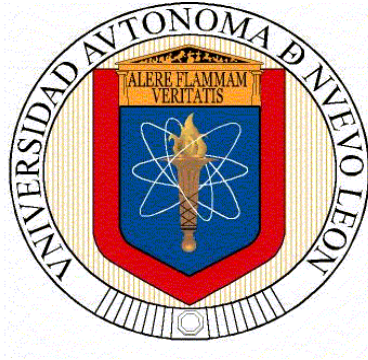


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SnS/CuI
PARA APLICACIÓN COMO CELDA SOLAR”**

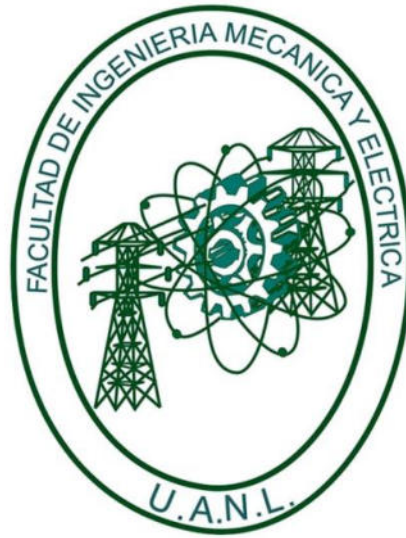
**PRESENTADA POR
ING. MILDRED VALERIA GIJÓN VÁZQUEZ**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NL

Junio, 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SnS/CuI PARA
APLICACIÓN COMO CELDA SOLAR”**

PRESENTADA POR:

ING. MILDRED VALERIA GIJÓN VÁZQUEZ

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NL

Junio, 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis "Síntesis y caracterización de SnS/CuI para aplicación como celda solar", realizada por la estudiante Mildred Valeria Gijón Vázquez, con número de matrícula 2129700, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

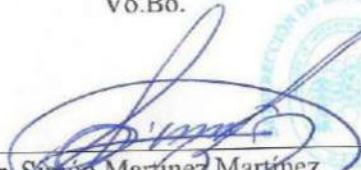
Dr. David Avellaneda Avellaneda
Director

Dr. Sadasivan Shaji
Revisor

Dr. Rene Fabián Cienfuegos Pelaes
Revisor

Dra. María del Rosario Herrera Rivera
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 557546

Acta Núm. 4399

Ciudad Universitaria, a 31 de julio de 2024.

Dedicatoria

A Dios por nunca dejarme.

A mi esposo Mauricio por su amor y apoyo día a día.

A mis padres, Marino y Beatriz
por siempre creer en mi y apoyarme en todos mis sueños.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Dios, por ser mi guía y mi fortaleza diaria. Gracias por brindarme la perseverancia y el apoyo necesario para alcanzar mis sueños.

Agradezco también a la FIME-UANL, por proporcionarme el ambiente académico y los recursos necesarios para mi formación. Mi gratitud se extiende al CONAHCYT por el invaluable apoyo otorgado a través de la beca de maestría, la cual ha sido fundamental en mi desarrollo académico.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi asesor, el Dr. David Avellaneda, por su constante apoyo, por ser no solo un mentor excepcional, sino también un amigo. Gracias por su paciencia, por compartir su vasto conocimiento y por guiarme con sabiduría en este camino.

Asimismo, deseo agradecer a la Dra. María del Rosario Herrera, al Dr. Sadasivan Shaji, y al Dr. René Cienfuegos por sus valiosas aportaciones y revisiones a mi tesis. Su experiencia y consejos han sido esenciales para la realización de este trabajo.

A mis queridas amigas Zahory, Abril y Katia, les agradezco de todo corazón por ser parte de esta trayectoria. Gracias por motivarme a seguir adelante en cada etapa de este camino.

A mis compañeros de laboratorio, Albert Paul y Jithin, les agradezco por su apoyo y por siempre estar dispuestos a explicarme todo lo necesario. Su ayuda ha sido clave en mi aprendizaje y en el desarrollo de mi investigación.

A mis padres, Marino y Beatriz, les agradezco profundamente por motivarme a seguir preparándome, por nunca dejarme y por siempre creer en todos mis sueños. Su amor y apoyo han sido el pilar fundamental en mi vida.

Y a mi esposo, Mauricio González, gracias por apoyarme incondicionalmente, por estar a mi lado en todo momento, por creer en mí y por motivarme día a día. Tu amor y apoyo han sido esenciales para que yo pudiera llegar hasta aquí.

CONTENIDO

Contenido de figuras	iv
Contenido de tablas	vii
Resumen	viii
Abstract	ix
Capítulo 1 Introducción: Semiconductores, celdas solares de película delgada y propiedades de las películas delgadas de SnS, CuI.....	1
1.1 Fundamentos de la fotovoltaica.....	4
1.1.1 Semiconductores	4
1.1.2 Tipos de semiconductores	5
1.1.2.1 Semiconductor intrínseco.....	5
1.1.2.2 Semiconductor extrínseco	6
1.1.2.2.1 Semiconductores tipo p	7
1.1.2.2.2 Semiconductores tipo n	8
1.1.3 Unión de semiconductores	9
1.1.3.1 Unión p-n.....	9
1.1.3.2 Heterounión.....	10
1.1.3.3 Homounión	11
1.1.4 Principios de operación de las celdas solares	11
1.1.4.1 Efecto fotovoltaico	11
1.1.4.2 Parámetros fotovoltaicos.....	13
1.1.4.2.1 Modelo general de una celda solar	13
1.1.4.2.2 Punto máximo de potencia.....	15
1.1.4.2.3 Eficiencia de conversión	15
1.1.4.3 Tecnologías fotovoltaicas	16

1.2 SnS/CuI: Exploración de propiedades y técnicas de síntesis	18
1.2.1 Sulfuro de estaño	18
1.2.1.1 Estructura cristalina.....	18
1.2.1.2 Propiedades ópticas	19
1.2.1.3 Propiedades eléctricas	19
1.2.1.4 Métodos de preparación.....	19
1.2.2 Ioduro de cobre	23
1.2.2.1 Estructura cristalina.....	23
1.2.2.2 Propiedades ópticas	23
1.2.2.3 Propiedades eléctricas	24
1.2.2.4 Métodos de preparación.....	24
1.3 Justificación.....	27
1.4 Hipótesis	27
1.5 Objetivos.....	27
1.5.1 Objetivo general.....	27
1.5.2 Objetivos específicos.....	28
Capítulo 2 . SnS/CuI: Síntesis y caracterización de películas delgadas con aplicación como celda solar	29
2.1 Síntesis de películas delgadas.....	29
2.1.1 Depósito por baño químico	30
2.1.2 Evaporación térmica	32
2.1.3 Iodización por vapor.....	33
2.1.4 Iodización por microondas.....	34
2.1.5 Tratamiento térmico	35
2.2 Caracterización de películas delgadas	35
2.2.1 Difracción por rayos X	35

2.2.2 Microscopía Raman.....	36
2.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.....	36
2.2.5 Microscopia electrónica de barrido	37
2.2.6 UV-Vis-NIR	38
2.2.7 Fotorrespuesta.....	39
2.3 Incorporación de películas delgadas en celdas solares: TCO/CdS/SnS/CuI/Ag.	40
2.4 Caracterización de celda mediante curvas J-V	40
Capítulo 3 . Resultados y discusiones: Películas delgadas de SnS/CuI y celdas solares	42
3.1 Caracterización de películas delgadas de SnS/CuI.....	42
3.1.1 Caracterización estructural	42
3.1.1.1 Análisis por DRX	42
3.1.1.2 Análisis de espectroscopia Raman.....	45
3.1.2 Caracterización Morfológica	47
3.1.2 .1 Análisis morfológico por MEB	48
3.1.3 Caracterización química elemental.....	51
3.1.3.1 Análisis por EDX	51
3.1.3.2 Análisis elemental y estado químico por XPS	55
3.1.6 Propiedades Ópticas	64
3.1.6.1 Espectroscopia UV-Vis- NIR.....	64
3.1.7 Propiedades eléctricas	66
3.1.7.1 Fotorrespuesta.....	66
3.2 Caracterización de celda mediante curvas J-V	67
Capítulo 4 . Conclusiones	70
Referencias	72

Contenido de figuras

Figura 1.1. Clasificación de los materiales en función de su conductividad eléctrica y de su brecha de energía [5].	5
Figura 1.2. Semiconductor intrínseco. Configuración de electrones y huecos en un átomo de silicio [7].	6
Figura 1.3. Proceso de dopado en un semiconductor tipo p [9].	8
Figura 1.4. Proceso de dopado en un semiconductor tipo n [9].	9
Figura 1.5. Unión p-n en equilibrio [10].	10
Figura 1.6. Efecto fotovoltaico [14].	12
Figura 1.7. Circuito equivalente de una celda solar con resistencia en serie y en paralelo. .	14
Figura 1.8. Gráfico de eficiencias de conversión verificadas del Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL, EE. UU.) que muestra las mejores celdas de investigación en una variedad de tecnologías solares.....	17
Figura 1.9. Diagrama esquemático de la estructura de doble capa del SnS [17].	18
Figura 1.10. Diagrama esquemático de la estructura de CuI [29].	23
Figura 1.11. Métodos de preparación de CuI [28].	25
Figura 2.1. Diagrama de proceso de formación de película delgada de SnS/CuI.	29
Figura 2.2. Esquema de la técnica de depósito por baño químico.	30
Figura 2.3. Procedimiento de depósito por baño químico para obtener películas delgadas de SnS.	31
Figura 2.4. Esquema de la técnica de evaporación térmica.	32
Figura 2.5. Esquema de la técnica de iodización.	34
Figura 2.6. Tratamiento térmico de películas delgadas de SnS/CuI.	35
Figura 2.7. Diagrama de procedimiento de incorporación de película delgada a celda solar.	40
Figura 2.8. Equipo picoamperímetro/fuente de voltaje (Keithley, modelo 6487).	41
Figura 2.9. Simulador solar (Marca Oriel).	41
Figura 3.1. Difractograma de muestras SnS/Cu iodizadas mediante vapor con variaciones de Cu (75 y 100 nm). Se incluyen las cartas de las fases de SnS y CuI, para su fácil identificación.	43

Figura 3.2. Difractograma de muestras SnS/Cu iodizadas mediante horno de microondas con variaciones de Cu (75 y 100 nm). Se incluyen las cartas de las fases de SnS y CuI, para su identificación.	45
Figura 3.3. Espectroscopia Raman de muestras SnS/Cu iodizada mediante vapor con variaciones de Cu (75 y 100 nm).	46
Figura 3.4. Espectroscopia Raman de muestras SnS/Cu iodizada mediante horno de microondas con variaciones de Cu (75 y 100 nm).	47
Figura 3.5. Micrografías de película delgada de SnS.	48
Figura 3.6. Micrografías de película delgada de CuI.	49
Figura 3.7. Micrografías de película delgada de SnS/Cu.	49
Figura 3.8. Micrografías de muestra SnS/CuI con variación de Cu (75 y 100 nm) iodizadas mediante vapor.	50
Figura 3.9. Micrografías de muestra SnS/CuI con variación de Cu (75 y 100 nm) iodizadas utilizando un horno de microondas.	51
Figura 3.10. Imágenes de microscopía electrónica de barrido y espectro de EDX, de las películas de SnS/CuI con variaciones de 75 y 100 nm de Cu, iodizadas mediante vapor.	52
Figura 3.11. Mapeo elemental por EDX de S, Sn, I y Cu, con una variación de Cu de 75 nm, iodizadas mediante vapor.	53
Figura 3.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido y espectro de EDX, de las películas de SnS/CuI con variaciones de 75 y 100 nm de Cu, iodizadas mediante horno de microondas.	54
Figura 3.13. Mapeo elemental por EDX de S, Sn, I y Cu, con una variación de Cu de 75 nm, iodizadas mediante horno de microondas.	54
Figura 3.14. Espectro survey de la película delgada de SnS/CuI, con variación de 75 nm de Cu, iodizada mediante vapor.	55
Figura 3.15. Espectro survey de la película delgada de SnS/CuI, con variación de 100 nm de Cu, iodizada mediante vapor.	56
Figura 3.16. Espectros de alta resolución de a) Sn 3d, b) S 2p, c) Cu 2p, d) I 3d, de la película delgada de SnS/CuI con variación 75 nm de Cu, iodizadas mediante vapor.	57
Figura 3.17. Espectros de alta resolución de a) Sn 3d, b) S 2p, c) Cu 2p, d) I 3d, de la película delgada de SnS/CuI con variación 100 nm de Cu, iodizadas mediante vapor.	58

Figura 3.18. El perfil de profundidad de la película delgada SnS/CuI con variación de 100 nm de Cu iodizada mediante vapor, mostrando la presencia de los elementos en todo el espesor de la película.	59
Figura 3.19. Espectro survey de la película delgada de SnS/CuI, con variación de 75 nm de Cu, iodizada mediante horno de microondas.	60
Figura 3.20. Espectro survey de la película delgada de SnS/CuI, con variación de 100 nm de Cu, iodizada mediante horno de microondas.	60
Figura 3.21. Espectros de alta resolución de a) Sn 3d, b) S 2p, c) Cu 2p, d) I 3d, de la película delgada de SnS/CuI con variación 75 nm de Cu, iodizadas mediante horno de microondas.	61
Figura 3.22. Espectros de alta resolución de a) Sn 3d, b) S 2p, c) Cu 2p, d) I 3d, de la película delgada de SnS/CuI con variación 100 nm de Cu, iodizadas mediante horno de microondas.	62
Figura 3.23. El perfil de profundidad de la película delgada SnS/CuI con variación de 100 nm de Cu iodizada mediante horno de microondas, mostrando la presencia de los elementos en todo el espesor de la película.	63
Figura 3.24. a) Transmitancia, b) reflectancia y c) brecha de energía de muestras SnS/CuI con variaciones de Cu (75 y 100 nm), iodizadas mediante vapor.	64
Figura 3.25. a) Transmitancia, b) reflectancia y c) brecha de energía de muestras SnS/CuI con variaciones de Cu (75 y 100 nm), iodizadas mediante horno de microondas.	65
Figura 3.26. Fotorrespuesta de muestra SnS/Cu con variación de Cu (75 y 100 nm), iodizadas mediante vapor.	66
Figura 3.27. Fotorrespuesta de muestra SnS/Cu con variación de Cu (75 y 100 nm), iodizadas mediante horno de microondas.	67
Figura 3.28. Curvas de densidad de corriente frente a voltaje de FTO/CdS/SnS/CuI/Ag, con variación de 100 nm de Cu y iodizada mediante vapor.	68
Figura 3.29. Curvas de densidad de corriente frente a voltaje de FTO/CdS/SnS/CuI/Ag con variación de 100 nm de Cu y iodizada mediante horno de microondas	69

Contenido de tablas

Tabla 1.1. Rutas físicas y químicas utilizadas en el depósito de películas delgadas de SnS.	20
Tabla 3.1. Composición elemental EDX de muestras de SnS/CuI, con variaciones de 75 y 100 nm de Cu iodizadas mediante vapor.	51
Tabla 3.2. Composición elemental EDX de muestras de SnS/CuI, con variaciones de 75 y 100 nm de Cu iodizadas mediante horno microondas.	53

Resumen

Este estudio se centró en la elaboración y análisis de películas delgadas de SnS/CuI. Como primera etapa, se prepararon películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) por la técnica de baño químico, se depositaron capas de Cu con variación en el espesor mediante evaporación térmica. Se llevaron a cabo procesos de iodización, empleando tanto calentamiento convencional como microondas, con ajustes en los tiempos de calentamiento y la cantidad de yodo, con el objetivo de incorporar este elemento en las películas de SnS/Cu.

La caracterización de las películas delgadas se realizó mediante diversas técnicas, incluyendo Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopía electrónica de barrido (MEB), Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), Espectroscopia UV-Vis-NIR y fotorrespuesta. Estos análisis permitieron evaluar la estructura cristalina, morfología, composición, así como las propiedades ópticas y eléctricas de las películas resultantes.

Con el objetivo de aplicar estas películas en celdas solares, se fabricaron celdas utilizando vidrio conductor (TCO por sus siglas en inglés, Transparent Conductive Oxide). Para este propósito, se diseñaron celdas del tipo TCO/CdS/SnS/CuI/C/Ag. Posteriormente, se llevaron a cabo medidas de curvas I-V (corriente-voltaje) con el fin de caracterizar y evaluar el rendimiento de estas celdas solares. Este enfoque integral proporciona una comprensión completa de las propiedades de las películas delgadas de SnS/CuI, ofreciendo información valiosa para el avance de tecnologías fotovoltaicas eficientes y sostenibles. Los resultados obtenidos contribuyen significativamente al conocimiento fundamental de estos materiales, destacando su potencial aplicativo en el campo de la energía solar.

Abstract

This study focused on the fabrication and analysis of thin films of SnS/CuI. In the first stage, thin films of SnS were prepared using the chemical bath deposition technique, and Cu layers with varying thickness were deposited through thermal evaporation. Iodization processes were carried out, employing both conventional heating and microwave irradiation, with adjustments in heating times and the amount of iodine, aiming to incorporate this element into SnS: Cu films.

The characterization of thin films was conducted using various techniques, including X-ray Diffraction (XRD), Raman Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), UV-Vis-NIR Spectroscopy and photoresponse measurements. These analyses allowed for the evaluation of crystalline structure, morphology, composition, as well as optical and electrical properties of the resulting films.

In order to apply these films in solar cells, cells were fabricated using transparent conductive oxide (TCO) glass. For this purpose, cells of the TCO/CdS/SnS/CuI/C/Ag type were designed. Subsequently, current-voltage (I-V) curve measurements were conducted to characterize and evaluate the performance of these solar cells. This comprehensive approach provides a thorough understanding of the properties of SnS/CuI thin films, offering valuable information for the advancement of efficient and sustainable photovoltaic technologies. The results obtained significantly contribute to the fundamental knowledge of these materials, highlighting their potential applications in the field of solar energy.

Capítulo 1 Introducción: Semiconductores, celdas solares de película delgada y propiedades de las películas delgadas de SnS, CuI

Históricamente, tanto la obtención de la energía eléctrica, así como su consumo, han sido uno de los factores clave que ha permitido para que el desarrollo de la civilización humana. Esto debido a que el consumo de energía está directamente asociado con el crecimiento de la población mundial y la sociedad moderna, como la calidad y esperanza de vida, la media de años de escolarización, el acceso al agua, electrificación, etc.

La producción mundial de energía en la actualidad se consigue en su gran mayoría (<80%) a través de combustibles fósiles; sin embargo, el uso de estos ha suscitado preocupación debido a su disponibilidad limitada y a los problemas medioambientales al emitir gases contaminantes y de efecto invernadero, tales como CO₂, SO₂, NO₂, CO, etc. La demanda total de energía en el mundo está aumentando gradualmente, con un incremento previsto del 48% en 2040 con respecto a 2012. La necesidad de aumentar la producción de energía para satisfacer las necesidades básicas sin producir gases nocivos se ha convertido en uno de los mayores retos a los que se enfrenta nuestra civilización. Para tener un escenario de crecimiento constante de la población con un equilibrio entre la buena calidad de vida, las necesidades de producción y distribución proporcional de la energía, y un clima no amenazado, el uso de fuentes de energía limpias y renovables es fundamental.

El consumo de energías renovables está en crecimiento más que el de otras fuentes de energía, con un aumento medio anual del 2.6%. Existen numerosas fuentes de energía renovable, como la eólica, la hidráulica, la bioenergía y la energía solar [1], [2]. La tecnología solar fotovoltaica (FV) se ha popularizado en las últimas dos décadas, y se están llevando a cabo más investigaciones para mejorar la eficiencia en la capacidad de captación de radiación solar, así como su conversión en energía eléctrica. El uso de esta tecnología para la producción de electricidad ha demostrado ser una excelente solución, con las celdas solares basadas en la tecnología de silicio (Si) que actualmente domina el 90% del mercado FV mundial, con una eficiencia récord (a escala de laboratorio) del 26.7% para las celdas solares de silicio monocristalino. Sin embargo, el elevado consumo de material de la tecnología de

Si (monocristalina y policristalina), además del procesamiento que debe tenerse para llegar a obtener silicio de grado cristalino, exige la búsqueda de nuevos materiales basados en tecnologías distintas, que permitan obtener alternativas prometedoras. En particular, la tecnología de película delgada puede utilizarse para obtener eficiencias comparables con las de silicio, sin embargo, la cantidad de material empleado es mucho menor, lo cual resulta en una gran ventaja respecto al ahorro de material. La continua investigación sobre celdas solares de película delgada ha mostrado avances notables en los últimos años, con celdas solares basadas en materiales de composición binaria como el telurio de cadmio (CdTe) y compuestos ternarios como el diselenuro de cobre, indio y galio (CIGS) que actualmente ya se encuentran disponibles en el mercado fotovoltaico. Estos materiales muestran un buen rendimiento en la presencia de luz difusa, así como buena absorción óptica en la región ultravioleta (UV) e infra roja (IR) del espectro solar, dando lugar a dispositivos con eficiencias récord (a escala de laboratorio) superiores al 22-23% basadas en los materiales absorbentes de CdTe y CIGS. Sin embargo, la limitación de esta tecnología radica en los conocidos problemas de toxicidad relacionados con el Cd, la escasez del In y el elevado costo del Ga [3]. Debido a estas limitaciones, se requiere explorar la búsqueda de nuevos materiales absorbentes, que cumplan las tres condiciones básicas: que sean abundantes en la corteza terrestre, que no presenten toxicidad y finalmente, que puedan ser depositados mediante técnicas sencillas y de bajo costo. En este contexto, se presenta en este trabajo de tesis, la investigación de dos compuestos binarios que cumplen con las características requeridas: el SnS y el ioduro de cobre (CuI).

Estructura de la tesis

La estructura del proyecto de tesis aquí presentado está compuesta por cinco capítulos, cada uno abordando el siguiente contenido:

Capítulo 1: En este primer capítulo, se exploran los conceptos esenciales para establecer el fundamento de la investigación. Se aborda la importancia crucial de los semiconductores en la tecnología fotovoltaica y su conexión con el principio de funcionamiento de las celdas solares. También se expone la razón que impulsa este proyecto, formulando una hipótesis que guiará el camino, el objetivo general y los objetivos específicos que se persiguen con

esta investigación. Se abordarán las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de los materiales clave de la investigación: SnS y CuI. También se examinarán con detalle las técnicas de síntesis utilizadas para la preparación de estos materiales, proporcionando una comprensión de su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Capítulo 2: Muestra una descripción del proceso de síntesis de películas delgadas de SnS/CuI, abordando las variables controladas y las condiciones experimentales. Posteriormente, se examinará la caracterización de estas películas delgadas, detallando los métodos y equipos utilizados. Asimismo, se explorará la integración de estas películas delgadas en celdas solares, acompañada de la correspondiente caracterización.

Capítulo 3: Se exponen los resultados obtenidos a partir de la caracterización de las películas delgadas y de su incorporación en celdas solares, se lleva a cabo un análisis e interpretación de los resultados. Además, se establecen conexiones con la literatura existente para contextualizar de manera efectiva los resultados.

Capítulo 4: En el último capítulo, se resumirán los resultados destacados de la investigación. Se enfatizarán los logros alcanzados, se discutirán las limitaciones identificadas y se ofrecerán recomendaciones para futuras investigaciones. Este capítulo cerrará el proyecto de tesis, proporcionando una visión general y reflexiva de la investigación realizada.

