- [29] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press. 2009.
- [30] G. Tarrach, “Los Semiconductores y sus Aplicaciones,” 2001.
- [31] Y. Singh, *Semiconductor devices*, vol. 53, no. 9. 2009.
- [32] N. Minami, *Organic Solar Cells*, vol. 39, no. 12. 1983.
- [33] G. L. Agawane, S. A. Vanalakar, A. S. Kamble, A. V. Moholkar, and J. H. Kim, “Fabrication of Cu<sub>2</sub>(Zn<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>)SnS<sub>4</sub> thin films by pulsed laser deposition technique for solar cell applications,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 76, no. May 2017, pp. 50–54, 2018.
- [34] G. Balaji, N. Prabavathy, R. Balasundaraprabhu, S. Prasanna, Elena Echeverria, D.N. McIlroy “Investigations on post sulphurised Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber layer thin films prepared using radio frequency magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 695, no. December 2019, p. 137764, 2020.
- [35] M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, and R. N. Bhattacharya, *Semiconductor materials for solar photovoltaic cells*. 2015.
- [36] B. Pejova, I. Grozdanov, D. Nesheva, and A. Petrova, “Size-dependent

properties of sonochemically synthesized three-dimensional arrays of close-packed semiconducting  $\text{AgBiS}_2$  quantum dots,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 7, pp. 2551–2565, 2008.

- [37] K. S. A. Sara Majid, “Optical and Morphological properties of environmentally benign Cu-Tin Sulphide Thin films grown by Physical Vapor Deposition Technique,” *Mater. Res. Express*, pp. 1–46, 2018.
- [38] N. Ali, R. Ahmed, A. Shaari, Bakhtiar-ul-Haq, N. Ahmad, and S. M. Abbas, “Synthesis and characterization of Sn-Sb-S thin films for solar cell applications by sputtering techniques,” *Kov. Mater.*, vol. 52, pp. 219–223, 2014.
- [39] N. Tigau, “Substrate temperature effect on the optical properties of amorphous  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 41, no. 5, pp. 474–480, 2006.
- [40] P. Gecys, E. Markauskas, M. Gedvilas, G. Raciukaitis, I. Repins, and C. Beall, “Ultrashort pulsed laser induced material lift-off processing of CZTSe thin-film solar cells,” *Sol. Energy*, vol. 102, pp. 82–90, 2014.
- [41] D. Lim et al., “Kinetically Controlled Growth of Phase-Pure SnS Absorbers for Thin Film Solar Cells: Achieving Efficiency Near 3% with Long-Term Stability Using an SnS/CdS Heterojunction,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 8, no. 10, pp. 1–9, 2018.
- [42] I. Trabelsi, A. Harizi, and M. Kanzari, “Complex impedance spectroscopy of  $\text{Sn}_4\text{Sb}_6\text{S}_{13}$  thin films deposited by thermal vacuum evaporation,” *Thin Solid Films*, vol. 631, pp. 161–171, 2017.
- [43] S. M. Pawar, B. S. Pawar, J. H. Kim, O. S. Joo, and C. D. Lokhande,

- “Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 2, pp. 117–161, 2011.
- [44] P. Arunkumar, S. K. Kuanr, and K. S. Babu, *Thin film: Structures in Energy Applications*. 2015.
- [45] D. A. Neumayer, P. R. Duncombe, R. B. Laibowitz, and A. Grill, *Chemical solution deposition of semiconductor films*, vol. 18, no. 1–4. 1998.
- [46] A. Gassoumi and M. Kanzari, “Growth and post-annealing effect on the properties of the new sulfosalt  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  thin films,” *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 44, no. 1, pp. 71–74, 2011.
- [47] P. A. Fernandes, A. Shongalova, A.F. da Cunha, J.P. Teixeira, J.M.V. Cunha., “Phase selective growth of  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  and  $\text{Cu}_3\text{SbS}_4$  thin films by chalcogenization of simultaneous sputtered metal precursors,” *J. Alloys Compd.*, vol. 797, pp. 1359–1366, 2019.
- [48] N. Khemiri, M. Ben Rabeh, D. Abdelkadher, F. Ousgi, and M. Kanzari, “Effect of thickness on structural and optical properties of vacuum-deposited  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$  thin films,” vol. 50, no. 1, p. 080017, 2015.
- [49] N. Ali, Z. Ali, R. Akram, S.M. Aslam, M. Jabeen, “Study of  $\text{Sb}_{28.47}\text{Sn}_{11.22}\text{S}_{60.32}$  compound as thin film for photovoltaic applications,” *Chalcogenide Lett.*, vol. 9, no. 8, pp. 329–335, 2012.
- [50] N. Ali, S. T. Hussain, M. A. Iqbal, K. Hutching, and D. Lane, “Structural and optoelectronic properties of antimony tin sulphide thin films deposited by thermal evaporation techniques,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 124, no. 21, pp. 4746–4749, 2013.
- [51] D. Reidel, “Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered

- Structures,” Dordrecht, Holl. Springer-science+bus. Media, B.V, 1977.
- [52] C. Gao, H. Shen, L. Sun, and Z. Shen, “Chemical bath deposition of SnS films with different crystal structures,” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 9, pp. 1413–1415, 2011.
- [53] D. Avellaneda, B. Krishnan, A. C. Rodriguez, T. K. Das Roy, and S. Shaji, “Heat treatments in chemically deposited SnS thin films and their influence in CdS/SnS photovoltaic structures,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 8, pp. 5585–5592, 2015.
- [54] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, and S. Park, “Effect of post-deposition annealing on the growth and properties of cubic SnS films,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 103, pp. 221–229, 2017.
- [55] M. S. Mahdi, A. Hmood, K. Ibrahim, N. M. Ahmed, and M. Bououdina, “Dependence of pH on phase stability, optical and photoelectrical properties of SnS thin films,” *Superlattices Microstruct.*, vol. 128, pp. 170–176, 2019.
- [56] L. T. Yarce, E. Rosendo, R. Trujillo, “The Morphological Changes of SnS Thin Films Deposited on Stainless-Steel Substrates at Low Temperatures,” *Eur. J. Eng. Res. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–4, 2019.
- [57] R. Boughalmi, A. Boukhachem, M. Kahlaoui, H. Maghraoui, y M. Amlouk, “Physical investigations on  $Sb_2S_3$  sprayed thin film for optoelectronic applications,” *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 26, no. 1, pp. 593–602, 2014.
- [58] S. Shaji, L.V. Garcia, S.L. Loreda, B. Krishnan, J.A. Aguilar, T.K. Das Roy, D.A. Avellaneda “Antimony sulfide thin films prepared by laser assisted chemical bath deposition,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 393, pp. 369–376, 2017.

- [59] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, C. H. Ahn, and S. H. Park, "Rapid growth of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films by chemical bath deposition with ethylenediamine tetraacetic acid additive," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 451, pp. 272–279, 2018.
- [60] J. Escorcía-García, M. Domínguez-Díaz, A. Hernández-Granados, and H. Martínez, "Antimony Sulfide Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition using Tartaric Acid as Complexing Agent," *MRS Adv.*, vol. 3, no. 56, pp. 3307–3313, 2018.
- [61] A. Gassoumi and M. Kanzari, "Optical, structural and electrical properties of the new absorber  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$  thin films," *Chalcogenide Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 163–170, 2009.
- [62] D. Abdelkader, M. Ben Rabeh, N. Khemiri, and M. Kanzari, "Investigation on optical properties of  $\text{Sn}_x\text{Sb}_y\text{S}_z$  sulfosalts thin films," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 21, no. 1, pp. 14–19, 2014.
- [63] Y. Fadhli, A. Rabhi, and M. Kanzari, "Effect of air annealing on dispersive optical constants and electrical properties of  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  thin films," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 26, no. 1, pp. 282–287, 2014.
- [64] P. P. K. Smith and J. B. Parise, "Structure determination of  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  and  $\text{SnSb}_2\text{Se}_4$  by high-resolution electron microscopy," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 41, no. 2, pp. 84–87, 1985.
- [65] M. A. Khan, A. Ahmed, N. Ali, T. Iqbal, A. Arif, M. Ullah and M. Shafique., "Improved Optical Properties of Tin Antimony Sulphide Thin Films for Photovoltaics," *Am. J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–6, 2016.
- [66] I. Mellouki, A. Mami, N. Bennaji, and Y. Fadhli, "Study of doping and annealing effects on thermal properties of  $\text{Sn}_x\text{Sb}_2\text{S}_y$  ( $1 \leq x \leq 3$ ,  $4 \leq y \leq 6$ )