1.1 Fundamentos de la fotovoltaica

En esta sección, se explora el ámbito de los semiconductores, destacando su papel crucial en la tecnología fotovoltaica. Se analiza la motivación detrás del proyecto, se plantea una hipótesis y se delimitan los objetivos tanto el general como los específicos que guiarán la investigación en el campo de los semiconductores y la tecnología fotovoltaica.

1.1.1 Semiconductores

Existen tres clases de materiales de estado sólido: aislantes, semiconductores y conductores. Esta distinción se hace con relación a la conductividad eléctrica de estos materiales, donde los aislantes tienen la conductividad más baja (del orden de $10^{-14} \Omega \text{ m}$) y los conductores la más alta ($10^6\text{-}10^7 \Omega \text{ m}$). Los materiales semiconductores se fabrican a partir de materiales específicos que ofrecen las propiedades físicas, ópticas y eléctricas deseadas. Su conductividad se ve afectada por varios factores, principalmente por la temperatura, la incidencia de la luz, la aplicación de un campo magnético y las impurezas. Esta versatilidad hace que los semiconductores sean muy importantes en aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas [4]. Adicionalmente, también se distinguen estos materiales respecto a la brecha de energía que poseen, siendo muy baja o nula en los metales (menor a 0.5 eV), muy alta ($>3 \text{ eV}$) para los aislantes, y con valores intermedios para los semiconductores. En la fig. 1.1 se muestra la clasificación de los materiales en función a su conductividad y su brecha de energía.

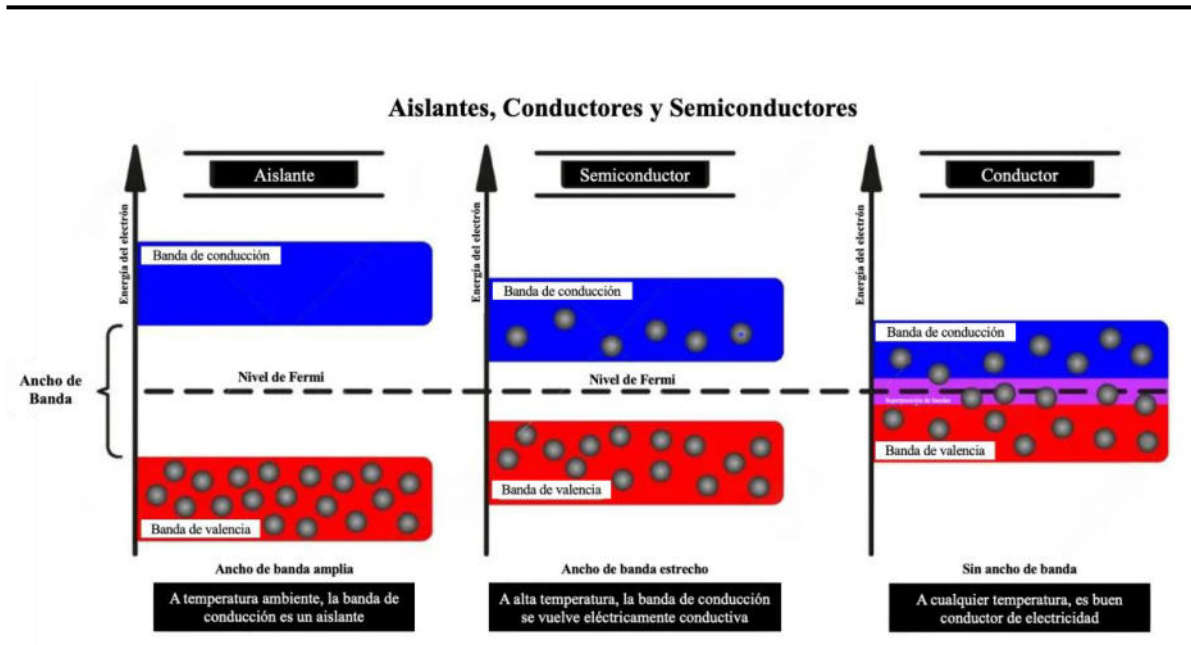


Figura 1.1. Clasificación de los materiales en función de su conductividad eléctrica y de su brecha de energía [5].

1.1.2 Tipos de semiconductores

Gracias a la capacidad de modificar su conductividad eléctrica mediante la temperatura, o a través de dopantes, los semiconductores juegan un papel muy importante dentro de la electrónica moderna. Podemos encontrar semiconductores de distintos tipos, desde elementales como Silicio y Germanio, compuestos binarios (CdTe, CdS, etc.), hasta compuestos ternarios y cuaternarios. A continuación, se presentan las características de los semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

1.1.2.1 Semiconductor intrínseco

Los semiconductores intrínsecos, también llamados semiconductores puros o no dopados, son cristales semiconductores perfectos, libres de defectos e impurezas de otros elementos. Esto significa que prácticamente no contienen impurezas eléctricamente activas, y la concentración de portadores de carga libres en ellos está determinada únicamente por la temperatura y la energía inherente a este semiconductor de electrones de valencia, es decir, por el valor de la banda prohibida (E_g) [6]. Es importante señalar que este tipo de

semiconductores sólo son teóricos y se emplean para definiciones, ya que no se puede tener un material libre de defectos en la práctica. En la figura 1.2 se muestra una representación de la red cristalina del Silicio mostrando sus enlaces covalentes, y ejemplificando la ruptura de enlaces debido al efecto térmico o bien a la absorción de luz. Se puede ver que siempre hay el mismo número de electrones y huecos libres en el material, ya que por cada enlace roto, se crea un par electrón-hueco.

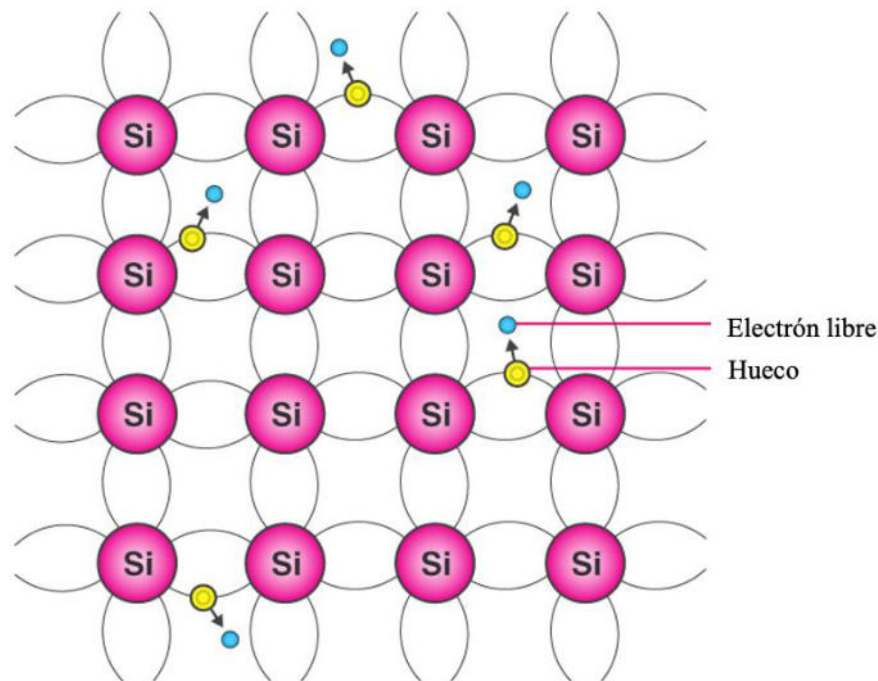


Figura 1.2. Semiconductor intrínseco. Configuración de electrones y huecos en el silicio [7].

1.1.2.2 Semiconductor extrínseco

Un semiconductor extrínseco se define como aquel en el cual se han introducido de manera deliberada cantidades controladas de átomos dopantes o impurezas específicas, lo que resulta en una modificación de las concentraciones de electrones y huecos en equilibrio térmico con respecto a la concentración intrínseca de portadores [8]. Uno de los rasgos más distintivos de los semiconductores extrínsecos radica en su alta sensibilidad a las mínimas cantidades de impurezas. La inclusión de sustancias ajenas, incluso en proporciones tan bajas como un

átomo por millón (o incluso por billón de átomos del propio semiconductor), puede producir alteraciones significativas en sus propiedades, principalmente en la conductividad eléctrica. Este proceso de dopaje es responsable de la creación de concentraciones de portadores de carga libres, determinando así las propiedades fundamentales del semiconductor, como la concentración y el tipo de portadores de carga [6].

1.1.2.2.1 Semiconductores tipo p

Este tipo de semiconductores se obtienen cuando, por ejemplo, se introduce un átomo trivalente, como el aluminio (Al), el galio (Ga) o el indio (In), como impureza en el semiconductor de silicio. Estos átomos de impureza se integran al sistema de enlace covalente, sin embargo, al tener solamente tres electrones de valencia, comparado con los 4 del silicio, se genera un hueco o vacante en el enlace donde normalmente se requeriría un electrón adicional. A través de la generación de pares electrón-hueco en la red cristalina, este hueco se llenará con rapidez, desplazándose efectivamente a otra ubicación en la red. Debido a que cada átomo de impureza ha aceptado un electrón adicional en su banda de valencia, se les denomina impurezas aceptoras, las cuales se convierten en iones negativos fijos. En estos materiales, los portadores de carga mayoritarios son los huecos y los minoritarios los electrones; la conductividad eléctrica está dominada por los huecos que son la mayoría. El efecto resultante del proceso de dopaje se ilustra en la figura 1.3.

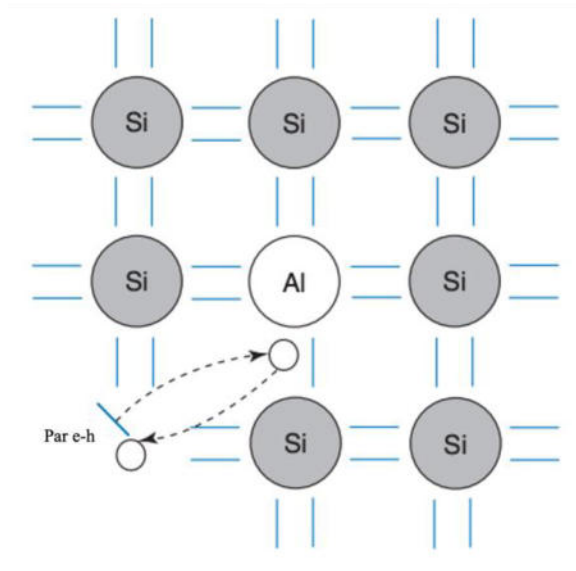


Figura 1.3. Proceso de dopado en un semiconductor tipo p [9].

1.1.2.2 Semiconductores tipo n

Para la producción de estos semiconductores, se emplean impurezas que tengan un electrón adicional al que van a sustituir en la red cristalina. Si consideramos al silicio nuevamente, entonces usamos impurezas pentavalentes, siendo las más comúnmente utilizadas el arsénico (As), el fósforo (P) y el antimonio (Sb). Al agregar átomos de estos elementos al silicio, se produce un proceso de enlace en el cual cada átomo de impureza se une al sistema de enlace covalente del silicio. Sin embargo, debido a que cada átomo de impureza posee cinco electrones de valencia, uno de ellos no puede encontrar un lugar en el enlace covalente. Estos electrones "extra" tienden a alejarse de sus átomos de origen y se convierten en electrones libres adicionales en la red del material. Debido a que estas impurezas donan un electrón libre adicional al material, también se las conoce como impurezas donantes.

Como consecuencia de la pérdida de uno de sus electrones de valencia, cada átomo donante se transforma en un ion positivo que se encuentra encapsulado dentro de la red cristalina. Es importante destacar que los electrones libres introducidos por este proceso no generan un hueco correspondiente en el material, aunque los pares electrón-hueco generados

térmicamente (portadores de carga intrínsecos) continúan formándose en el silicio. El efecto del proceso de dopaje se ilustra en la figura 1.4.

Por tanto, el dopaje con impurezas pentavalentes permite modificar las propiedades eléctricas del silicio, al introducir electrones libres adicionales que influyen en la conductividad del material. En este caso, los portadores de carga mayoritarios son los electrones, y los minoritarios los huecos; la conductividad eléctrica está dominada por los electrones. Esta técnica de dopaje es esencial en la fabricación de dispositivos semiconductores y contribuye al desarrollo de tecnologías electrónicas más avanzadas y eficientes [9].

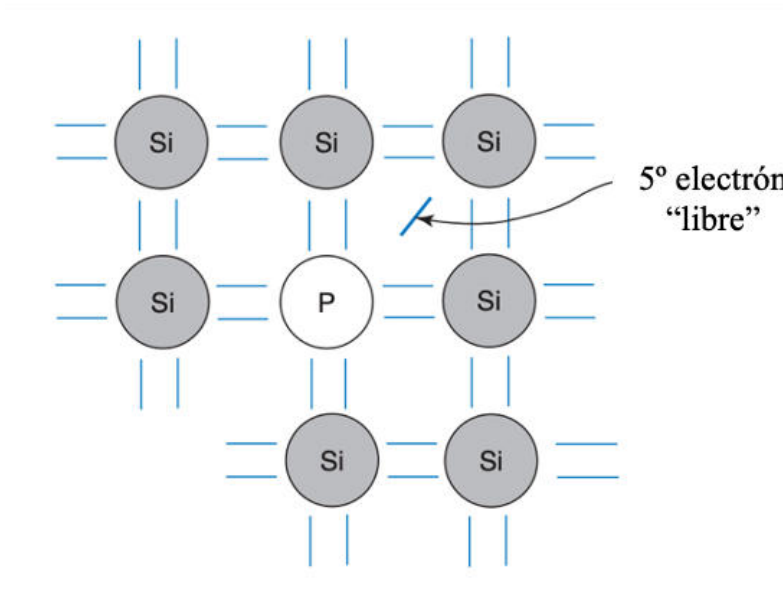


Figura 1.4. Proceso de dopado en un semiconductor tipo n [9].

1.1.3 Unión de semiconductores

1.1.3.1 Unión p-n

Cuando se forma una unión entre un semiconductor de tipo p y otro de tipo n, el equilibrio térmico entre ambos semiconductores establece que el nivel de Fermi debe ser igual para todo el material (unión de ambos semiconductores). El efecto que se tiene en la zona donde

se unen el material tipo p y el tipo n, es que los huecos se desplazan del lado p al n a través de la unión y los electrones se desplazan en sentido contrario. Existen gradientes de concentración de electrones y huecos que dan lugar a la difusión. Además, cuando los electrones abandonan la región n, los átomos donantes ionizados positivamente se quedan atrás y, del mismo modo, los átomos aceptores ionizados negativamente permanecen en la región p.

Estos donantes y aceptores ionizados residen a ambos lados de la unión y no son móviles. La longitud de esta región aumenta a medida que continúa la difusión. El campo eléctrico resultante se dirige desde la carga positiva hacia la carga negativa. Se acumula de forma que se opone a la difusión de los portadores en ambas direcciones mediante la unión. Se alcanza una condición de equilibrio y en ese momento, se detiene el movimiento de cargas a través de la unión. La región ionizada a ambos lados de la unión de los semiconductores se denomina región de agotamiento o de carga espacial. La unión p-n con esta zona se muestra en la fig. 1.5 [10].

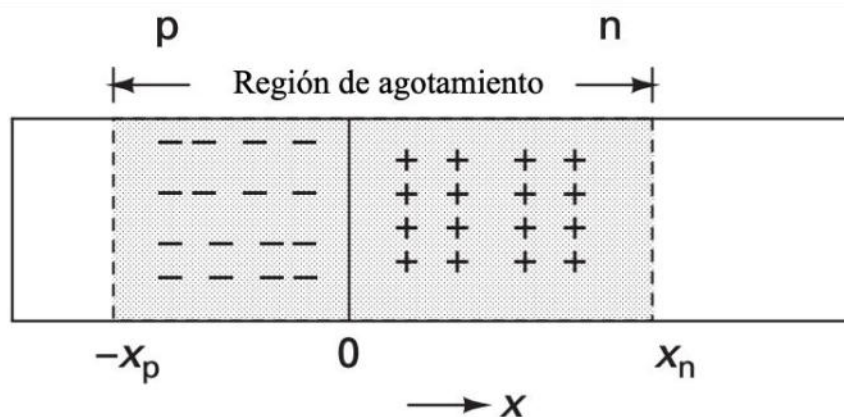


Figura 1.5. Unión p-n en equilibrio [10].

1.1.3.2 Heterounión

Se denomina heterouniones a la unión de dos o más semiconductores distintos dopados de manera diferente. En consecuencia, una configuración que consta de un semiconductor dopado tipo p y otro semiconductor distinto dopado tipo n, conduce a la sustitución de

electrones y huecos entre los materiales semiconductores dopados. El semiconductor dopado con n/p tendría un exceso de electrones/huecos, respectivamente. La transferencia se produce hasta el equilibrio por recombinación, lo que hace que la migración de electrones del tipo n entre en contacto con los huecos migratorios del tipo p. Un producto de este proceso son los iones cargados, que como consecuencia conducen a un campo eléctrico [11].

1.1.3.3 Homounión

Este tipo de unión se tiene cuando se dopa un mismo semiconductor para ser tipo n y tipo p, por ejemplo, la unión entre silicio tipo p y silicio tipo n. Los semiconductores de tipo p y n para las capas de absorción y ventana, respectivamente, se fabrican dopando mediante los distintos elementos, el mismo material semiconductor. En las celdas solares de homounión se basan en capas de materiales semiconductores iguales o similares con distintos niveles de dopaje, y los tipos p y n se crean en materiales iguales o similares, por lo que generalmente se produce una buena coincidencia de la red [12].

1.1.4 Principios de operación de las celdas solares

1.1.4.1 Efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico es un proceso físico en el que una celda solar o celda fotovoltaica convierte la radiación solar en electricidad. Cuando una celda fotovoltaica está expuesta a la radiación solar, la cantidad de luz absorbida (fotones) genera una separación de electrones y huecos en el material, contribuyendo los electrones a la corriente eléctrica, generando energía eléctrica, mientras que la luz solar restante puede reflejarse o pasar a través de ella. Los electrones de los átomos de la celda fotovoltaica reciben energía de los fotones absorbidos, con esta energía, estos electrones se mueven de sus posiciones normales (enlaces) en el material semiconductor, y quedan libres en el material, tanto electrones libres como huecos. Debido al campo eléctrico que se forma en la unión n-p, sobre estos electrones y huecos se ejercen fuerzas eléctricas que hacen que se muevan a los respectivos lados de la unión (huecos al lado p, electrones al lado n), creando un flujo de cargas, es decir, una corriente

eléctrica a través de un circuito eléctrico externo conectado a los terminales de la celda solar FV. El campo eléctrico incorporado, que es una característica eléctrica específica de las celdas FV, proporciona la diferencia de potencial de tensión que impulsa la corriente a través de una carga externa.

Para inducir el campo eléctrico integrado en una celda fotovoltaica, se ponen en contacto dos capas de diferentes materiales semiconductores. La primera capa, que es de tipo n, tiene muchos electrones y cuya conductividad está dominada por los electrones. La otra capa, de tipo p, tiene abundancia de huecos y su conductividad está dominada por ellos; el contacto de estas capas crea una unión p-n en su interfaz, creando así un campo eléctrico. De este modo, se crea un campo eléctrico en la superficie donde se unen las capas, denominada unión p-n. Este campo eléctrico se debe al flujo de electrones y huecos. Dicho campo eléctrico hace que los electrones se desplacen desde el semiconductor hacia la superficie negativa para transportar corriente. Al mismo tiempo, los huecos se mueven hacia la superficie positiva, donde esperan la llegada de electrones [13]. El diagrama esquemático de lo que sucede con las cargas generadas en la unión, se muestra en la figura 1.6.

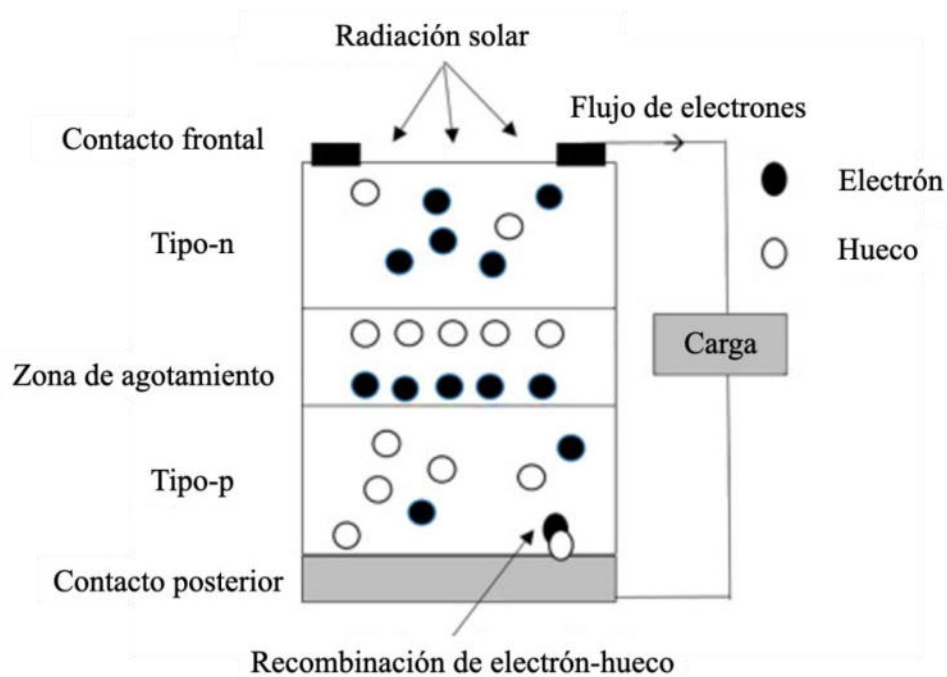


Figura 1.6. Efecto fotovoltaico [14].

El correcto funcionamiento de una celda solar está determinado por los siguientes pasos o etapas:

1. Absorción de fotones provenientes de la radiación solar. Al colocar la celda solar bajo radiación solar, parte de los fotones provenientes del espectro solar tendrán la energía suficiente y se absorberán principalmente en el material tipo-p (absorbedor).
2. Generación de portadores de carga libres. Los fotones que tengan energía mayor o igual a la brecha de energía del material absorbedor (tipo-p) se absorberán en dicho material, creando pares electrón-hueco, es decir, se romperán enlaces que dejarán portadores de carga libres (huecos y electrones) en el material tipo p.
3. Separación de portadores de carga. Una vez que se generaron los portadores de carga dentro del material absorbedor, se deben separar para evitar que se recombinen. Recordar que, debido a que la principal absorción se tiene en el material tipo-p, los huecos son los portadores de carga mayoritarios. Sin embargo, los portadores de carga minoritarios (electrones generados por la absorción de fotones), deben ser dirigidos al material tipo-n antes de que se recombinen. Este movimiento de carga se realiza por el campo eléctrico presente en la unión n-p.
4. Colección de cargas. Finalmente, una vez que los electrones y huecos están en sus respectivos materiales y pierden el riesgo de recombinarse, alcanzan los electrodos, tanto el frontal como el posterior, y se hacen circular a través del circuito externo, generando la corriente eléctrica y el voltaje de la celda solar.