- sulfosalts thin films by electro-pyroelectric technique,” *Thermochim. Acta*, vol. 670, no. October, pp. 123–127, 2018.
- [67] S. Lugo, Y. Peña, M. Calixto-Rodriguez, C. López Mata, M.L. Ramón, I. Gómez and A. Acosta, “Chemically deposited  $\text{In}_2\text{S}_3$ – $\text{Ag}_2\text{S}$  layers to obtain  $\text{AgInS}_2$  thin films by thermal annealing,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 263, pp. 440–444, 2012.
- [68] B. Ismail, S. Mushtaq, R. A. Khan, A. M. Khan, A. Zeb, and A. R. Khan, “Enhanced grain growth and improved optical properties of the Sn doped thin films of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  orthorhombic phase,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 125, no. 21, pp. 6418–6421, 2014.
- [69] L.A. Rodríguez-Guadarrama, I.L. Alonso-Lemus, J. Campos Álvarez and J. E.-G., “Novel  $\text{SnSb}_2\text{S}_4$  Thin Films Obtained by Chemical Bath Deposition using Tartaric Acid as Complexing Agent for Their Application as Absorber in Solar Cells,” *MRS Adv.*, vol. 357, no. Aug, pp. 1–8, 2019.
- [70] S. Devasia, S. Shaji, D. A. Avellaneda, J. A. Aguilar Martinez, and B. Krishnan, “Tin antimony sulfide ( $\text{Sn}_6\text{Sb}_{10}\text{S}_{21}$ ) thin films by heating chemically deposited  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{SnS}$  layers: Studies on the structure and their optoelectronic properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 827, p. 154256, 2020.
- [71] D. P. Kashima, N. Chitvoranund, and S. Jiemsirilers, “Effects of surface treatments on adhesion of silver film on glass substrate fabricated by electroless plating,” *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 49, no. 1, pp. 62–69, 2013.
- [72] B. Krishnan, A. Arato, E. Cardenas, T. K. D. Roy, and G. A. Castillo, “On the structure, morphology, and optical properties of chemical bath deposited  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 10, pp. 3200–

3206, 2008.

- [73] D. R. & P. P. P. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de materiales*, 6 edición. .
- [74] J. O. Tolosa and C. A. Ortiz, "Caracterización de Películas Delgadas Mediante El Difractómetro X'pert-Pro Panalytical," *Momento - Rev. Física*, vol. 0, no. 48E, pp. 38–51, 2014.
- [75] M. A. A. Tauqeer Hussain, Samia Aslam, Faiza Mustafa, Kester O. Ighodalo, "Study of the extrinsic properties of Copper doped Cadmium Sulfide thin film by hydrothermal assisted CBD method," *Mater. Res. Express*, pp. 1–46, 2019.
- [76] J. Renau-piqueras and M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido," *Cent. Investig. Hosp. "La Fé"*, pp. 73–92, 1965.
- [77] D. J. Stokes, *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. 2008.
- [78] D. A. Skoog, F. James Holler, and T. A. Nieman, "Douglas A. Skoog & F. James Holler & Timothy A. Nieman - Principios de análisis instrumental (5ed, McGrawHill).pdf." pp. 1–856, 2001.
- [79] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*. New York, 1990.
- [80] H. H. Skilling, *Circuitos en ingeniería eléctrica*, 10°. México, 1980.
- [81] G. Golan, A. Axelevitch, B. Gorenstein, and V. Manevych, "Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductors," *Microelectronics J.*, vol. 37, no. 9, pp. 910–915, 2006.
- [82] C. Meléndez and A. Camacho, "Espectrometría de fluorescencia de rayos x," *Aventuras del Pensam.*, p. 4, 2009.