1.1.4.2 Parámetros fotovoltaicos

1.1.4.2.1 Modelo general de una celda solar

La característica de una celda fotovoltaica bajo irradiación solar viene dada por la corriente de salida de la celda fotovoltaica (I) y la tensión de la celda fotovoltaica (V). Se han

desarrollado varios modelos para describir la característica J-V de las celdas solares, pero sólo dos modelos se utilizan en la práctica: el modelo de diodo simple y el modelo de doble diodo. El más común y que funciona bien para describir la celda, es el modelo de diodo simple. Para este, se utiliza un modelo de circuito equivalente simplificado de celda fotovoltaica, ya que es bastante sencillo de implementar y es compatible con el comportamiento eléctrico de la celda real. En la figura 1.7 se muestra el diagrama del circuito eléctrico equivalente de un solo diodo de la celda fotovoltaica, que consta de una fuente de fotocorriente que representa la generación de portadores de carga por la absorción de fotones, un diodo, una resistencia en paralelo (R_p) y una resistencia en serie (R_s).

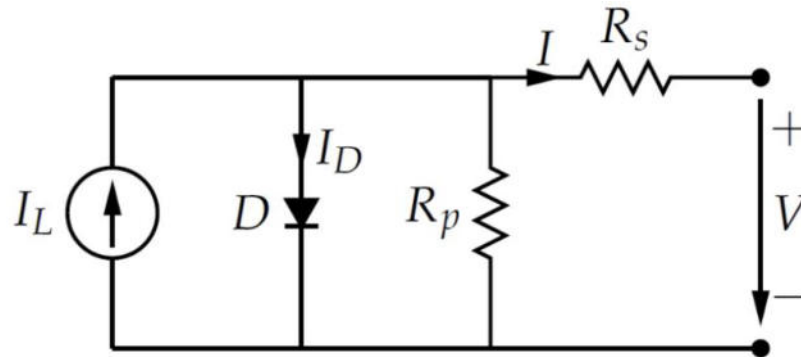


Figura 1.7. Circuito equivalente de una celda solar con resistencia en serie y en paralelo.

En referencia al circuito eléctrico de la figura 1.7, la ecuación básica que describe la curva característica J-V, así como las principales propiedades de las celdas, puede expresarse basándose en la Primera Ley de Kirchhoff (ley de Nodos) y escribirse como sigue:

$$I = I_L - I_d - I_p \quad (1)$$

Es decir, la corriente a la salida de la celda (I) es igual a la corriente fotogenerada en la celda (I_L), menos la corriente del diodo (I_d), menos la corriente que pasa por la resistencia paralelo (I_p). Aplicando la ley de mallas de Kirchhoff al circuito mostrado en la fig. 1.7, se llega a la siguiente ecuación que gobierna una celda solar real:

$$I = I_L - I_o \exp\left(\frac{q(V+R_s I)}{nk_B T} - 1\right) - \frac{V+R_s I}{R_p} \quad (2)$$

donde n es un factor de idealidad que generalmente tiene valores cercanos a 1, k_B es la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K), T es la temperatura (K) y V es el voltaje en las terminales de la celda.

1.1.4.2.2 Punto máximo de potencia

Una celda solar puede operar en un amplio rango de potenciales e intensidades de corriente. Esto puede lograrse variando la resistencia de la carga, en el circuito eléctrico, por una parte, y por la otra variando la impedancia de la celda desde el valor cero (valor de cortocircuito) a valores muy altos (circuito abierto). Dentro de estos intervalos, se puede determinar el punto de potencia máxima teórica P_{max} , es decir, el punto que maximiza el producto Corriente-Voltaje o lo que es lo mismo, la carga para la cual la celda puede entregar la máxima potencia eléctrica.

$$P_{max} = I_{max} \cdot V_{max} \quad (3)$$

donde: $P_{m\acute{a}x}$: potencia máxima, $I_{m\acute{a}x}$: corriente máxima y $V_{m\acute{a}x}$: voltaje máximo.

1.1.4.2.3 Eficiencia de conversión

La eficiencia de una celda solar es la relación entre la potencia eléctrica de salida de una celda solar y la potencia incidente de energía en forma de radiación (P_{inc}). Esto se manifiesta como el porcentaje de la energía solar que se convierte en energía eléctrica al estar expuesta al Sol.

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{inc}} \quad (4)$$

Por convención, la eficiencia en celdas solares se mide en las condiciones de prueba estándar (STC) a menos que se indique lo contrario. STC especifica una temperatura de 25 °C y una irradiancia de 1,000 W/m² con un espectro AM 1.5 (AM masa de aire). Estas condiciones corresponden a un día claro y despejado de cualquier nubosidad, con la radiación solar que incide sobre una superficie de 37° inclinado frente con el sol en un ángulo de 41.81° por encima del horizonte.

1.1.4.3 Tecnologías fotovoltaicas

En la última década, la energía fotovoltaica se ha convertido en uno de los principales contribuyentes a la transición energética en curso. Los avances relacionados con los materiales y los métodos de fabricación han desempeñado un papel importante en ese desarrollo.

Aún quedan numerosos retos por superar antes de que la fotovoltaica pueda proporcionar una energía más limpia y de bajo costo.

Las generaciones de diversas celdas fotovoltaicas cuentan esencialmente la historia de las etapas de su evolución pasada. Existen cuatro categorías principales que se describen como las generaciones de la tecnología fotovoltaica de las últimas décadas, desde la invención de las celdas solares:

1. Primera generación: Esta categoría incluye las tecnologías de celdas fotovoltaicas basadas en silicio monocristalino y policristalino y arseniuro de galio (GaAs).
2. Segunda generación: Esta generación incluye el desarrollo de la tecnología de celdas fotovoltaicas de primera generación, así como el desarrollo de la tecnología de celdas fotovoltaicas de película fina a partir de "silicio microcristalino ($\mu\text{c-Si}$) y silicio amorfo (a-Si), seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS) y telurio de cadmio/sulfuro de cadmio (CdTe/CdS)".
3. Tercera generación: Esta generación cuenta con tecnologías fotovoltaicas basadas en compuestos químicos más recientes. Además, también pertenecen a esta generación

las tecnologías que utilizan películas nanocrystalinas, puntos cuánticos, celdas solares sensibilizadas por colorantes, celdas solares basadas en polímeros orgánicos, etc.

4. Cuarta generación: Esta generación incluye la baja flexibilidad o el bajo costo de los polímeros de película fina junto con la durabilidad de nanoestructuras inorgánicas innovadoras como los óxidos y las nanopartículas metálicas o nanomateriales de base orgánica como el grafeno, los nanotubos de carbono y los derivados del grafeno [15].

La fig. 1.8 representa el gráfico de eficiencias de conversión verificadas del Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL, EE. UU.), mostrando las celdas de investigación más destacadas en una variedad de tecnologías solares.

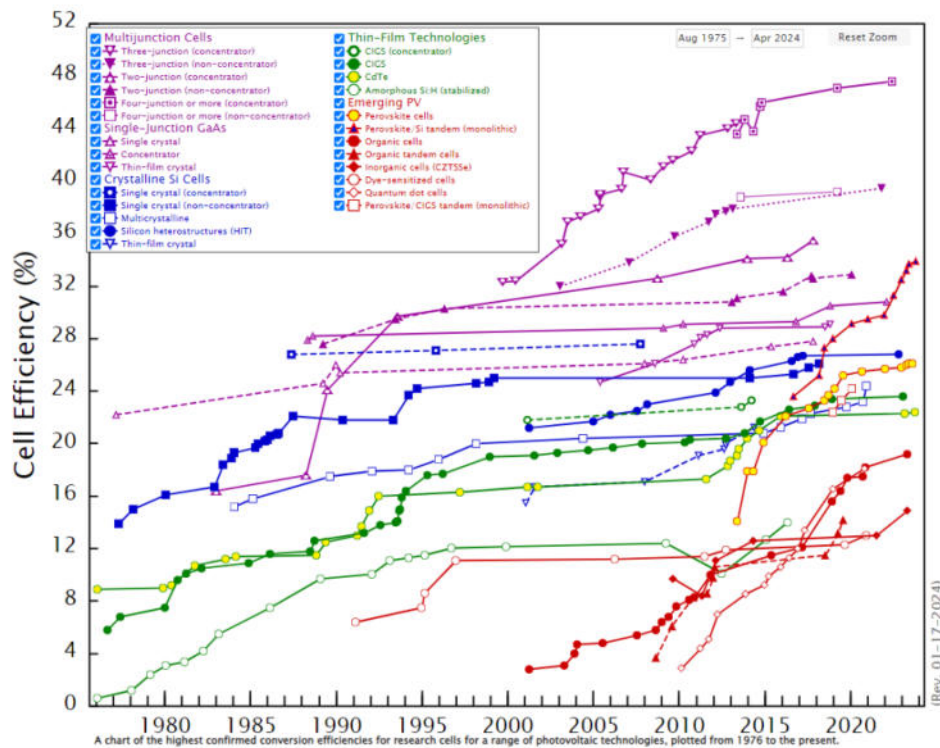


Figura 1.8. Gráfico de eficiencias de conversión verificadas del Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL, EE. UU.) que muestra las mejores celdas de investigación en una variedad de tecnologías solares.

1.2 SnS/CuI: Exploración de propiedades y técnicas de síntesis

En esta sección, examinamos las propiedades principales de las películas de SnS y CuI, tales como su estructura cristalina, propiedades ópticas y eléctricas. Se analiza también el método de depósito, y se destacan perspectivas relevantes de artículos científicos para enriquecer la comprensión de estos materiales.

1.2.1 Sulfuro de estaño

1.2.1.1 Estructura cristalina

El SnS es un semiconductor calcogenuro binario de metales del grupo principal que presenta una estructura cristalina ortorrómbica en capas y que se encuentra de forma natural en el mineral Herzenbergita, el cuál es estructuralmente análogo al sulfuro de germanio (GeS) a temperatura ambiente. También se conoce un polimorfo ortorrómbico distorsionado de tipo NaCl con parámetros de red de $a = 4.32$, $b = 11.20$ y $c = 3.98$ Å.

Las capas de SnS están unidas por fuerzas débiles de Van der Waals, que proporcionan una superficie químicamente inerte, sin enlaces colgantes ni densidad de estados en la superficie, sin fijación del nivel de Fermi en la superficie del semiconductor [16].

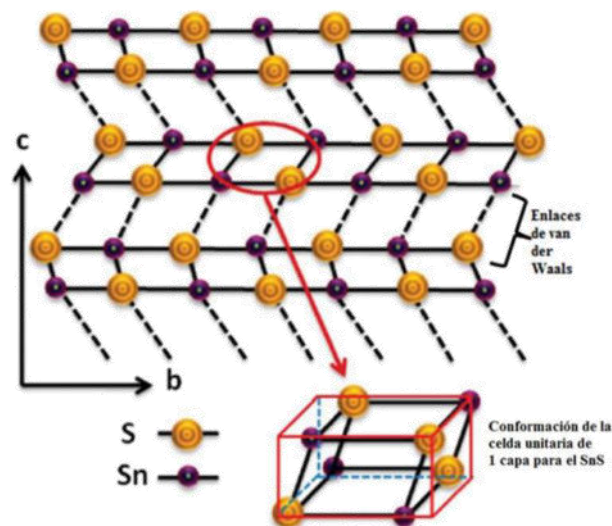


Figura 1.9. Diagrama esquemático de la estructura de doble capa del SnS [17].

1.2.1.2 Propiedades ópticas

Entre los materiales semiconductores IV-VI ampliamente estudiados, el SnS ha atraído especial atención como fotoconductor de baja toxicidad para la fabricación de dispositivos de conversión fotoeléctrica de energía y materiales detectores en el espectro del infrarrojo cercano (NIR) [18].

Dependiendo de la técnica de crecimiento de la película, así como de la estequiometría presente, la brecha de energía del SnS se ha reportado como indirecta con valores entre 1.07 y 1.25 eV, mientras que los valores de brecha directa reportados se encuentran a energías ligeramente superiores, variando entre 1.30 y 1.39 eV [19], con un elevado coeficiente de absorción óptica (α) del orden de 10^5 cm^{-1} cerca del borde de absorción fundamental [20]. Las propiedades ópticas del material SnS pueden modificarse mediante el proceso de dopaje empleando elementos diversos, tales como Ag, Sb, Cl y N [19].

1.2.1.3 Propiedades eléctricas

El compuesto SnS en forma de película delgada es un semiconductor tipo p (conductividad dominada por huecos), con una resistividad eléctrica de $33 \Omega\text{-cm}$, densidad de portadores de carga del orden de 10^{15} cm^{-3} , y una movilidad Hall de $139 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Estas propiedades pueden modificarse dopándolo con elementos como Ag, Al, N y Cl [21].

1.2.1.4 Métodos de preparación

En las últimas tres décadas, se han sintetizado películas delgadas de SnS mediante diversas rutas físicas y químicas. La tabla 1.1 muestra las técnicas de síntesis más representativas empleadas en el depósito de SnS. Cada método tiene sus propias ventajas e inconvenientes en la producción de materiales de película delgada, con la finalidad de obtener materiales homogéneos y libres de defectos. Se están desarrollando nuevas formas de rutas de síntesis para producir tamaños y formas controladas de morfología deseada. En general, las propiedades medidas de las muestras de SnS dependen de la ruta de síntesis [22].

Tabla 1.1. Rutas físicas y químicas utilizadas en el depósito de películas delgadas de SnS.

Rutas de síntesis	
Rutas físicas	Rutas químicas
Proceso en dos etapas	Depósito por baño químico
Depósito en capas atómicas	Depósito químico en fase vapor
Co-evaporación	CVD pulsado
Transporte de vapor a poca distancia/sublimación a poca distancia	CVD potenciada por plasma
Deposito en vacío de pared caliente	Depósito por inmersión
Epitaxia de haces moleculares	Evaporación por haz de electrones
Evaporación térmica	Electrodeposición
Evaporación al vacío	Reacción en estado sólido basada en multicapas
RF—sputtering	Adsorción sucesiva de capas iónicas y reacción
Depósito físico en fase vapor	Pirólisis por rociado
	Revestimiento con cepillo

En la siguiente sección, se presentan diversos reportes sobre métodos de preparación, cada uno con resultados distintos, tal como se ha reportado en la literatura científica:

En el año 2011, Zhan Xu y Yigang Chen llevaron a cabo un estudio detallado en el cual se prepararon películas delgadas de SnS utilizando el método de nanocapas múltiples sobre sustrato de vidrio. Estas películas fueron sometidas a un tratamiento térmico rápido a una temperatura de 300 °C durante un período de 5 minutos en una atmósfera controlada de argón. Como resultado de este proceso, las películas presentaron una orientación cristalina predominante en la dirección (0 4 0) cuando se empleó una relación estequiométrica de 1:1 entre Sn y S en la película. Además, se encontró que estas películas delgadas exhibieron un ancho de banda de energía de 1.44 eV y demostraron tener conductividad de tipo P, caracterizada por una resistividad de 500 Ω cm [23].

Durante el año 2022, se realizó una investigación dirigida por Tauheed Mohammad, et al., en la que se estudió la deposición de películas de SnS utilizando la técnica de pirólisis por pulverización continua. Este proceso incluyó la aplicación de un campo eléctrico en la boquilla para influir en la atomización y la posterior deposición de las películas. Cuando no

se aplicó el campo eléctrico, se observó que el patrón de difracción de rayos X reveló la presencia de la fase ortorrómbica de SnS, con una orientación cristalográfica predominante a lo largo del plano (0 4 0). No obstante, al aplicar el campo eléctrico, se logró una notable mejora en la morfología de las películas y una disminución en la rugosidad superficial, que pasó de 37 nm a 28 nm. La brecha óptica directa de las películas depositadas con y sin el campo eléctrico se estimó en 1.5 eV a 1.7 eV, respectivamente. Los estudios de espectroscopia de deflexión fototérmica indicaron un menor desorden energético, sin evidencia de la conocida 'cola de Urbach', lo que sugiere un efecto de recocido en las películas de SnS depositadas bajo la influencia del campo eléctrico [24].

En el año 2009, G.H. Yue, et al., llevaron a cabo la preparación de películas de SnS mediante electrodeposición en vidrio recubierto de óxido de indio y estaño (ITO). El patrón de difracción de rayos X (XRD) revela la estructura ortorrómbica de las películas, con un tamaño de grano promedio de aproximadamente 10 nm. Las películas de SnS presentan una estructura cristalina en forma de agujas con cristalitas firmemente unidos entre sí, y estos cristalitas también están orientados de manera aleatoria y muestran tamaños casi iguales. El análisis mediante espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX) indica que la proporción atómica de Sn a S es de 50.6:49.4. La brecha de energía de las películas se evaluó utilizando datos de transmitancia y reflectancia. A partir de las mediciones ópticas, se estima que la brecha de energía es directa, de 1.34 eV [25].

En 2018, D. Avellaneda, et al., prepararon películas delgadas de SnS mediante depósito por baño químico (CBD) y las sometieron a recocido con azufre a diferentes temperaturas. Este proceso dio lugar a la formación de las fases de sulfuro de estaño (SnS_2 y Sn_2S_3). Se caracterizaron las películas resultantes en términos de su estructura, morfología, composición y propiedades ópticas y eléctricas. Se encontró que las películas sulfurizadas a 400 °C presentaban fase pura de SnS_2 con una banda prohibida indirecta de 1.8 eV, mientras que a 450 °C se observó la fase pura de Sn_2S_3 con una banda prohibida directa de 0.9 eV. Estos hallazgos destacan la utilidad del recocido de películas de SnS en diferentes condiciones para obtener fases de SnS con propiedades optoelectrónicas adecuadas para diversas aplicaciones [26].

En un estudio llevado a cabo en 2010, un equipo de investigadores liderado por Katy Hartman, et al., se centró en una investigación preliminar para evaluar el impacto de las condiciones de sputtering en las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de películas delgadas de SnS. Estas películas se produjeron mediante sputtering de RF a partir de un blanco de SnS en un entorno de plasma de argón. La modificación de la presión de argón, en un tiempo de deposición constante, permitió variar la resistividad, estequiometría, fase, tamaño y forma de grano, banda prohibida y coeficiente de absorción óptica. En su mayoría, las películas presentaron una banda prohibida indirecta en el rango de 1.08 a 1.18 eV. El análisis de difracción de rayos X (XRD) confirmó que las películas eran en su mayoría cristalinas, y se estudió la morfología de los granos mediante imágenes MEB de perfil y superficie [27].

Se han reportado celdas solares basadas en películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) preparado por la técnica de rocío pirolítico [28], sobre sustratos de SnO₂ (350 °C), obteniendo espesores de SnS de ~ 0.6 μm, finalizando la unión con CdS de 0.6 μm. En este reporte, se han tenido los mejores resultados en áreas de 0.3 cm² con los siguientes parámetros: $V_{OC} = 260$ mV, $J_{SC} = 9.6$ mA/cm², FF = 0.53, y eficiencias de 1.3 %.

Las mejores eficiencias reportadas empleando SnS como absorbedor, han sido de 4.4%, aplicando tratamientos térmicos para mejorar los tamaños de grano, y completando la estructura con capas de Zn(O,S):N; el dopaje con nitrógeno mejoró las propiedades de la capa de Zn(O,S) rica en oxígeno, disminuyendo la concentración de portadores, y mejorando la característica del diodo. Los parámetros de esta celda son: $V_{OC} = 370$ mV, $J_{SC} = 20.2$ mA/cm², FF = 0.53 [29].

1.2.2 Ioduro de cobre

1.2.2.1 Estructura cristalina

El CuI presenta una fase estable de zincblenda (γ -CuI) por debajo de 350 °C. La estructura cristalina se transforma en wurtzita (β -CuI) entre 350 y 380 °C y sal de roca (α -CuI) a temperaturas superiores [28].

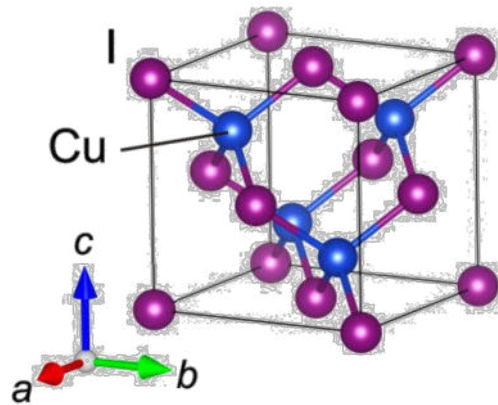


Figura 1.10. Diagrama esquemático de la estructura de CuI [29].

1.2.2.2 Propiedades ópticas

El CuI se ha caracterizado frecuentemente como un semiconductor de tipo p con una banda ancha y una alta transmitancia que supera el 70% en el espectro visible. Posee una buena absorción en un ancho de banda directo de 3 eV en el que los excitones libres sufren recombinación con una fuerte contribución de los defectos de vacante de Cu a su transporte de banda.

1.2.2.3 Propiedades eléctricas

Las primeras películas delgadas de CuI de las que se tiene constancia, realizadas por Bädeker en 1907, mostraban una resistividad eléctrica relativamente baja de $4.5 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ en un espesor de 200-300 nm con una transparencia total en el rango de la luz visible [30].

En la fase γ , el CuI es un semiconductor de tipo p, en la fase β y sobre todo en la fase α es un conductor iónico. La conductividad en γ -CuI se debe al transporte de banda, siendo el defecto nativo dominante la vacante de cobre, que actúa como aceptor. La conducción iónica a alta temperatura se debe a iones de Cu móviles [31].

Una de sus características distintivas es su alta movilidad de huecos, registrada en $44 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para una muestra monocristalina en bulto. Este es uno de los valores más altos entre los semiconductores de banda prohibida ancha, lo que resulta prometedor para su uso en películas de transporte de huecos en dispositivos fotovoltaicos y emisores de luz, así como en transistores transparentes de película delgada [29].

1.2.2.4 Métodos de preparación

Las películas delgadas de CuI se utilizan en celdas fotovoltaicas, métodos electrolíticos y de sensibilización por colorante catódico. Diversos investigadores han trabajado en el CuI utilizando diferentes métodos, tanto químicos o como físico [32], a continuación, se presentan algunos de estos en la fig. 1.11.

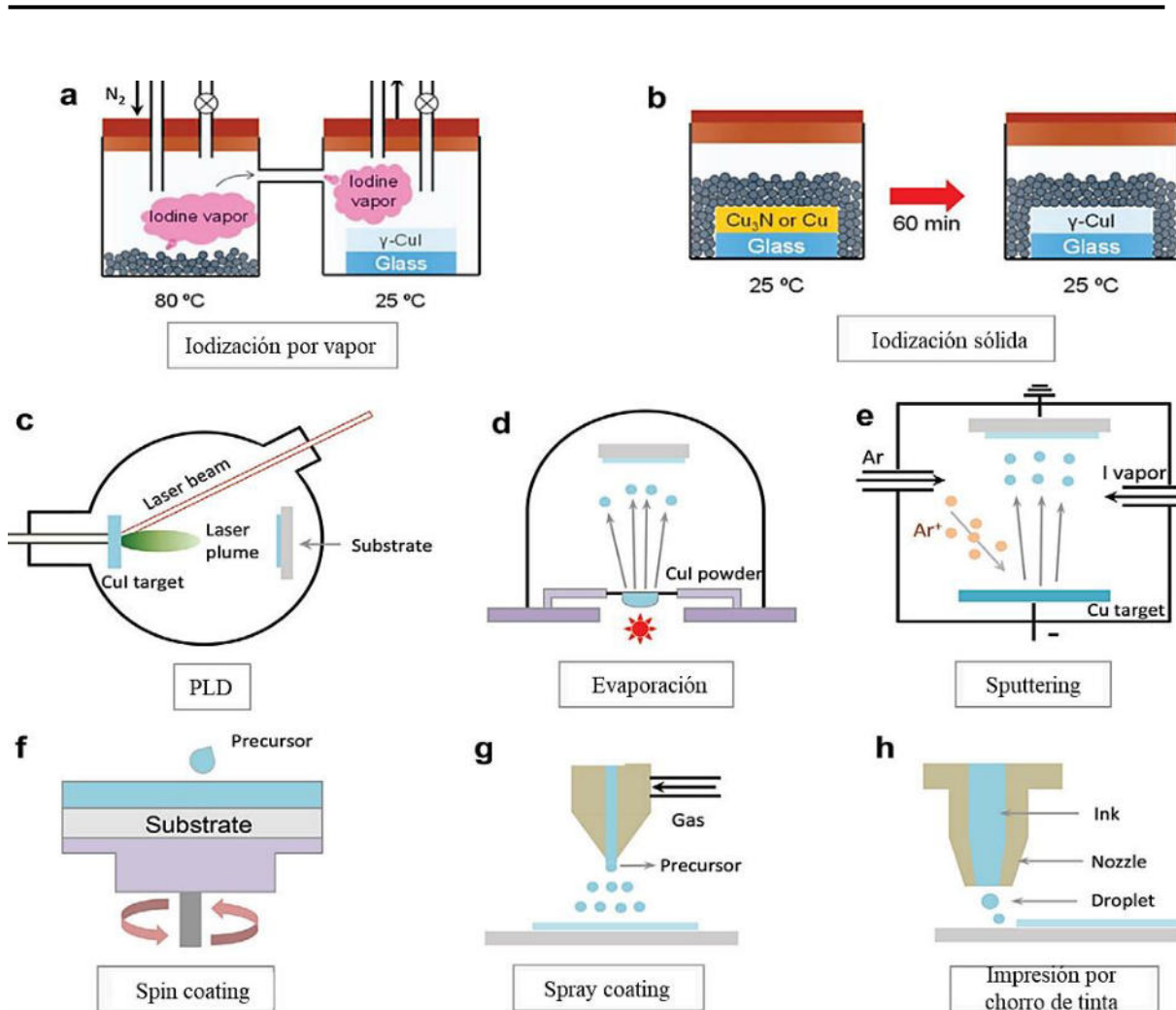


Figura 1.11. Métodos de preparación de CuI [28].

A continuación, se presentan algunos métodos de preparación, reportado en la literatura científica y que han obtenido resultados diferentes:

En 2017, Deepak Kumar Kaushik y su equipo investigaron películas delgadas de CuI de fase γ , depositadas por evaporación térmica a 300 K, con un espesor de 120 nm en sustratos de cuarzo. Estas películas presentan un tamaño de grano de aproximadamente 80 nm y tienen una banda prohibida óptica directa de 3 eV. Además, exhiben una alta transmisión (más del 70%) en el rango de longitudes de onda de 550 a 1000 nm y una baja resistencia eléctrica de 72 $m\Omega \cdot cm$. Los espectros de fotoluminiscencia revelaron emisiones violetas cerca del borde de banda, junto con picos de trampa. Se determinó que la movilidad Hall y la densidad de

portadores de huecos eran de $1.46 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ y $5.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, respectivamente. El desorden en las películas delgadas de CuI se evalúa a través de mediciones de resistividad eléctrica en función de la temperatura, en el rango de 20 a 300 K. La función de trabajo superficial de las películas delgadas de CuI, medida utilizando la técnica de sonda Kelvin, una técnica analítica superficial no destructiva y de alta sensibilidad, es de 4.71 eV (con referencia a una sonda de oro) [33].

En 2012, M. N. Amalina, et al., llevaron a cabo la preparación de películas delgadas de CuI mediante un atomizador tipo mister con diferentes espesores. Se investigaron los efectos del espesor de las películas de CuI variando la velocidad y el tiempo de deposición. Se estudiaron las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas en función del espesor. La resistividad incrementa a medida que aumenta el espesor de la película, alcanzando una resistividad máxima de $4.79 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$. La transmitancia en la mayoría de las muestras fue superior al 80% en la longitud de onda visible. Se midió la transmitancia y el coeficiente de absorción, a partir de lo cual se determinó la brecha de energía que muestra una transición directa de $n=2$. La banda prohibida máxima observada fue de 2.82 eV para las películas más gruesas. El aumento del espesor de la película aumentó la resistividad, mientras que el coeficiente de absorción disminuyó ligeramente con un ligero aumento en la banda prohibida, debido a las propiedades granulares del material en películas más gruesas [34].

Recientemente (2022), se reportaron películas delgadas de CuI preparadas mediante una técnica basada en solución, y con tratamientos térmicos posteriores a bajas temperaturas (100 °C), mostraron alta densidad de portadores de carga (huecos, $9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) y conductividad tipo p. Las películas son transparentes con una alta transmitancia (>80 %) en la región visible. Dichas películas fueron empleadas como electrodos en transistores de película delgada, y como material de detección sensores de tensión. Ambas aplicaciones mostraron buenas características en su rendimiento de conmutación y detección, respectivamente, sugiriendo que el CuI es buen candidato para diversas aplicaciones de sensores y electrónica [37].

1.3 Justificación

La tecnología actual de celdas solares ha avanzado mucho, y se tiene celdas solares comerciales con eficiencias por encima del 15 %. Sin embargo, estas tecnologías presentan limitaciones generalmente relacionadas con los elevados precios debido al procesamiento del material (Silicio monocristalino), presencia de toxicidad en algunos de los elementos presentes (CdTe), problemas de baja disponibilidad de elementos (In, Ga en celdas de CuInGaSe), además del hecho de que los materiales de composición cuaternaria como el CuZnSnS (CZTS) son difíciles de obtener sin la presencia de fases secundarias.

Debido a esta problemática, proponemos la búsqueda de materiales con buenas propiedades optoelectrónicas para su aplicación en celdas solares, que puedan ser depositados mediante técnicas sencillas, como baño químico y evaporación térmica, que sean abundantes en la corteza terrestre y de baja o nula toxicidad, como los materiales que proponemos en este trabajo: SnS/CuI.

1.4 Hipótesis

Es posible obtener películas delgadas de SnS/CuI con propiedades optoelectrónicas adecuadas para celdas solares, mediante la incorporación de yodo y cobre en películas delgadas de SnS.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Preparar películas delgadas de SnS/CuI y caracterizar sus propiedades estructurales, morfológicas y optoelectrónicas, para evaluar su aplicación en celdas solares.

1.5.2 Objetivos específicos

- Preparar películas delgadas de SnS por la técnica de baño químico, con espesores fijos (~ 850 nm).
- Depositar capas de Cu variando sus espesores, mediante evaporación térmica sobre películas delgadas de SnS.
- Realizar procesos de iodización para incorporar iodo en las películas de SnS: Cu, utilizando calentamiento en presencia de iodo (con calentamiento convencional y por microondas), variando los tiempos de calentamiento, y la cantidad de iodo presente.
- Caracterizar las películas delgadas de SnS/CuI obtenidas, mediante Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopia Raman, Microscopía electrónica de barrido (MEB), Espectroscopia de fotoelectrones emitidos de rayos X (XPS), Espectroscopia UV-Vis-NIR y fotorrespuesta, para determinar su estructura cristalina, morfología, composición, propiedades ópticas y eléctricas.
- Incorporar las películas delgadas obtenidas en celdas solares del tipo: *TCO/CdS/SnS/CuI/Ag*
- Caracterizar las celdas solares mediante curvas J-V

Capítulo 2 . SnS/CuI: Síntesis y caracterización de películas delgadas con aplicación como celda solar

En este capítulo, se abordará el proceso experimental de las películas delgadas de SnS/CuI. Se proporcionará una descripción detallada de los métodos de síntesis, las etapas de depósito y la caracterización de estas películas en términos de sus propiedades estructurales, morfológicas, composicionales, ópticas y eléctricas. Además, se examinará la incorporación de estas películas delgadas en celdas solares, evaluándolas a través de curvas J-V.

2.1 Síntesis de películas delgadas

La elección del método de síntesis ejerce una influencia significativa en las propiedades de las películas delgadas. Las características deseadas en estas películas se encuentran intrínsecamente relacionadas con la estructura de la película resultante, la cual está fuertemente condicionada por el método de deposición seleccionado, el material constituyente de la película y el sustrato utilizado [35]. En el caso de la síntesis de películas delgadas compuestas por SnS/CuI, se han empleado distintos métodos de depósito, entre los que destacan el baño químico, la evaporación térmica y la iodización por vapor. En la fig. 2.1 se presenta el diagrama de la formación de la película de SnS/CuI a través de los diferentes métodos de depósito.

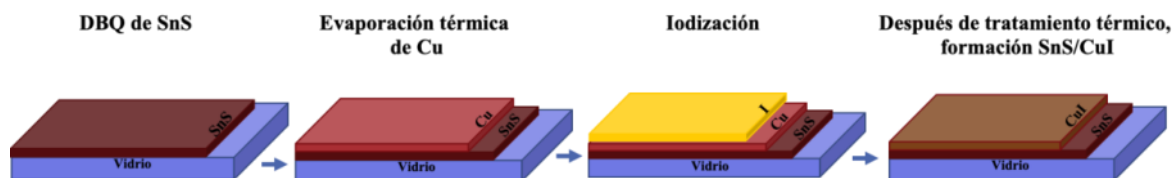


Figura 2.1. Diagrama de proceso de formación de película delgada de SnS/CuI.

Cada uno de estos métodos presenta particularidades que influyen en las propiedades finales de las películas y se presentan a continuación.

2.1.1 Depósito por baño químico

Depósito por baño químico (DBQ) es el nombre que se da a una serie de técnicas que producen películas de compuestos sólidos inorgánicos no metálicos sobre sustratos sumergiéndolos (una vez o varias) en una solución precursora (a menudo acuosa). El control de la temperatura (normalmente por debajo de 100 °C), el pH y la concentración de la solución induce a una fase sólida a exsolverse y formar una película sobre el sustrato, a menudo sin ningún tratamiento térmico posterior. Aunque estos métodos se han utilizado durante muchos años para producir películas de sulfuro, seleniuro y otros materiales distintos del óxido [36].

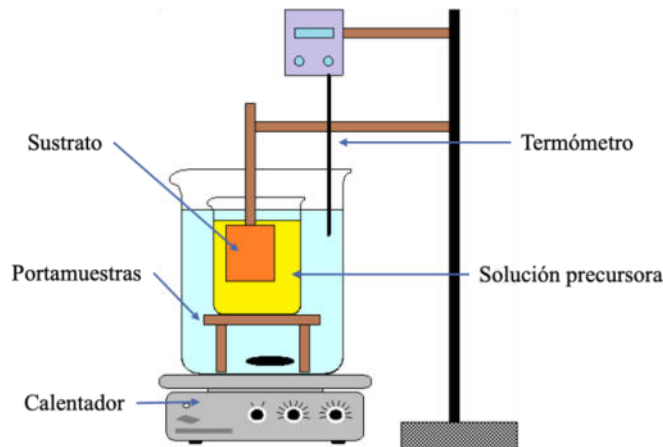


Figura 2.2. Esquema de la técnica de depósito por baño químico.

La técnica DBQ presenta varias ventajas:

- Es relativamente sencilla y segura debido a la aplicación sobre una amplia gama de compuestos de calcogenuro de fácil preparación.
- La flexibilidad en la elección del sustrato.
- Es una técnica útil y excelente para la preparación de nanomateriales.
- Permite el depósito de películas delgadas homogéneas, adherentes y reproducibles sobre una gran superficie.
- Se lleva a cabo tanto a bajas temperaturas como a temperaturas relativamente altas.

- Es un proceso lento, el tiempo de reacción necesario varía ampliamente, de horas hasta días. Esto puede favorecer el control del tamaño y la orientación de los cristalitas [37].

El proceso para la preparación de las películas delgadas de SnS, mediante baño químico es el siguiente:

1. Se utilizó portaobjetos de vidrio como sustrato, estos se limpiaron suavemente con una solución jabonosa y se lavaron con agua corriente.
2. Se trataron con agua destilada en el baño de ultrasónico y se secaron.
3. Para la preparación de la mezcla para el baño químico se realizó una mezcla en un vaso de precipitado de 100 ml, donde se disolvió 1 gr de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 5 ml de acetona (CH_3COCH_3). A esta solución se añadió 12 ml de trietanolamina a 3.7 M ($\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_3$) con agitación, seguido de 65 ml de agua desionizada, 8 ml de tioacetamida 1 M (CH_3CSNH_2), y 10 ml de amoníaco 4 M ($\text{NH}_3 \text{aq}$), para completar el volumen hasta 100 ml [38].
4. Los sustratos portaobjetos se colocaron verticalmente con una ligera inclinación en la mezcla realizada.
5. El depósito permaneció durante 22 h a una temperatura de 38 °C, en un equipo de baño de circulación. Este proceso dio lugar a la formación de películas delgadas.

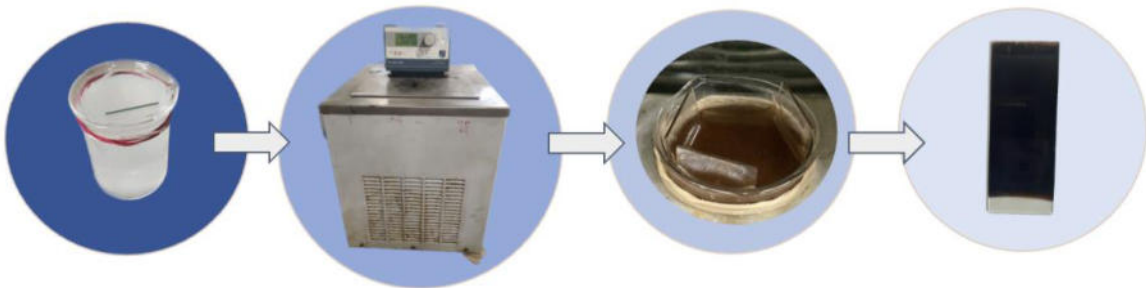


Figura 2.3. Procedimiento de depósito por baño químico para obtener películas delgadas de SnS.

2.1.2 Evaporación térmica

La evaporación térmica es un método para recubrir una capa fina en la que el material de origen se evapora en el vacío debido a las altas temperaturas, lo que facilita el movimiento de las partículas llegando directamente al sustrato, donde estos vapores cambian de nuevo a un estado sólido. Para obtener los elevados puntos de fusión necesarios para los metales, la barra o bobina resistiva se expone a una gran corriente continua (CC), en la que el alto vacío (inferior a 1024 Pa) favorece la evaporación del metal y su posterior transporte al sustrato. Esta técnica se aplica especialmente a materiales con puntos de fusión bajos [39].

El depósito por evaporación térmica presenta las ventajas de poder depositar una película fina con baja contaminación a una velocidad controlada [40].

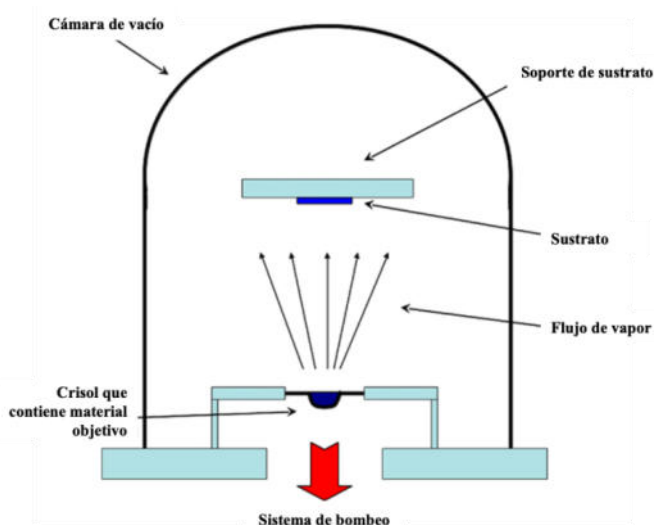


Figura 2.4. Esquema de la técnica de evaporación térmica.

Los parámetros para la evaporación térmica de cobre sobre las películas delgadas de SnS se describe a continuación:

Se evaporó térmicamente capas de Cu sobre los sustratos recubiertos de SnS, utilizando espesores de 75 y 100 nm.

La evaporación térmica se realizó utilizando un sistema de alto vacío, operado a una presión de 10^{-6} Torr, utilizando una velocidad de deposición en el rango de 2-4 Å/s. Se utilizaron

pastillas de Cu (99.999%) como material de evaporación. Se aplicó una rotación continua del sustrato (~ 20 rpm) para uniformizar la deposición de la película.

2.1.3 Iodización por vapor

El primer informe en el que se utilizó una reacción de Cu con vapor de yodo fue en 1907, este método se ha convertido en la ruta más común para la deposición de películas de γ -CuI. La película de Cu puede convertirse rápidamente en CuI tras la exposición al vapor de yodo, debido a la volatilidad del yodo, la reacción química entre el Cu y el vapor de yodo se acelera a una temperatura moderada de 120 °C y la película delgada transparente γ -CuI puede obtenerse en menos de 20 min [28].

En 2013, Friedrich-Leonhard et al, utilizaron un método sencillo para transformar el cobre pulverizado en CuI. Las películas delgadas de Cu sobre sustratos de vidrio Corning 1737 se fijaron con cinta adhesiva de doble cara a una caja petri. Se introdujeron aproximadamente 0.12 ± 0.02 g de yodo en otra caja petri con un diámetro ligeramente inferior. Esta última caja petri se colocó sobre una plancha de laboratorio inicialmente fría y luego se cubrió con la primera como una olla con tapa. El proceso de iodización comienza inmediatamente porque el yodo es volátil, pero lento. Para aumentar la volatilidad y acelerar la reacción química $2\text{Cu} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{CuI}$, se encendió la plancha con una temperatura objetivo de 120 °C. El yodo se fundió parcialmente y, al cabo de unos 5 minutos, todo el yodo estaba en fase vapor. Las muestras permanecieron en vapor de yodo. Al cabo de 15 minutos, se retiró la tapa y el cobre, las muestras de CuI resultantes, ahora son transparentes [41].

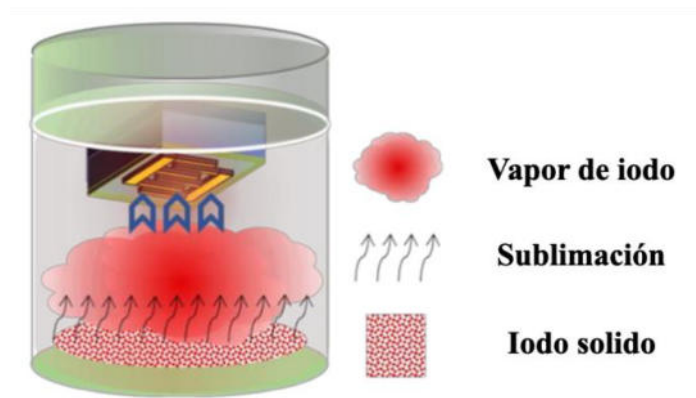


Figura 2.5. Esquema de la técnica de iodización.

Para la iodización por vapor, se realizó el siguiente procedimiento:

1. Se colocó 200 mg de iodo en polvo en una caja petri.
2. Se calentó gradualmente la plancha hasta llegar a 120 °C.
3. Se pegaron 2 películas delgadas en la tapa de la caja petri, se cerraron y posteriormente se colocaron en la plancha durante 90 segundos, reaccionando bajo el vapor de iodo.
4. Se retiró la caja petri de la plancha caliente y se secaron.

2.1.4 Iodización por microondas

Para la iodización por microondas, se realizó el siguiente procedimiento:

1. Se colocó 100 mg de iodo en polvo en una caja petri cerrada y se calentó a un tiempo de 120 s en el horno de microondas.
2. Se pegaron las películas delgadas de SnS-Cu en otra tapa de caja petri, y rápidamente se intercambiaron las tapas de cajas petri al terminar el tiempo de 120 s. Quedando en el microondas, una caja petri cerrada con 100 mg de iodo en polvo en la tapa inferior y las películas en la tapa superior.
3. Se calentaron a un tiempo de 60 s y se dejó que las películas delgadas de SnS-Cu reaccionaran bajo el vapor de iodo.

2.1.5 Tratamiento térmico

Las películas delgadas de SnS/CuI fueron recocidas en un horno de vacío (TM Vacuum Products, Modelo: V/IG-80314), con una temperatura de 200 °C, bajo una presión 10^{-2} Torr, durante 1 hora.

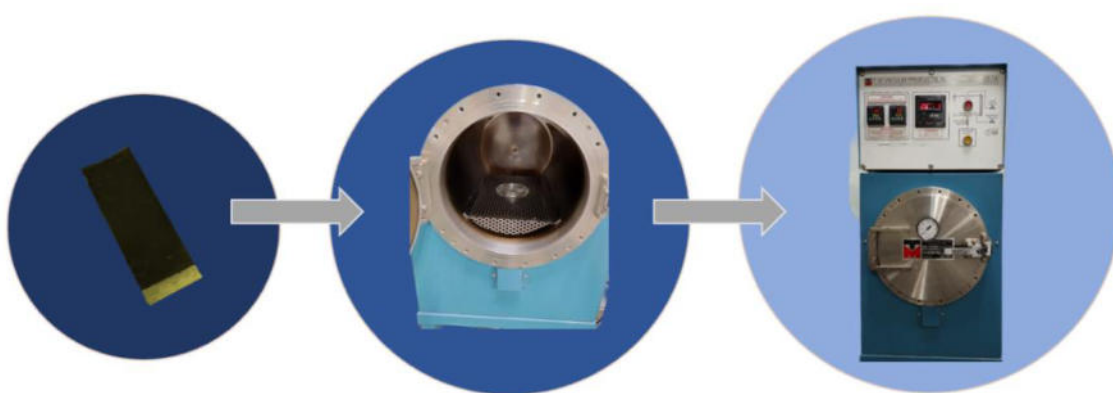


Figura 2.6. Tratamiento térmico de películas delgadas de SnS/CuI.

2.2 Caracterización de películas delgadas

2.2.1 Difracción por rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica versátil que permite analizar tanto materiales monocristalinos como policristalinos. Su principal función es identificar y caracterizar compuestos a partir de sus patrones de difracción. La mayoría de los dispositivos de DRX operan bajo el principio de reflexión, donde la fuente de rayos X y el detector están en el mismo lado de la muestra. Los rayos X emitidos desde el tubo de rayos X atraviesan la muestra y son reflejados hacia el detector. Estos rayos X dispersados interactúan constructivamente, lo que se puede analizar utilizando la Ley de Bragg, también conocida como parafofocalización, para determinar propiedades de los materiales [42].

En el presente trabajo, el análisis cristalográfico de las películas delgadas de SnS/CuI fueron obtenidas mediante difracción de rayos X en el Difractómetro PANalytical EMPYREAN con radiación Cu K α (longitud de onda= 1.5406 Å).

2.2.2 Microscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que se basa en la dispersión inelástica de la luz láser cuando incide sobre una molécula y se relaciona con la interacción de la luz láser con la nube de electrones y los enlaces en esa molécula. Esta técnica nos permite detectar cómo la energía de los fotones láser se desplaza debido a su interacción con las vibraciones moleculares y otras excitaciones. Gracias a esto, la espectroscopia Raman nos proporciona información sobre la composición química de un sistema vibracional. En pocas palabras, esta técnica es capaz de identificar las composiciones moleculares químicas, conocidas como "huellas dactilares", a través de las bandas características que presenta [43].