- [83] O. Sala, "Fundamentos de espectroscopía Raman," *Fundam. da espectroscopía Raman e no infravermelho*, pp. 10–34, 1996.
- [84] S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, P. Murahari, B. K. Prasad, and K. Ramesh, "Vacuum annealed tin sulfide (SnS) thin films for solar cell applications," *Surfaces and Interfaces*, vol. 10, no. December 2017, pp. 78–84, 2018.
- [85] E. Güneri, F. Göde, B. Boyarbay, and C. Gümüş, "Structural and optical studies of chemically deposited Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films," *Mater. Res. Bull.*, vol. 47, no. 11, pp. 3738–3742, 2012.
- [86] M. Safonova, P.K. Nair, E. Mellikov, A.R. García, K. Kerm, N. Revathi, T. Romann, V. Mikli and O. Volobujeva, "Chemical bath deposition of SnS thin films on ZnS and CdS substrates," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 7, pp. 3160–3165, 2014.
- [87] Aarón Gómez, Horacio Martínez, Manuela Calixto-Rodríguez, David Avellaneda, Pedro Guillermo Reyes, and Osvaldo Flores, "A Study of the Structural, Optical and Electrical Properties of SnS Thin Films Modified by Plasma," *J. Mater. Sci. Eng. B*, vol. 3, no. 6, 2013.
- [88] P. P. Hankare, A. V. Jadhav, P. A. Chate, K. C. Rathod, P. A. Chavan, and S. A. Ingole, "Synthesis and characterization of tin sulphide thin films grown by chemical bath deposition technique," *J. Alloys Compd.*, vol. 463, no. 1–2, pp. 581–584, 2008.
- [89] M. A. A. MM.Wakkad, E. Kh. Shokr, H.A. Abd El Ghani, "Optical and electrical properties of Sn-Sb-Se chalcogenide thin films," *Eur. Phys. JournalApplied Phys.*, vol. 184, no. 3, pp. 177–184, 2008.

- [90] T. H. Patel, "Effect of temperature on structural and optical properties of chemically deposited tin sulfide thin films suitable for photovoltaic structures," *Adv. Mater. Res.*, vol. 665, pp. 93–100, 2013.
- [91] Maxim Guc, Jacob Andrade-Arvizu, Ibbi Y. Ahmet, Florian Oliva, Marcel Placidi, Xavier Alcobé, Edgardo Saucedo, Alejandro Pérez-Rodríguez, Andrew L. Johnson, Victor Izquierdo-Roca "Structural and vibrational properties of  $\alpha$ - and  $\pi$ -SnS polymorphs for photovoltaic applications," *Acta Mater.*, vol. 183, pp. 1–10, 2020.
- [92] Giampaolo Barone, Tom G. Hibbert, Mary F. Mahon, Kieran C. Molloy, Louise S. Price, Ivan P. Parkin, Amanda M.E. Hardy, Mark N. Field, "Deposition of tin sulfide thin films from tin(IV) thiolate precursors," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 2, pp. 464–468, 2001.
- [93] ] A.J. Smith, P.E. Meek, W.Y. Liang, Raman scattering studies of SnS<sub>2</sub> and SnSe<sub>2</sub>, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 10 (1977) 1321-1333.
- [94] M. Patel, I. Mukhopadhyay, and A. Ray, "Annealing influence over structural and optical properties of sprayed SnS thin films," *Opt. Mater. (Amst).*, vol. 35, no. 9, pp. 1693–1699, 2013.
- [95] F. Aousgi, W. Dimassi, B. Bessais, and M. Kanzari, "Effect of substrate temperature on the structural, morphological, and optical properties of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 350, pp. 19–24, 2015.
- [96] M. Ben Rabeh, N. Khedmi, and M. Kanzari, "Prospect for S<sub>nm</sub>Sb<sub>2n</sub>S<sub>3n+m</sub> (n = 1, m = 1, 2, 3) sulfosalt compounds," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 26, no. 4, pp. 2002–2009, 2015.