El análisis espectral Raman se realizó con el microscopio Raman Thermo Scientific modelo DXR.

2.2.3 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

La Espectroscopia de Fotoelectrones por Rayos X, comúnmente conocida como XPS (del inglés X-ray Photoelectron Spectroscopy), es una valiosa técnica científica de análisis de superficies utilizada para proporcionar información detallada sobre la composición elemental, la fórmula empírica, el estado químico y el estado electrónico de los elementos que se encuentran en un material. En el análisis de XPS, se ilumina una muestra con rayos X y se mide la energía cinética de los electrones emitidos desde las capas superficiales del material, que generalmente se encuentran a una profundidad de 1 a 10 nanómetros.

Los átomos que componen la superficie de la muestra exhiben características específicas en el espectro de XPS. Tanto la energía como la intensidad de estos picos característicos permiten la identificación y cuantificación de todos los elementos presentes en la superficie del material, excluyendo el hidrógeno [44].

La composición elemental y los estados químicos se investigaron con un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X Thermo Scientific K-alpha equipado con radiación Al-K α monocromatizada ($E = 1486.68$ eV).

2.2.4 Espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX)

El análisis mediante Dispersión de Energía de Rayos X se lleva a cabo de manera concurrente con el uso de microscopios electrónicos de barrido (MEB) o microscopios electrónicos de transmisión (MET). Esta técnica proporciona información detallada acerca de los elementos presentes en la capa superficial de una muestra, al mismo tiempo que permite realizar un mapeo general de su distribución en dicha muestra.

Para realizar esta técnica, se utiliza un haz de electrones de alta energía, por lo general, con energías en el rango de 10 a 20 keV, el cual se dirige hacia la muestra. Los rayos X emitidos por la muestra son recogidos por un espectrómetro de dispersión de energía. La energía de estos rayos X generados es característica de la estructura atómica del elemento desde el cual se originan, lo que facilita la determinación de los detalles elementales de la muestra.

Los rayos X se generan a una profundidad de aproximadamente 2 μm en la muestra, lo que significa que el EDX es, en su mayor parte, una técnica de caracterización a granel. Para asegurar la uniformidad espacial y la homogeneidad de la muestra, el haz de electrones se escanea a través de esta [45].

Se analizó la composición elemental de las muestras utilizando un detector APEX octane (voltaje de aceleración ~ 15 kV, distancia de trabajo ~ 15 cm) integrado con microscopía electrónica de barrido (SEM, Hitachi SU8020).

2.2.5 Microscopia electrónica de barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido, permite visualizar la morfología de la superficie, nanopartículas dispersas y aglomeradas, así como funcionalizaciones superficiales. El MEB puede examinar cada partícula, incluyendo las partículas agregadas, de manera individual; por lo tanto, se considera un método de medición absoluta del tamaño de partícula.

Los componentes principales del MEB incluyen una fuente de electrones, lentes electromagnéticas para enfocar los electrones, detectores de electrones, cámaras de muestra, computadoras y pantallas para visualizar las imágenes. El proceso de generación de electrones se inicia en la parte superior de una columna, donde posteriormente son acelerados en dirección descendente. Esta aceleración se logra mediante el uso de un complejo sistema de lentes y aperturas electromagnéticas, que da lugar a un haz de electrones finamente enfocado. Este haz altamente focalizado es dirigido de manera precisa hacia la superficie de una muestra que se ubica en un soporte móvil dentro de una cámara de alto vacío.

El escaneo minucioso de la superficie de la muestra es una operación crítica llevada a cabo por el haz de electrones, cuyo trayecto es controlado con precisión gracias a las bobinas electrónicas. Esto permite la obtención de imágenes detalladas de áreas específicas de la muestra [46].

La morfología de la superficie de las películas delgadas de SnS/CuI, se analizó en un MEB de emisión de campo (marca Hitachi modelo SU8020).

2.2.6 UV-Vis-NIR

En la espectroscopia UV-Vis-NIR, se proyecta un haz de luz sobre una muestra, y un detector posicionado detrás de la muestra mide la intensidad de la luz que atraviesa la misma. La diferencia entre la intensidad del haz de luz original y la que es registrada por el detector indica la cantidad de luz absorbida por la muestra. Al realizar este procedimiento para distintas longitudes de onda de la luz, que pueden abarcar desde el ultravioleta (UV), pasando por el espectro visible, hasta el infrarrojo cercano (NIR), es posible generar un espectro de absorción de la muestra. Este espectro revela las longitudes de onda de luz que son absorbidas de manera más eficaz.

La ecuación que se presenta a continuación se utilizó para determinar el coeficiente de absorción.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1+R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2T} \right] \quad (5)$$

Donde d , T y R son el grosor, la transmitancia y la reflectancia de la película, respectivamente. La relación de Tauc se utilizó para determinar la banda prohibida mediante el estudio del coeficiente de absorción.

$$(\alpha h\nu)^n = C(h\nu - E_g) \quad (6)$$

donde E_g es el ancho de banda, C es una constante, y ν es la frecuencia de la radiación entrante. El valor del exponente (n) está relacionado con la naturaleza electrónica del ancho de banda.

Todos los materiales no transparentes absorben, dispersan y reflejan ciertas longitudes de onda visibles, lo que determina su color, así como algunas longitudes de onda en las regiones de UV y NIR. En consecuencia, la espectroscopia UV-Vis-NIR se emplea para evaluar las propiedades ópticas de los materiales, en relación a las longitudes de onda específicas que absorben, dispersan y reflejan [47].

Las propiedades ópticas de las películas delgadas se midieron a través del espectrofotómetro UV-Vis-NIR (Jasco V770).

2.2.7 Fotorrespuesta

Para la caracterización eléctrica, se realizaron mediciones de fotorrespuesta. Para esto, a las películas delgadas semiconductoras se les pintaron electrodos de pintura de carbón y plata en la superficie. Estos electrodos fueron conectados a un picoamperímetro/fuente de voltaje (Keithley 6487), mediante el cual se aplica un voltaje constante a los electrodos de la muestra, aplicando un campo eléctrico, a la vez que mide la corriente mediante un picoamperímetro conectado internamente en el equipo. Se hacen mediciones de corriente en función del tiempo, aplicando un voltaje constante, tanto en oscuridad como en iluminación, para determinar la conductividad eléctrica de las muestras y ver si son fotosensibles.

2.3 Incorporación de películas delgadas en celdas solares: TCO/CdS/SnS/CuI/Ag

En el siguiente apartado, se describe cómo incorporar películas delgadas de SnS/CuI en celdas solares.

Se crearon estructuras fotovoltaicas TCO/CdS/SnS/CuI/Ag, usando una película delgada de CdS para la capa de tipo n. Esta película se depositó con el método de baño químico a 70 °C durante 40 minutos.

Para preparar el baño químico de CdS, se mezclaron en secuencia 10 ml de cloruro de cadmio 0.1 M (CdCl_2), 5 ml de trietanolamina 3.7 M ($\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_3$), 10 ml de hidróxido de amonio 15 M (NH_4OH), 10 ml de tiourea 1 M ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) y 65 ml de agua desionizada precalentada a 70 °C [48].

Las películas delgadas de SnS/CuI se depositaron sobre TCO/CdS según la configuración del dispositivo mencionada anteriormente. Para el electrodo de contacto, se usó pintura conductora de plata.

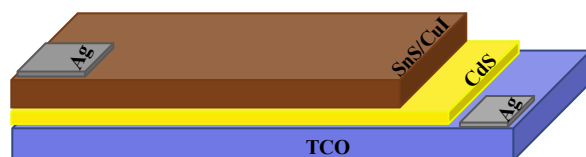


Figura 2.7. Diagrama de procedimiento de incorporación de película delgada a celda solar.

2.4 Caracterización de celda mediante curvas J-V

Se llevó a cabo la caracterización de dispositivos fotovoltaicos mediante la medición de las curvas de densidad de corriente – voltaje (J-V) de las celdas, utilizando un picoamperímetro/fuente de voltaje (Keithley, modelo 6487) y un simulador solar (marca Oriel, 150 W).

Al representar la densidad de corriente y la tensión en los ejes horizontal y vertical, respectivamente, se obtuvo información fundamental sobre la celda solar evaluada. La intersección en el eje horizontal proporciona el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) el cual es el máximo voltaje que puede ser obtenido de la celda; la intersección en el eje vertical revela la

densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), que es la máxima corriente que puede dar la celda. Estos parámetros son cruciales para evaluar el rendimiento del dispositivo fotovoltaico [49]. La fig. 2.7 presenta un montaje experimental convencional diseñado para medir las características J-V de una celda solar expuesta a la iluminación. Como fuente de iluminación, se empleó un simulador solar (Oriel) con una intensidad de 1000 W/m^2 bajo radiación AM 1.5.



Figura 2.8. Equipo picoamperímetro/fuente de voltaje (Keithley, modelo 6487).



Figura 2.9. Simulador solar (Marca Oriel).

Capítulo 3 . Resultados y discusiones: Películas delgadas de SnS/CuI y celdas solares

En este capítulo, se expondrán los resultados derivados de la caracterización de las películas delgadas de SnS/CuI. Se abordan aspectos clave, tales como su estructura, morfología, composición, propiedades ópticas y eléctricas. Además, se presentan los resultados de la caracterización de celdas solares de película delgada como material absorbente, donde se llevó a cabo un análisis de las curvas J-V.

3.1 Caracterización de películas delgadas de SnS/CuI

3.1.1 Caracterización estructural

La caracterización de la estructura cristalina de las películas delgadas en distintas condiciones de preparación que se investigaron en este proyecto se llevó a cabo mediante las técnicas de difracción de rayos X y la espectroscopia Raman.

3.1.1.1 Análisis por DRX

Con el objetivo de analizar la estructura de las películas delgadas de SnS/CuI, se llevó a cabo un estudio mediante difracción de rayos X. La fig. 3.1 presenta el difractograma de las películas delgadas de SnS/Cu tratadas con iodo mediante vapor, las cuales exhiben variaciones en el espesor de Cu (75 y 100 nm) y han sido sometidas a un tratamiento térmico a 200 °C en vacío, durante 1 h.

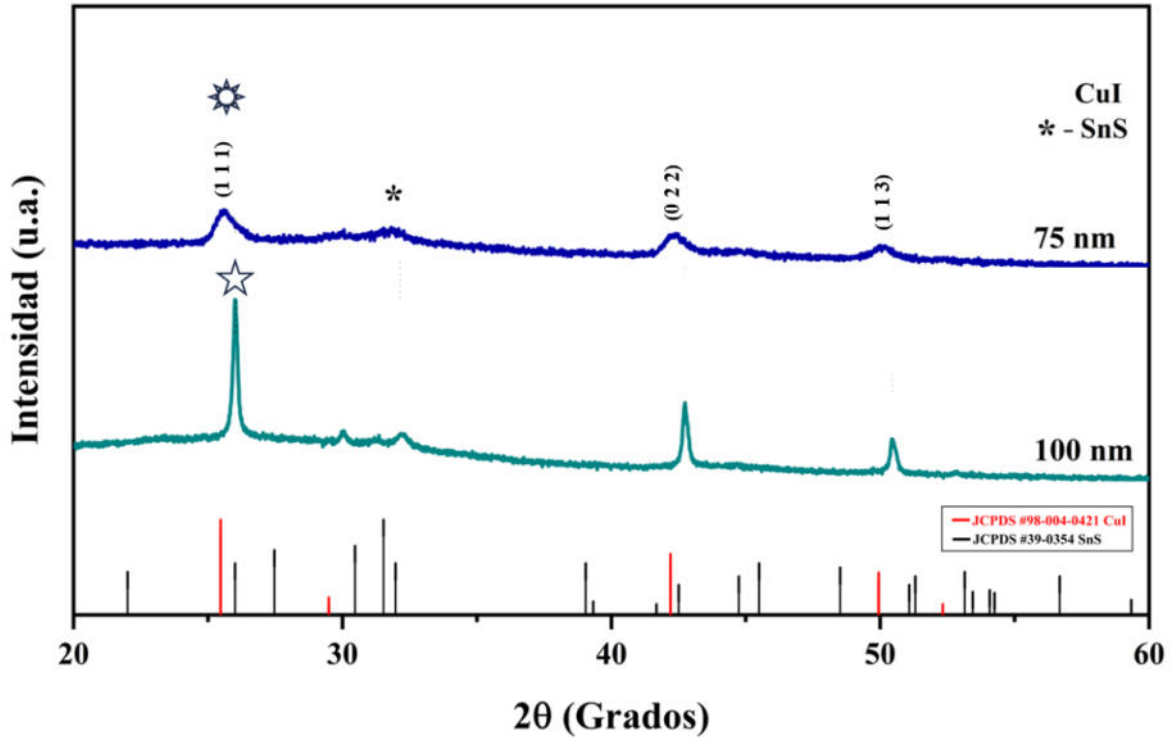


Figura 3.1. Difractograma de muestras SnS/Cu iodizadas mediante vapor con variaciones de Cu (75 y 100 nm). Se incluyen las cartas de las fases de SnS y CuI, para su fácil identificación.

En el caso de la película de 75 nm, podemos observar que presenta picos que no son muy definidos y además son muy anchos. Estos picos se pueden identificar a posiciones $2\theta = 25.57, 42.34$ y 50.03° , las cuales son correspondientes al CuI con una estructura cúbica (carta JCPDS #98-004-0421), y que corresponden a los planos cristalinos (1 1 1), (0 0 2) y (1 1 3), respectivamente. Además, se observa una señal de poca intensidad en la región cercana a $31.5-32^\circ$, la cual se puede asociar al plano principal (111) del SnS en la posición $2\theta = 31.8^\circ$, con estructura ortorrómbica (carta JCPDS #39-0354).

La determinación del tamaño de cristalito se llevó a cabo mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (7)$$

donde: λ es la longitud de los rayos X (1.5406 Å), β es el ancho del pico a la mitad de la altura del pico (en radianes), y finalmente θ es el ángulo de Bragg donde se presenta el pico. Se utilizó la señal correspondiente al plano (111) en la posición $2\theta = 25.57^\circ$ para calcular el tamaño de cristal en la muestra de 75 nm, resultando en un tamaño de 9 nm.

En la variación realizada incrementando el espesor de la capa de cobre a 100 nm, se encuentran picos en posiciones muy semejantes a la anterior muestra, en posiciones $2\theta = 25.99, 42.73$ y 50.43° que, de igual forma, asociamos a la fase cubica del CuI (JCPDS #98-004-0421), con una orientación preferencial en el plano (1 1 1). En esta muestra también se observa una señal en $2\theta = 32.18^\circ$ asociado al SnS con estructura ortorrómbica (JCPDS #39-0354). En esta muestra de 100 nm, el tamaño de cristalito también fue evaluado, resultando en un valor mayor que el anterior, de 48.6 nm, lo cual es evidente ya que, en este caso, las señales son de mayor intensidad y los picos más angostos, indicando una mejor calidad en la película.

En la figura 3.2, se muestra el difractograma de las películas de SnS/Cu sometidas al proceso de iodización mediante el método del horno de microondas. Estas películas al igual que las anteriores, tienen variaciones en el espesor de la capa de cobre (75 y 100 nm) y han sido sometidas a un tratamiento térmico a 200°C , para su comparación con las anteriores. Podemos observar de la fig. 3.2, que para el caso de la muestra correspondiente a 75 nm de cobre, se obtienen 6 picos de los cuales tres se observaron en la muestra obtenida mediante horno de microondas, en posiciones $2\theta = 25.59, 42.33, 50.05, 61.32, 67.50$ y 77.26° , correspondientes a los planos cristalinos (1 1 1), (0 2 2), (1 1 3), (0 0 4), (1 3 3) y (2 2 4), respectivamente, de la estructura cubica del CuI (JCPDS #98-004-0421). El pico de mayor intensidad corresponde al plano (1 1 1), se tiene un crecimiento preferencial en este plano. Para estas muestras, la señal del SnS en $2\theta = 31.7-31.8^\circ$ también es evidente, mostrando la presencia de dicha fase en la película. Para estas muestras, el análisis mediante la ecuación de Scherrer revela un tamaño de cristalito de 40.7 nm. En cuanto a la película con una variación de 100 nm, se identifican los mismos picos que en el caso anterior, solo que las intensidades son menores, esto asociado a una menor calidad en el crecimiento y tamaño de

cristalito de la película. Para validar esto, se evaluó el tamaño de cristalito, encontrando que es de 37 nm para esta muestra (100 nm).

Por lo tanto, mediante el análisis de DRX se concluye que se tiene la formación de la fase CuI al reaccionar el yodo en la superficie con la película de cobre evaporada en la superficie; además, se tiene la presencia de la fase SnS en la parte cercana al sustrato, la cual no reaccionó con el yodo evaporado. No se observó la formación de Sn, o de alguna otra fase de SnS (SnS_2 , Sn_2S_3), tampoco se observó la formación de fases secundarias de CuS.

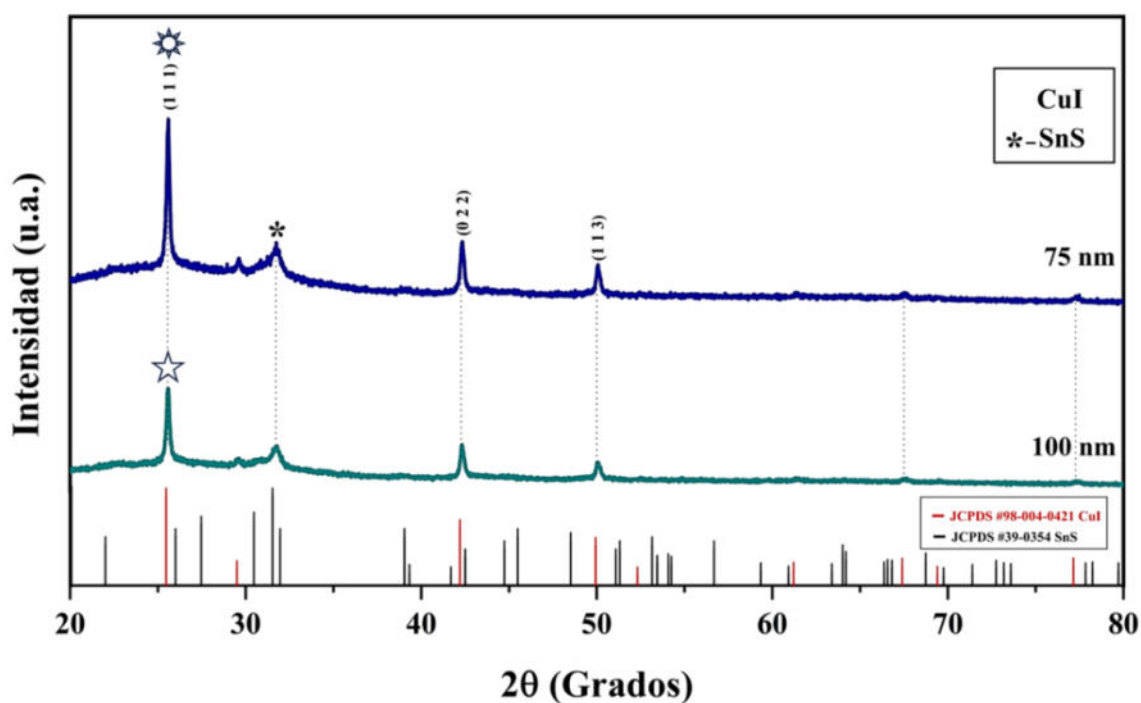


Figura 3.2. Difractograma de muestras SnS/Cu iodizadas mediante horno de microondas con variaciones de Cu (75 y 100 nm). Se incluyen las cartas de las fases de SnS y CuI, para su identificación.

3.1.1.2 Análisis de espectroscopia Raman

Se llevó a cabo la caracterización de películas delgadas de SnS/CuI mediante espectroscopia Raman, explorando dos métodos de síntesis: iodización por vapor (fig. 3.3) e iodización por horno de microondas (fig. 3.4). Ambos métodos presentaron variaciones en la cantidad de Cu

(75 y 100 nm), además de que tienen un tratamiento térmico a 200 °C para evaluar su impacto en las propiedades de las películas.

En la fig. 3.3, utilizando el método de iodización por vapor, para la muestra con la variación de 100 nm de Cu, se observó un pico ancho que tiene visiblemente dos componentes, una en la posición de 337 cm^{-1} y otra en 289 cm^{-1} . Estas componentes podrían ser asociadas a compuestos ternarios de la fase tetragonal Cu_2SnS_3 en la película, ya que se han reportado estas formaciones en películas delgadas de SnS con Cu evaporado según la literatura [50]. Para la muestra de 75 nm de Cu, se observa una señal en la región entre 260 – 360 cm^{-1} que puede asociarse también con los picos en 289 y 337 cm^{-1} , de la fase Cu_2SnS_3 . No se observan señales correspondientes al CuI o SnS en las señales de Raman realizadas.

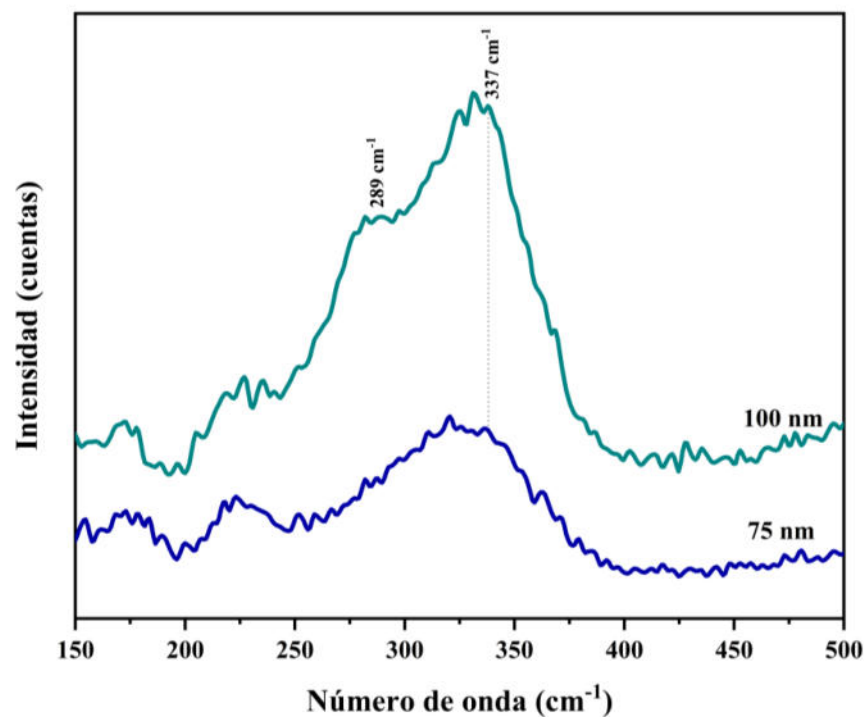


Figura 3.3. Espectroscopia Raman de muestras SnS/Cu iodizada mediante vapor con variaciones de Cu (75 y 100 nm).

En la fig 3.4, correspondiente al método de iodización por horno de microondas, se identificaron picos notables en 288 y 336 cm^{-1} para la muestra con variación de 75 nm de Cu, respaldando la formación de la fase tetragonal Cu_2SnS_3 según la literatura [50], lo mismo

que para la variación de la muestra con espesor de 100 nm. Los resultados de ambos métodos en la iodización dieron señales muy semejantes en los espectros de Raman.

La comparación entre ambos métodos revela que, si bien ambos son capaces de formar la fase tetragonal Cu_2SnS_3 , la variación del espesor de la película de Cu parece influir más significativamente en la posición de los picos en el método de iodización por vapor. Sin embargo, mediante XRD no se detectó la presencia de la fase ternaria.

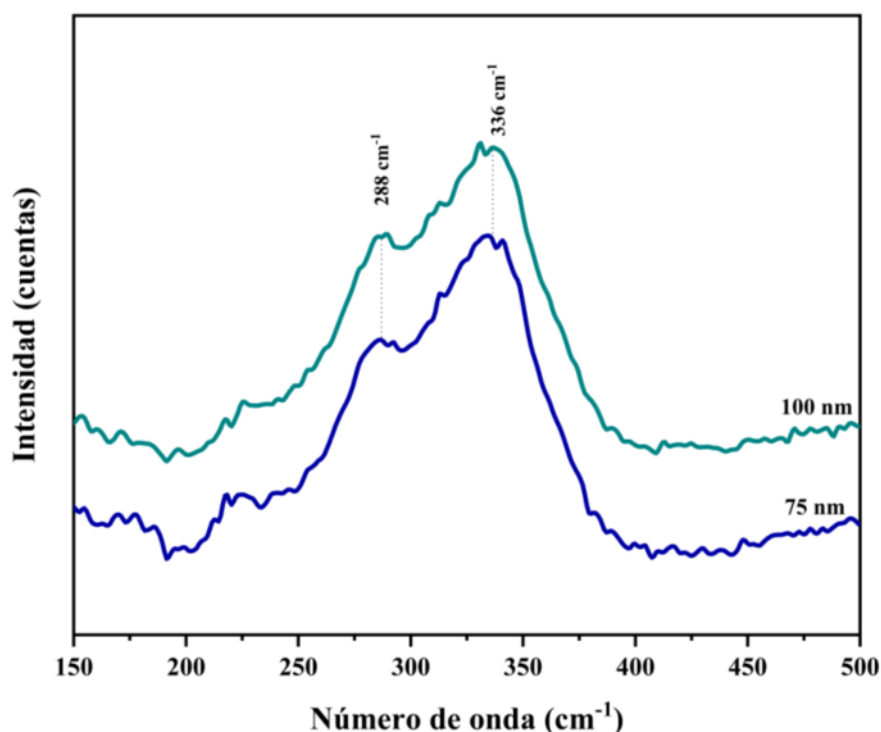


Figura 3.4. Espectroscopia Raman de muestras SnS/Cu iodizada mediante horno de microondas con variaciones de Cu (75 y 100 nm).

3.1.2 Caracterización Morfológica

A continuación, se presenta la sección dedicada a la caracterización morfológica de las películas delgadas de SnS/CuI, realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

3.1.2 .1 Análisis morfológico por MEB

En este estudio, se ha llevado a cabo un análisis detallado de películas delgadas de SnS/Cu iodizadas mediante el método de deposición de vapor, variando el espesor de Cu de 75 y 100 nm. El objetivo primordial ha sido comprender la morfología resultante de estas películas, utilizando para ello el Microscopio Electrónico de Barrido.

Se llevó a cabo un análisis de las películas delgadas de SnS, CuI y SnS/Cu. Se identificaron diferencias significativas en la morfología superficial y la distribución de partículas entre las películas de SnS y CuI, así como cambios sutiles en la interfaz de la película SnS/Cu.

En la fig. 3.5 se muestran las imágenes que revelan una morfología tipo hojuela de las películas delgadas de SnS con algunos huecos dispersos a lo largo de su estructura. Estas hojuelas exhiben una morfología mayormente homogénea, con huecos de varios tamaños y formas. Dicha morfología ha sido previamente reportada en las películas delgadas de SnS preparadas por baño químico [26,41].

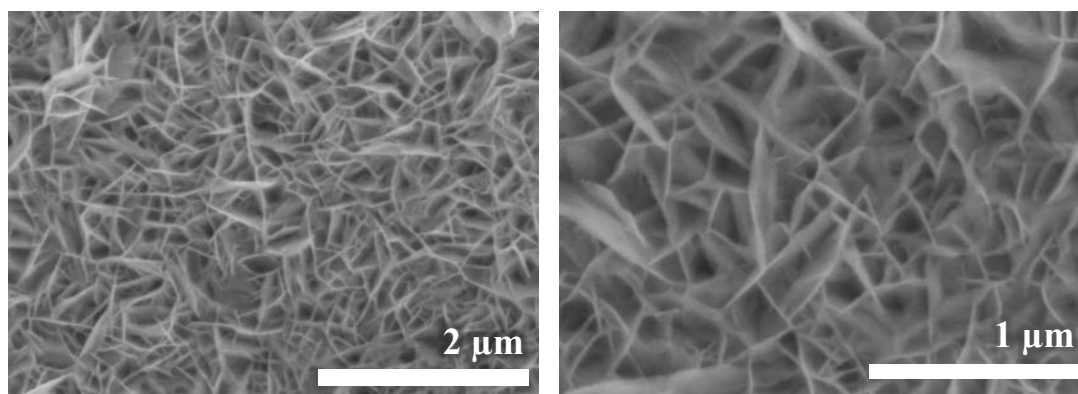


Figura 3.5. Micrografías de película delgada de SnS.

En la fig. 3.6 se muestra la morfología de las películas delgadas de CuI, con partículas de formas esféricas y una variación notable en su tamaño. Estas esferas exhiben una distribución heterogénea en cuanto a su diámetro, con algunas más grandes de aproximadamente 200 a 250 nm de diámetro, y otras más pequeñas de 30-50 nm.

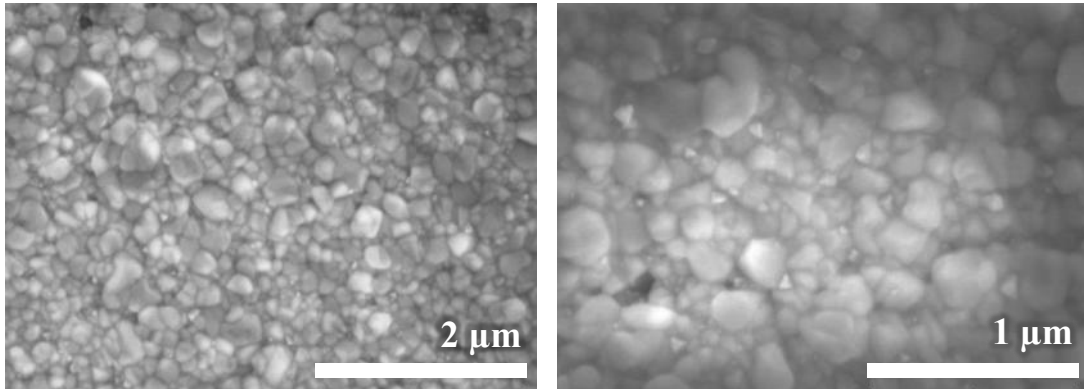


Figura 3.6. Micrografías de película delgada de CuI.

La fig. 3.7 se muestran las micrografías de la película delgada de SnS/Cu con una morfología similar a la de las hojuelas del SnS, donde esta fase constituye la estructura principal con incrustaciones dispersas de Cu. Esta morfología tipo hojuelas sugiere una posible disposición alargada y uniforme de los materiales en la película delgada.

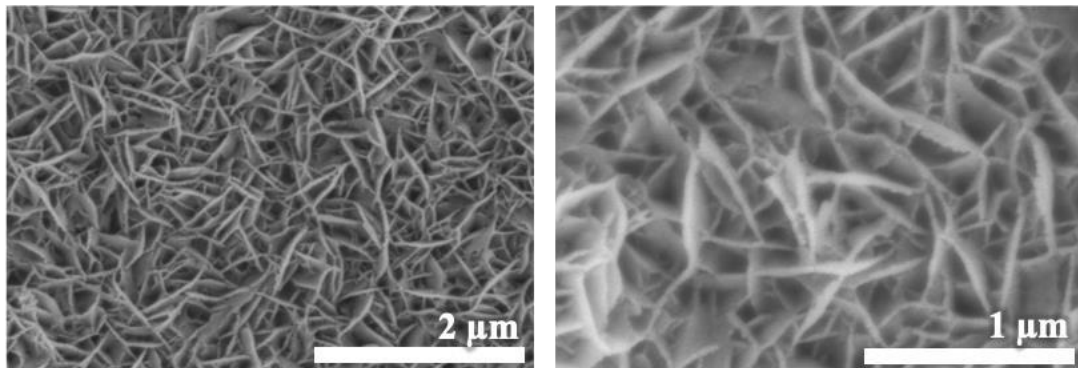


Figura 3.7. Micrografías de película delgada de SnS/Cu.

En la fig. 3.8, se presentan las micrografías correspondientes al espesor de 75 y 100 nm de Cu iodizadas mediante vapor. En estas imágenes, se puede apreciar una formación esférica irregular, con notables agrupaciones. El tamaño de grano promedio, evaluado a través del software Image J, se estima en aproximadamente 75 nm. Asimismo, se exhiben las micrografías para la variación de 100 nm de Cu. Aquí, se observa una morfología esférica irregular con una mayor homogeneidad. El tamaño de grano promedio, determinado mediante el software Image J, se estima en alrededor de 94 nm. Se destaca, en particular, el crecimiento del CuI sobre el SnS, generando una morfología diferente respecto a la estructura

convencional tanto de la fase de SnS como del CuI reportadas previamente [26], [33]. Estos resultados indican una influencia significativa del espesor de Cu en la morfología final de las películas delgadas de SnS/Cu iodizadas.

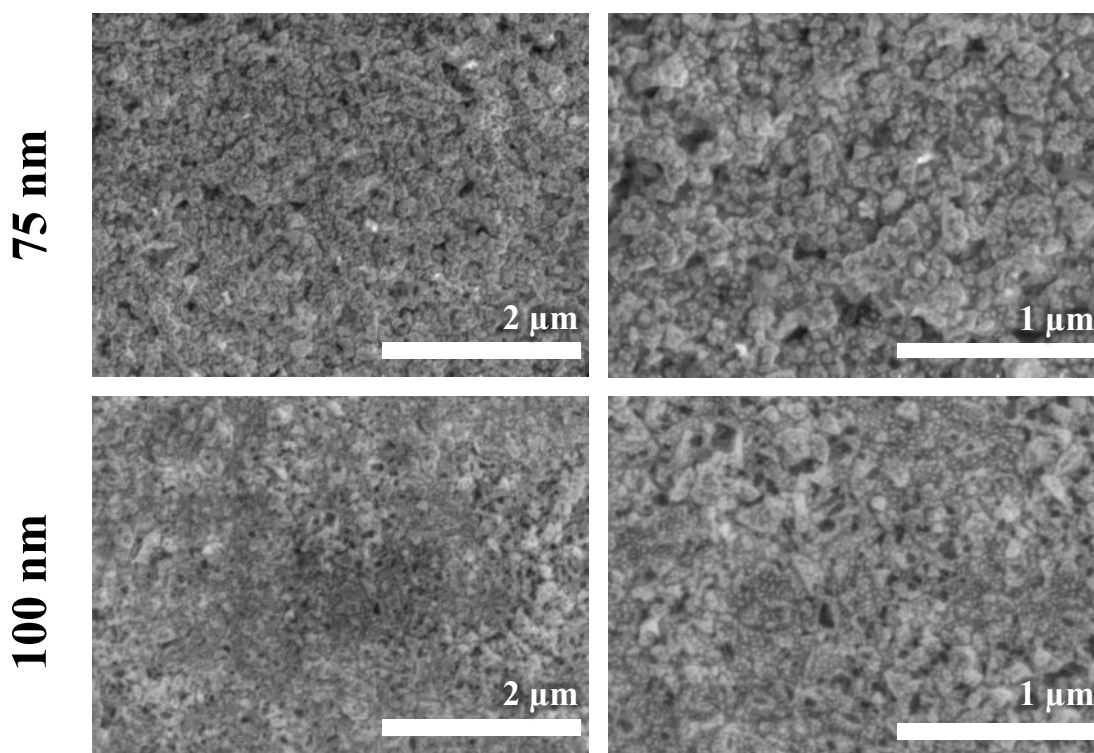


Figura 3.8. Micrografías de muestra SnS/CuI con variación de Cu (75 y 100 nm) iodizadas mediante vapor.

En la fig. 3.9 se muestran las micrografías correspondientes a películas delgadas de SnS/Cu iodizadas utilizando un horno de microondas, con variaciones en el espesor de Cu de 75 y 100 nm. En el caso de la variación de espesor de 75 nm, se observa una morfología mayormente homogénea con una formación esférica, aunque también se presentan algunas aglomeraciones. El tamaño de grano promedio, determinado a través de la imagen J, fue de 210 nm. En la variación de espesor de 100 nm, se evidencia una morfología mayormente homogénea y definida, con una formación esférica. El tamaño de grano promedio en este caso fue de 188 nm, calculado mediante el software Image J.

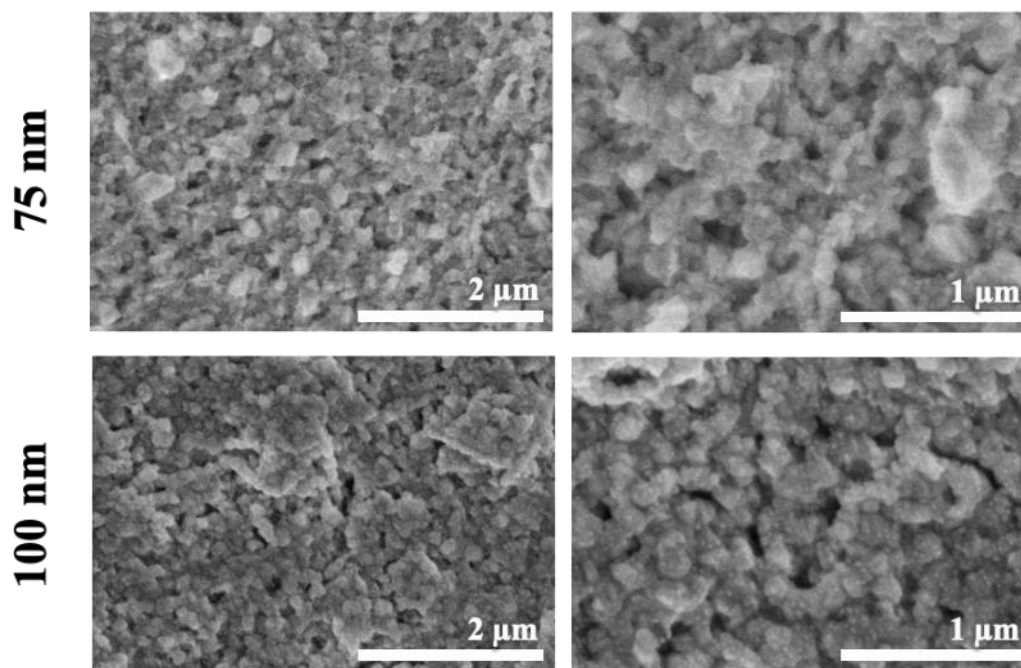


Figura 3.9. Micrografías de muestra SnS/CuI con variación de Cu (75 y 100 nm) iodizadas utilizando un horno de microondas.

3.1.3 Caracterización química elemental

3.1.3.1 Análisis por EDX

Se determinó la composición elemental de películas delgadas de SnS/Cu con variaciones de espesor de Cu (75 y 100 nm), iodizadas mediante vapor, utilizando análisis de dispersión de energía de rayos X (EDX) en la fig. 3.10 se presenta las imágenes de microscopía electrónica de barrido y espectro de EDX. Los resultados detallados se presentan en la tabla 3.1

Tabla 3.1. Composición elemental EDX de muestras de SnS/CuI, con variaciones de 75 y 100 nm de Cu iodizadas mediante vapor.

Muestra/Elemento	S (%)	Cu (%)	Sn (%)	I (%)
75 nm	25.6	25.5	29.3	19.6
100 nm	19.5	32.7	21.8	26

En el caso de la variación de 75 nm, se observa un aumento sustancial en el contenido de Sn en la fase de SnS en comparación con el azufre. De manera similar, en la fase de CuI, se evidencia una mayor presencia de Cu en relación con el yodo. Además, en la variación de 100 nm, se destaca una presencia aún más marcada de Sn en la fase de SnS. En la fase correspondiente de CuI, la proporción de Cu respecto al I es aún más pronunciada.

Al comparar ambas variaciones (75 nm y 100 nm) en este contexto, se resalta que la cantidad de I es considerablemente mayor en la variación de 100 nm. Este fenómeno se atribuye a la asociación con el Cu, ya que se observa un aumento en la cantidad de yodo, a diferencia de lo observado en la variación de 75 nm.

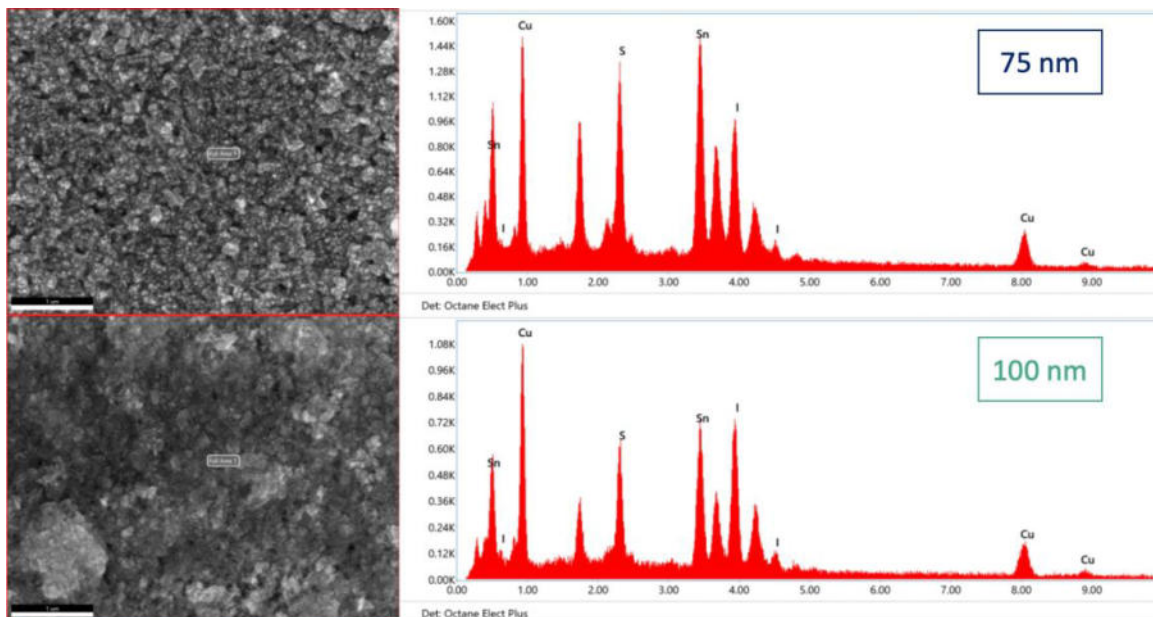


Figura 3.10. Imágenes de microscopía electrónica de barrido y espectro de EDX, de las películas de SnS/CuI con variaciones de 75 y 100 nm de Cu, iodizadas mediante vapor.

Se realizó un mapeo a la muestra con la variación de 75 nm de Cu iodizada por vapor, para determinar la distribución de los elementos en la muestra. En la figura 3.11 se presentan los resultados de dicho mapeo, con los elementos principales de la muestra: S, Sn, I, Cu, los cuáles se puede observar que presentan una distribución uniforme a través del área analizada.

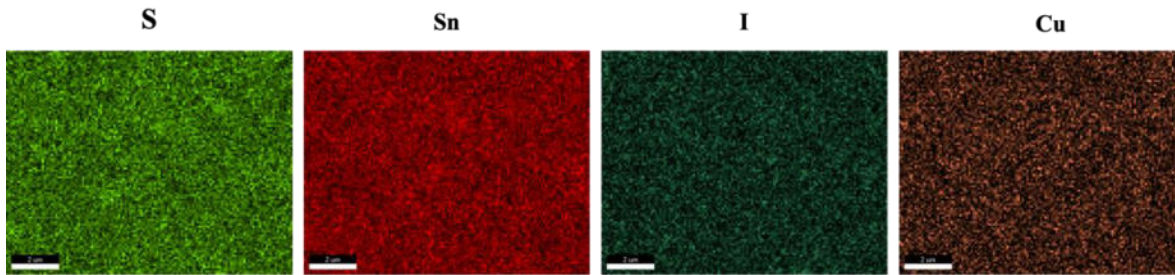


Figura 3.11. Mapeo elemental por EDX de S, Sn, I y Cu, con una variación de Cu de 75 nm, iodizadas mediante vapor.

En la fig. 3.12 se muestran los resultados de la composición elemental de películas delgadas de SnS/Cu con variaciones en el espesor de Cu (75 y 100 nm), las cuales fueron iodizadas mediante un horno de microondas. En la tabla 3.2 se presentan los detalles de la composición elemental obtenida mediante EDX.

Tabla 3.2. Composición elemental EDX de muestras de SnS/CuI, con variaciones de 75 y 100 nm de Cu iodizadas mediante horno microondas.

Muestra/Elemento	S (%)	Cu (%)	Sn (%)	I (%)
75 nm	21.3	32	26.7	20
100 nm	22.5	28.5	28.1	20.8

En la variación de 75 nm, se percibe un aumento significativo en el contenido de Sn en la fase de SnS en contraste con la proporción de azufre. De manera análoga, en la fase de CuI, se evidencia una presencia más marcada de Cu en comparación con el I.

Por otro lado, en la variación de 100 nm, se destaca una presencia aún más notable de Sn en la fase de SnS. En la correspondiente fase de CuI, la proporción de cobre respecto al I es aún más acentuada.

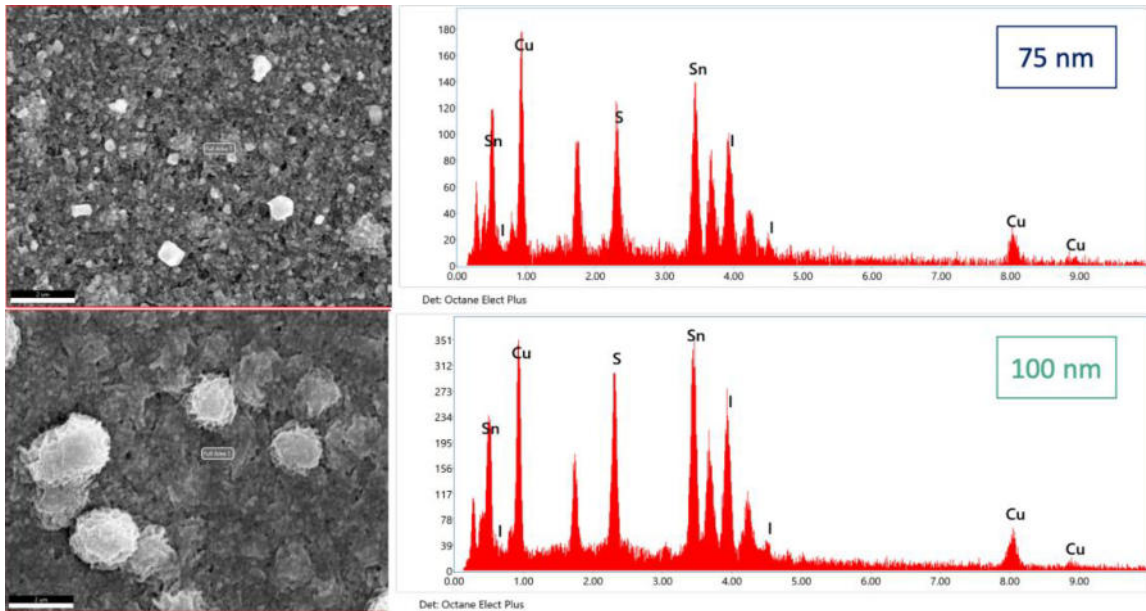


Figura 3.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido y espectro de EDX, de las películas de SnS/CuI con variaciones de 75 y 100 nm de Cu, iodizadas mediante horno de microondas.

En el caso de la muestra con 75 nm de Cu con tratamiento de iodización mediante horno de microondas, se realizó un mapeo elemental para determinar la distribución de sus elementos constituyentes. La figura 3.13 muestra las imágenes correspondientes a la distribución de los elementos: S, Sn, I y Cu, en los cuáles se aprecia una distribución homogénea de dichos elementos sobre la superficie analizada, de lo cual se concluye, al igual que en el caso de la muestra con iodización por vapor, que los elementos están distribuidos de manera homogénea en la película.

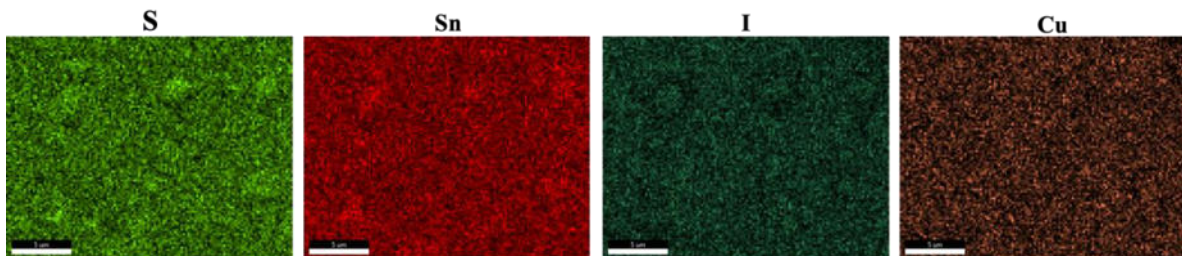


Figura 3.13. Mapeo elemental por EDX de S, Sn, I y Cu, con una variación de Cu de 75 nm, iodizadas mediante horno de microondas.

3.1.3.2 Análisis elemental y estado químico por XPS

Se empleó la técnica de XPS para investigar el entorno químico y determinar los estados de oxidación de los elementos presentes en películas delgadas de SnS/CuI con variaciones de 75 y 100 nm, las cuales fueron iodizadas mediante un proceso de vapor. Las figuras 3.14 y 3.15 presentan el espectro tipo survey cuyo análisis reveló la presencia de picos característicos de los elementos Cu, Sn, S, I, C y O en la superficie de la muestra. La detección de oxígeno (O) y carbono (C) en el espectro se atribuyó a la contaminación superficial de la película, eliminada posteriormente mediante un proceso de decapado con iones de argón (Ar^+). Este paso de pretratamiento permitió mejorar la precisión de la caracterización elemental al eliminar las contribuciones triviales de O y C, resultando así la presencia significativa de los elementos de interés (Cu, Sn, S e I) en la superficie analizada.

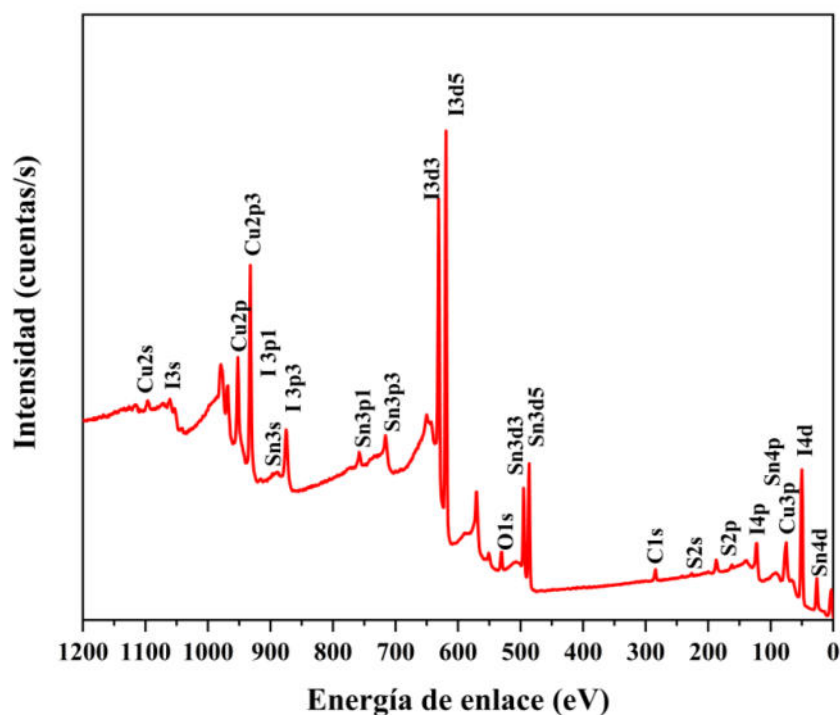


Figura 3.14. Espectro survey de la película delgada de SnS/CuI, con variación de 75 nm de Cu, iodizada mediante vapor.

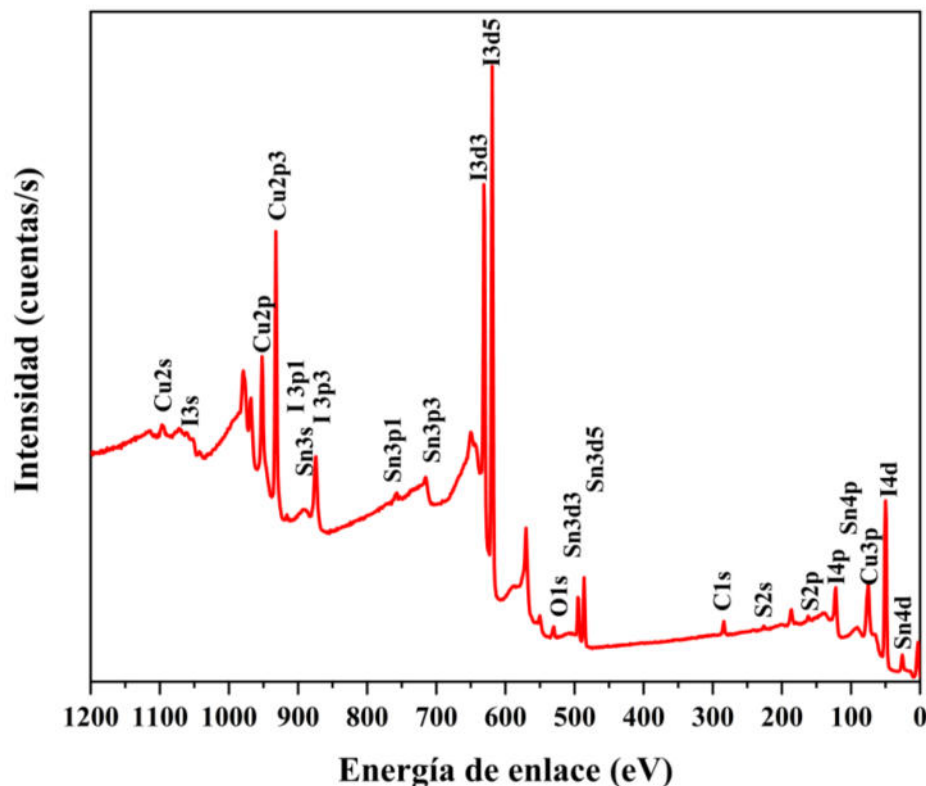


Figura 3.15. Espectro survey de la película delgada de SnS/CuI, con variación de 100 nm de Cu, iodizada mediante vapor.

En las Figuras 3.16 y 3.17 se exhiben los espectros de alta resolución de los elementos encontrados, donde se evidencia una predominancia de Sn, Cu e I, con menor cantidad de S. En el espectro de alta resolución de Sn, se identificaron dos picos en la variación de 75 nm (fig. 3.16 (a)) localizados en energías de enlace de 486.33 y 494.74 eV. Para la muestra de 100 nm (fig. 3.17 (a)), también se detectaron los mismos picos ligeramente recorridos, en 486.61 y 495.01 eV; ambos casos las señales corresponden a los picos de Sn 3d_{5/2} y Sn 3d_{3/2} respectivamente, que corresponden a los valores reportados en la literatura para el Sn (II).

Para el caso del azufre (S), se detectó una señal un tanto ruidosa, debido a la baja cantidad de azufre detectado, posiblemente debido al uso de los iones de argón en el proceso de limpieza, que removieron mayor cantidad de azufre que del resto de los elementos. Al aplicar una deconvolución a dicho espectro, se puede apreciar un par de picos correspondientes a energías de enlace de 163.55 y 162.35 eV, las cuales son señales de S 2p_{1/2} y S 2p_{3/2},

respectivamente, correspondientes al S⁻². En cuanto al Cu, se observaron picos a 930.9 y 950.69 eV en la variación de 75 nm (fig. 3.16 (c)) y a 932.03 y 951.77 eV en la variación de 100 nm (fig. 3.17 (c)), los cuales corresponde a las señales de Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2} sin la presencia de satélites, confirmando la presencia de Cu (I) concordando con estudios previos [3].

En relación con el yodo (I), se identificaron picos en 630.56 y 619.14 eV en la variación de 75 nm (fig. 3.16 (d)) y a 619.5 y 630.94 en la variación de 100 nm (fig. 3.17 (d)), correspondiendo a las señales de I 3d_{5/2} e I 3d_{3/2}, respectivamente. Estos resultados están en concordancia con la información documentada en la literatura, lo cual confirma de manera concluyente la presencia de yodo (I⁻¹) en la muestra, debido a la fase de CuI [51].

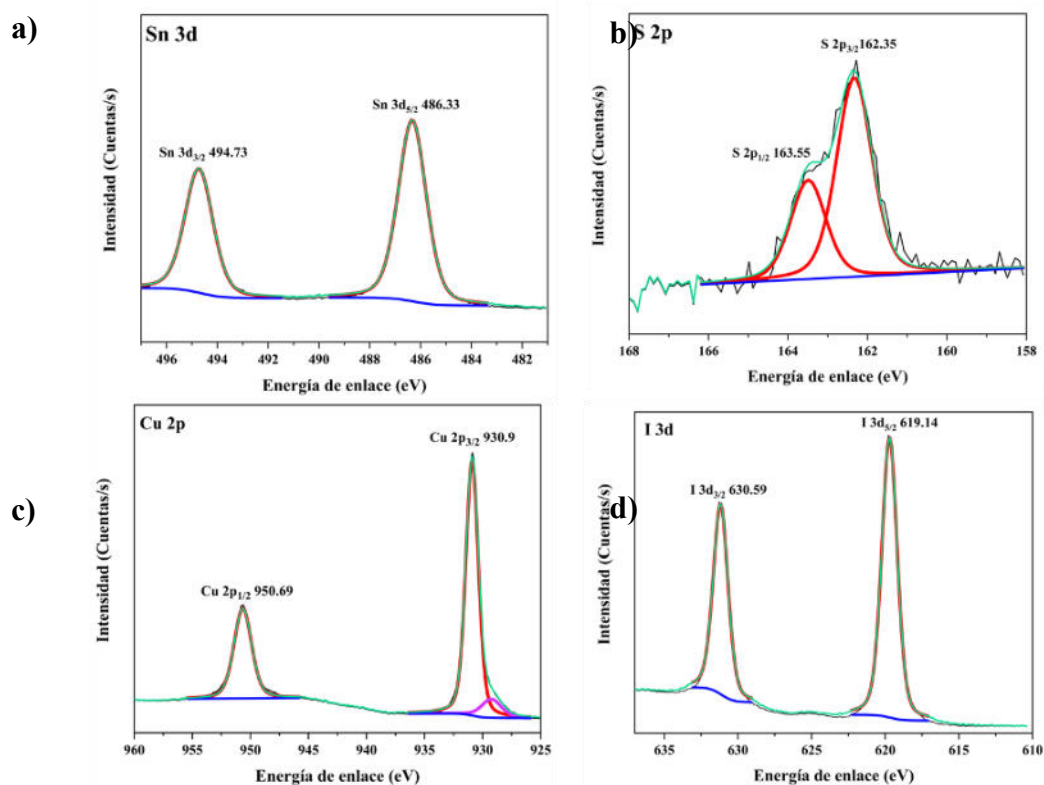


Figura 3.16. Espectros de alta resolución de a) Sn 3d, b) S 2p, c) Cu 2p, d) I 3d, de la película delgada de SnS/CuI con variación 75 nm de Cu, iodizadas mediante vapor.

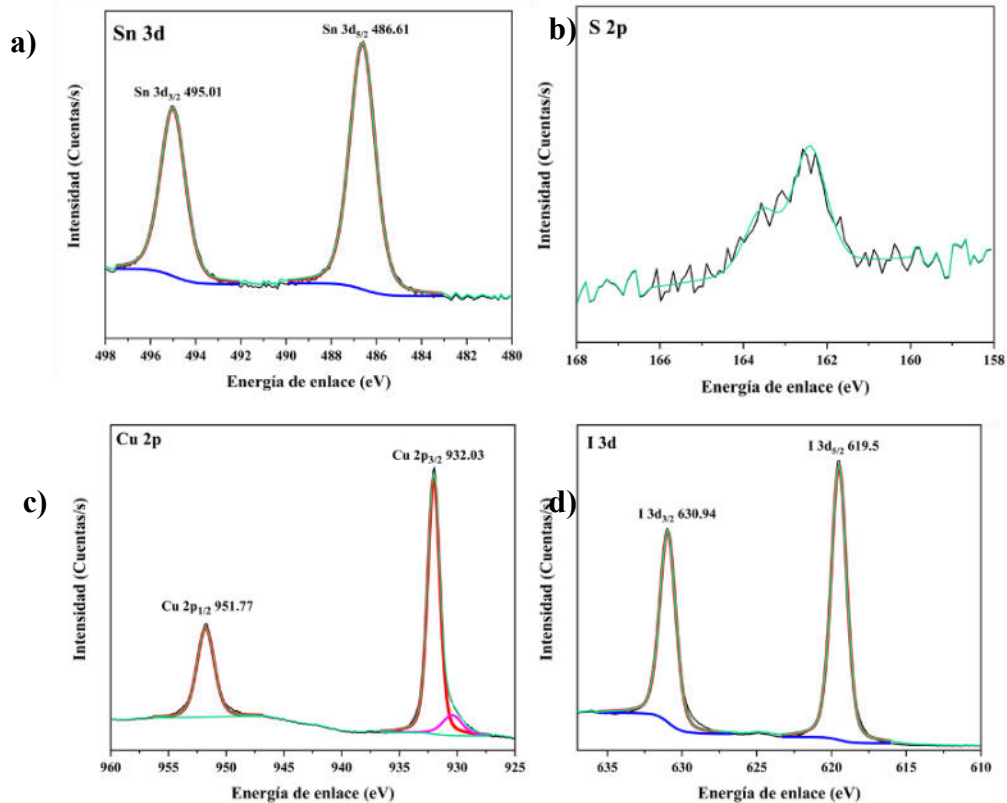


Figura 3.17. Espectros de alta resolución de a) Sn 3d, b) S 2p, c) Cu 2p, d) I 3d, de la película delgada de SnS/CuI con variación 100 nm de Cu, iodizadas mediante vapor.

A las muestras se les realizó un análisis de perfil de profundidad (depth profile) que consiste en el análisis de XPS cada que se hace un decaído (con iones de argón) para remover parte de la muestra (10-20 nm/decaído). Este análisis se hace hasta alcanzar el sustrato, con el propósito de evaluar la distribución de los elementos constituyentes y la composición en diferentes niveles y verificar la homogeneidad de la muestra. La fig. 3.18 exhibe el análisis del perfil de profundidad mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, enfocado en los elementos Cu, I, Sn y S, con respecto a la variación de la muestra de Cu de 100 nm. La constante presencia de Cu, I y Sn en la muestra fue confirmada mediante la identificación de picos característicos claramente definidos en el análisis del perfil de profundidad.

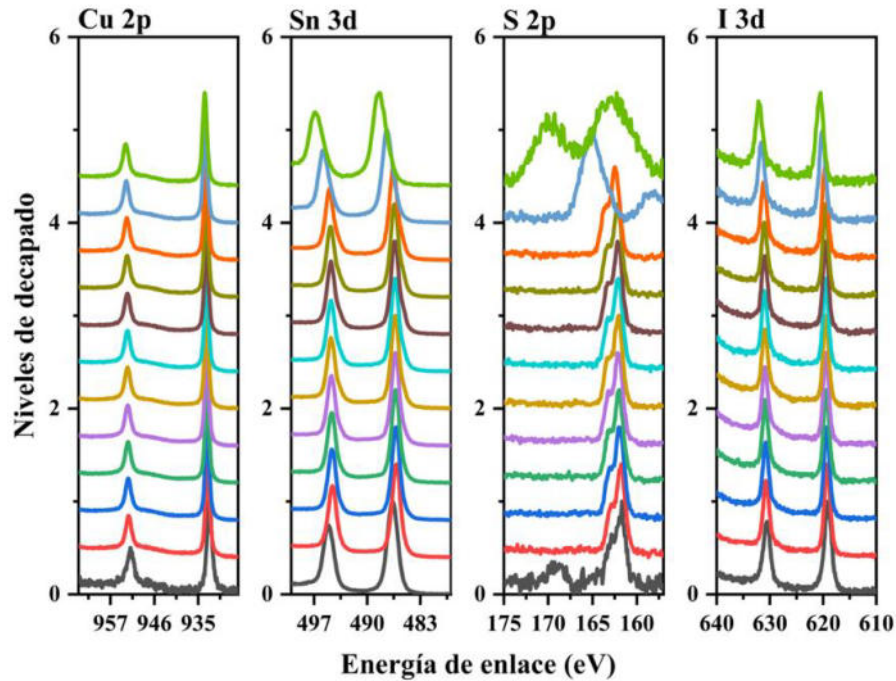


Figura 3.18. El perfil de profundidad de la película delgada SnS/CuI con variación de 100 nm de Cu iodizada mediante vapor, mostrando la presencia de los elementos en todo el espesor de la película.

El mismo análisis se realizó a las muestras sometidas a un proceso de iodización mediante horno de microondas, permitiendo así una evaluación precisa de su composición y propiedades superficiales. Los resultados encontrados fueron muy semejantes a las muestras iodizadas mediante el proceso de vapor, encontrando la presencia de los elementos constituyentes de las muestras (Cu, Sn, S, I), además de las impurezas superficiales (C, O) lo cual se presenta en los espectros tipo survey de las figuras 3.19 y 3.20.

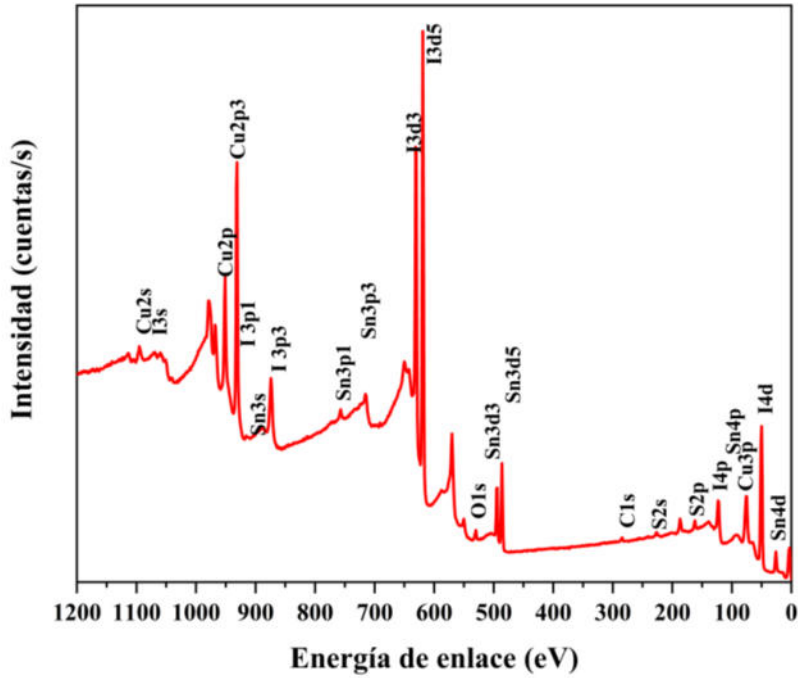


Figura 3.19. Espectro survey de la película delgada de SnS/CuI, con variación de 75 nm de Cu, iodizada mediante horno de microondas.

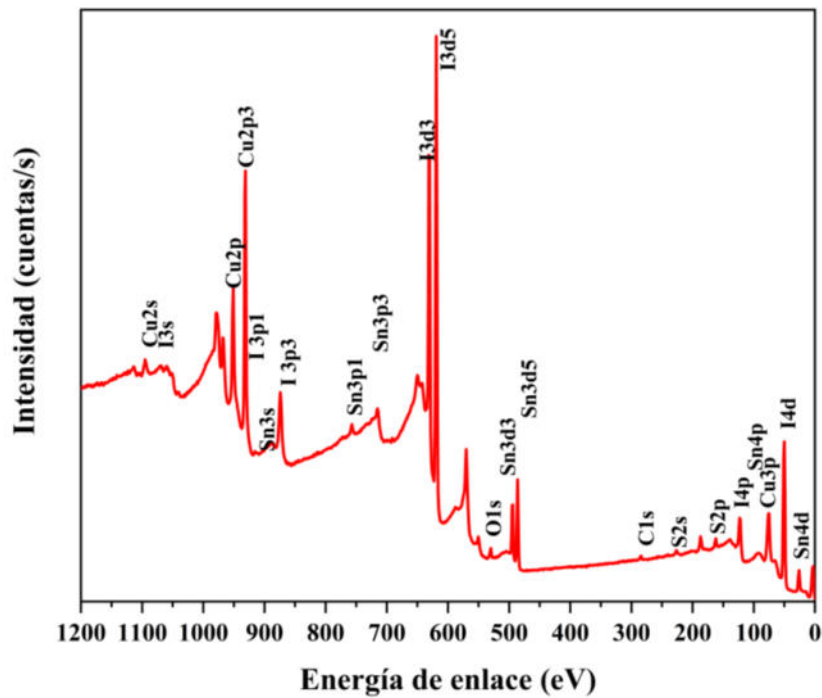


Figura 3.20. Espectro survey de la película delgada de SnS/CuI, con variación de 100 nm de Cu, iodizada mediante horno de microondas.

En las figuras 3.21 y 3.22 se presentan los espectros de alta resolución, donde se destaca la presencia predominante de Sn, Cu e I, con cantidades insignificantes de S, menores inclusive que las muestras anteriores.

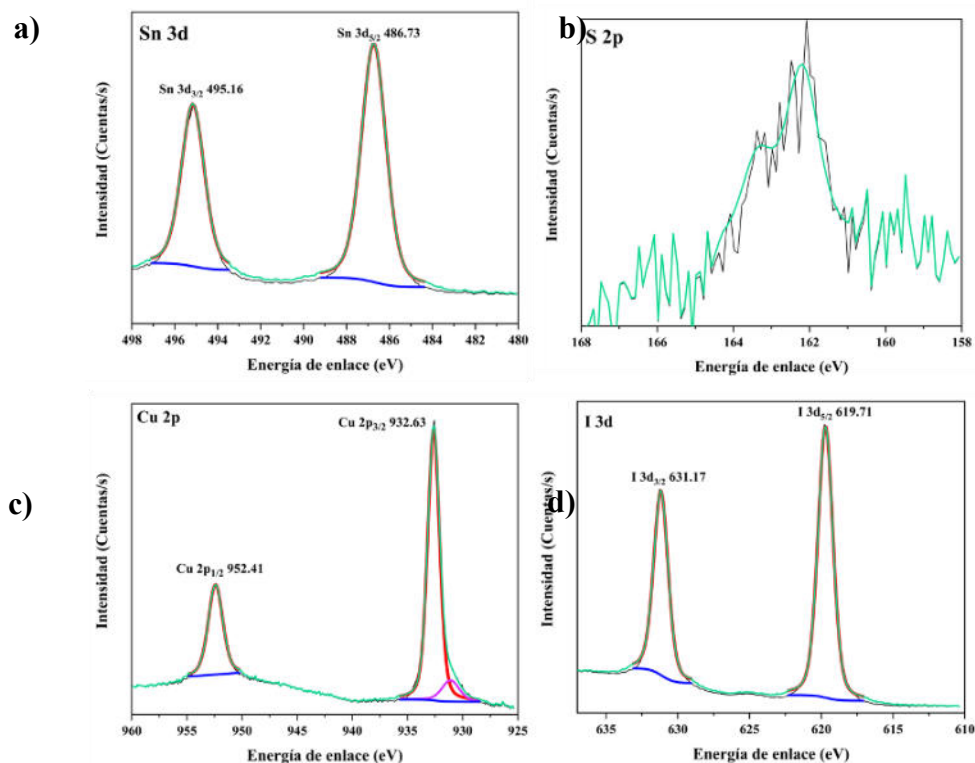


Figura 3.21. Espectros de alta resolución de a) Sn 3d, b) S 2p, c) Cu 2p, d) I 3d, de la película delgada de SnS/CuI con variación 75 nm de Cu, iodizadas mediante horno de microondas.

En el espectro de alta resolución de Sn, se identificaron dos picos en la variación de 75 nm (fig. 3.21 (a)) ubicados en 486.73 y 495.16 eV, mientras que en la variación de 100 nm (fig. 3.22 (a)), también se observaron picos en 486.72 y 495.15 eV, los cuales corresponden a las señales de Sn 3d_{5/2} y Sn 3d_{3/2} consistentes con los valores documentados en la literatura para el estaño Sn (II) [52]. Para el caso del azufre (S), se detectó una señal muy baja con mucho nivel de ruido pero se alcanza a observar que corresponde a las señales del S 2p_{1/2} y S 2p_{3/2} ya que se tiene un pico ancho localizado en aprox. 162 eV, sin embargo no es posible su deconvolución. En el caso de la muestra con 100 nm, la señal es aún de menor intensidad, debido a la poca presencia de azufre en la superficie de esta muestra. Respecto al Cu, se detectaron picos a 932.63 y 952.41 eV en la variación de 75 nm (fig. 3.21 (c)) y a 932.67 y

952.45 eV en la variación de 100 nm (fig. 3.22. (c)), confirmando la presencia de Cu 2p_{3/2} y Cu 2p_{1/2} del Cu (I) ya que no se observan satélites en el espectro, de acuerdo con [3]. En cuanto al I, se identificaron las señales de I 3d_{5/2} e I 3d_{3/2}, con los respectivos picos a 619.71 y 631.17 eV en la variación de 75 nm (fig. 3.21 (d)) y a 619.76 y 631.25 en la variación de 100 nm (fig. 3.22 (d)). Estos resultados concuerdan con la información consignada en la literatura, validando de manera concluyente la presencia de yodo en la muestra [52].

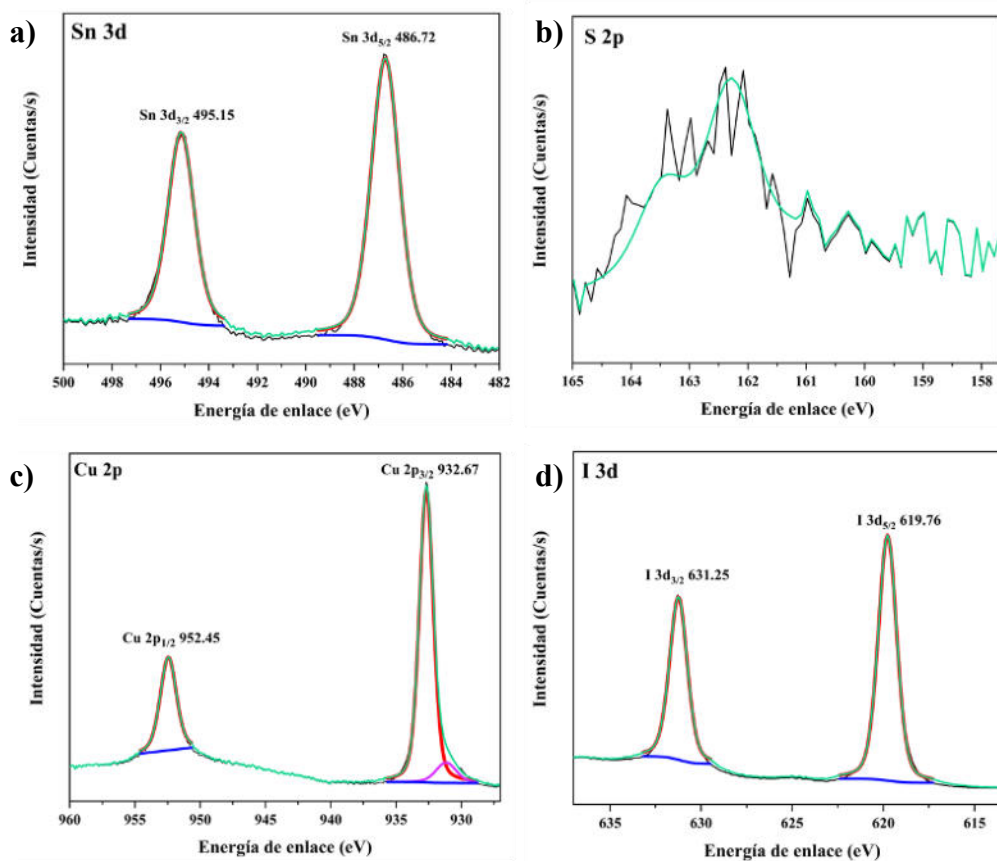


Figura 3.22. Espectros de alta resolución de a) Sn 3d, b) S 2p, c) Cu 2p, d) I 3d, de la película delgada de SnS/CuI con variación 100 nm de Cu, iodizadas mediante horno de microondas.

De igual manera, se realizó el perfil de profundidad de la muestra para evaluar la distribución de los elementos constituyentes y la composición en diferentes niveles. La fig. 3.23 presenta el análisis del perfil de profundidad mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, enfocándose en los elementos Cu, I, Sn y S, con respecto a la variación de la muestra de Cu de 100 nm. La constante presencia de Cu, I y Sn en la muestra fue confirmada mediante la

identificación de picos característicos claramente definidos en el análisis del perfil de profundidad. Se concluye que las muestras son homogéneas en todo su espesor.

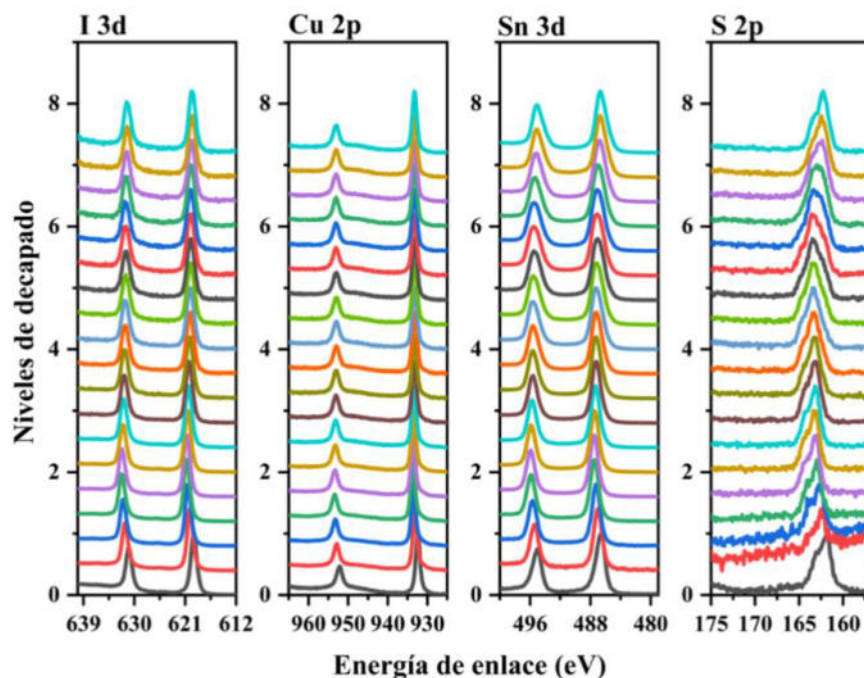


Figura 3.23. El perfil de profundidad de la película delgada SnS/CuI con variación de 100 nm de Cu iodizada mediante horno de microondas, mostrando la presencia de los elementos en todo el espesor de la película.

De los resultados obtenidos del análisis por XPS, podemos observar la presencia de los elementos constituyentes de las fases detectadas por DRX y por EDX, confirmando la presencia de las fases de SnS y de CuI, de acuerdo a las energías de enlace observadas para cada elemento. También, el análisis de Depth profile mostró que todos los elementos (Sn, S, I, Cu) están distribuidos de manera uniforme en el espesor de las muestras, lo que concuerda con el análisis realizado por EDX. Además, mediante DRX se determinó mayor presencia de la fase de CuI, sin embargo, mediante XPS podemos observar la presencia de Sn y S en todo el espesor. Esto puede ser debido a que la fase de CuI presenta mayor cristalinidad que la de SnS, por eso dominan los picos correspondientes a las reflexiones de los planos de CuI sobre los de SnS en ambas muestras.

3.1.6 Propiedades Ópticas

3.1.6.1 Espectroscopia UV-Vis- NIR

Las propiedades ópticas de las películas delgadas de SnS/CuI, con espesores variables de 75 y 100 nm de Cu, fueron analizadas a través de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR. En la fig. 3.24 (a-b), se exhiben los valores de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas de SnS/Cu iodizadas mediante vapor. Se destaca una elevada transmitancia en las regiones superiores a 1500 nm, una reflectancia promedio del 10%, y un intervalo de absorción comprendido entre 700-1200 nm.

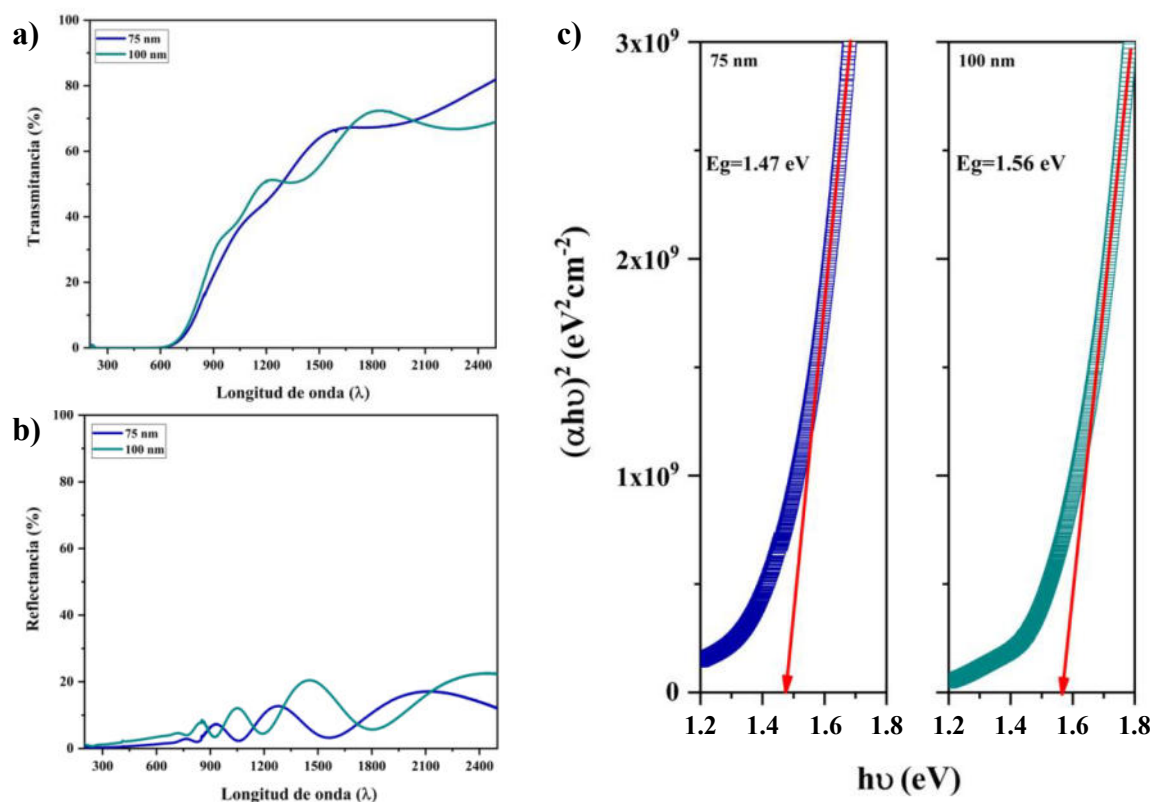


Figura 3.24. a) Transmitancia, b) reflectancia y c) brecha de energía de muestras SnS/CuI con variaciones de Cu (75 y 100 nm), iodizadas mediante vapor.

Para conocer el coeficiente de absorción óptica, se empleó la ecuación 5 a las películas, obteniendo altos valores aproximados a $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible del espectro. La brecha de energía óptica (E_g) de las películas se calculó mediante la aplicación del método Tauc (ecu. 6), cuyos resultados se presentan en la fig. 3.24 (c). Dichos resultados revelan una brecha de energía directa de 1.47 eV y 1.56 eV en las películas delgadas de variaciones 75 y 100 nm, respectivamente.

En la fig. 3.25 (a-b), se presentan las propiedades ópticas de las películas delgadas de SnS/Cu tratadas con iodo mediante horno de microondas. El coeficiente de absorción óptica para estas muestras dio como resultado, valores aproximados de $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$. La brecha de energía (fig. 3.25 (c)) de las películas preparadas mediante este método, presentó valores de brechas de energía directas de 1.08 eV y 1.49 eV en las películas delgadas con variaciones de 75 y 100 nm, respectivamente. Estos valores son muy cercanos a la brecha de energía reportada para la fase de SnS en el rango de 1.1-1.2 eV [26,41] y muy alejado de las brechas del CuI que es reportado como material transparente, con brechas superiores a los 2.8 eV [32-34].

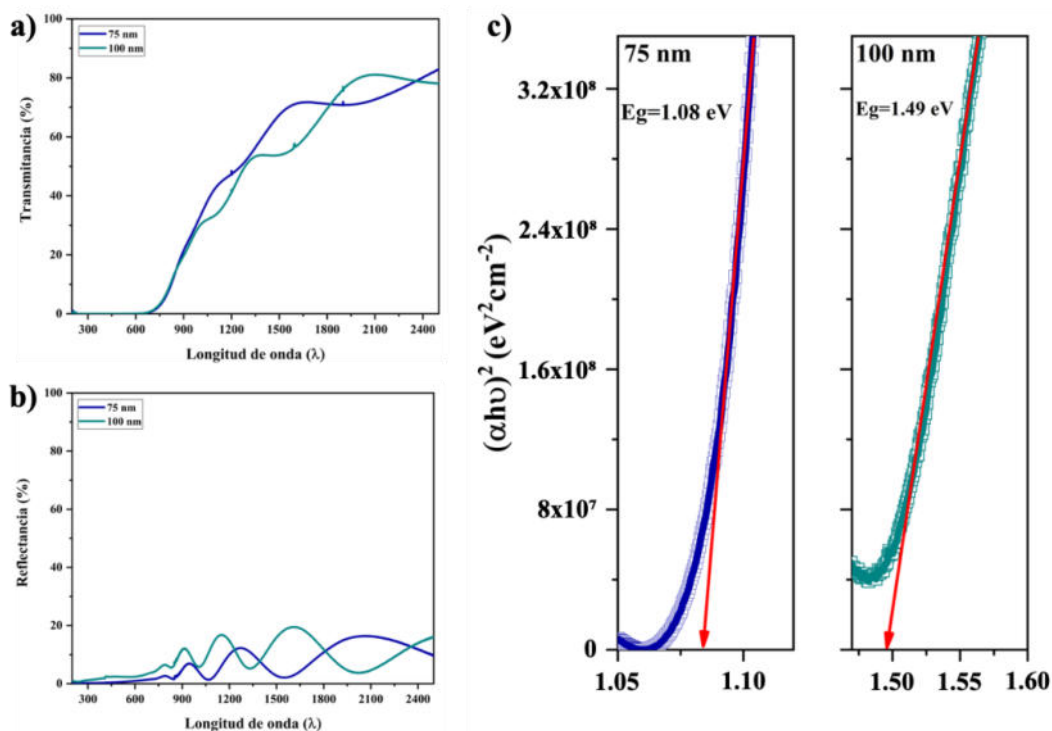


Figura 3.25. a) Transmitancia, b) reflectancia y c) brecha de energía de muestras SnS/CuI con variaciones de Cu (75 y 100 nm), iodizadas mediante horno de microondas.

3.1.7 Propiedades eléctricas

3.1.7.1 Fotorrespuesta

La conductividad eléctrica de las películas depositadas exhibe variaciones en función del espesor de cobre y del método de iodización. Se observa una respuesta de fotoconductividad en películas delgadas de SnS/Cu con espesores de cobre de 75 y 100 nm, las cuales fueron iodizadas mediante el proceso de vapor.

Para evaluar esta respuesta, se realizaron mediciones de corriente sin exposición a la luz durante 20 segundos, seguidas de 20 segundos bajo una fuente de luz halógena de 50 W y, finalmente, 20 segundos en completa oscuridad (ver fig. 3.21). Los valores de conductividad eléctrica en oscuridad de las películas delgadas de SnS/CuI son de $0.53 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $1.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para las muestras de 75 y 100 nm, respectivamente.

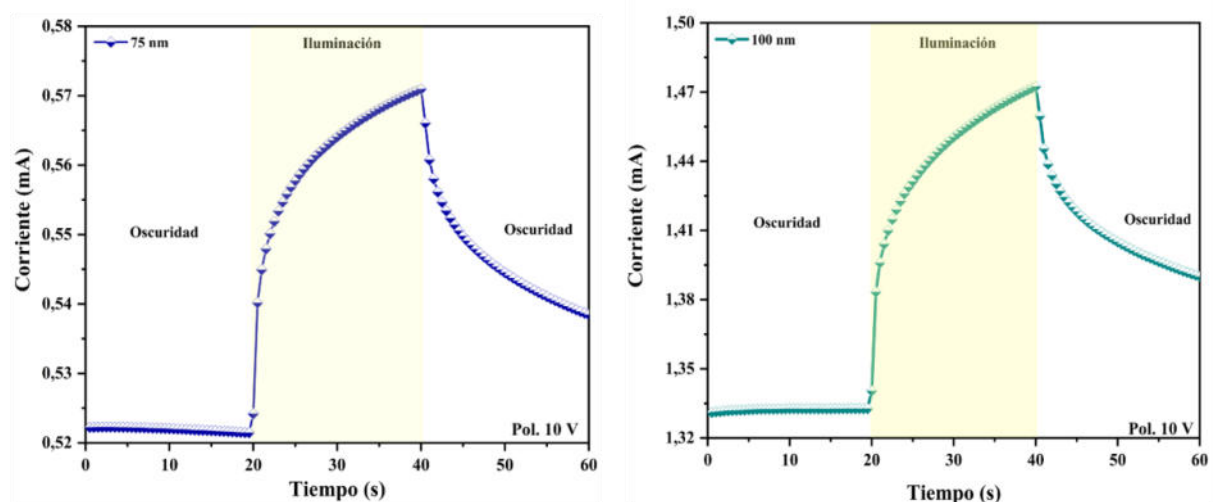


Figura 3.26. Fotorrespuesta de muestra SnS/Cu con variación de Cu (75 y 100 nm), iodizadas mediante vapor.

En la fig. 3.22, se presenta la fotoconductividad en películas delgadas de SnS/Cu con espesores de cobre de 75 y 100 nm, iodizadas mediante el horno de microondas. Estas muestras también mostraron fotosensibilidad, y valores de conductividad eléctrica en oscuridad de 0.06 y $0.318 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

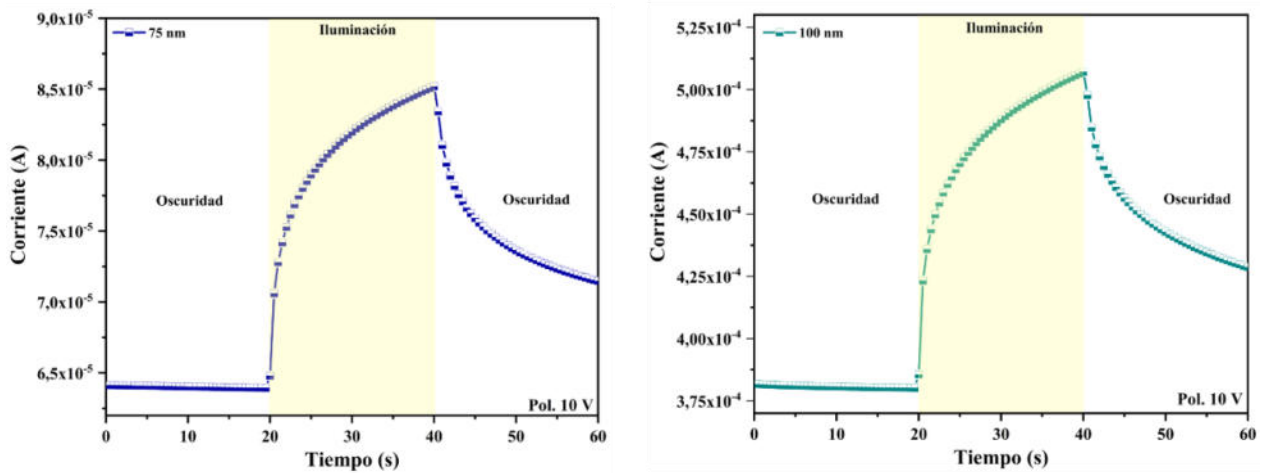


Figura 3.27. Fotorrespuesta de muestra SnS/Cu con variación de Cu (75 y 100 nm), iodizadas mediante horno de microondas.

3.2 Caracterización de celda mediante curvas J-V

Las películas preparadas en esta investigación fueron incorporadas en estructuras fotovoltaicas, obteniendo dos celdas, la primera de ellas mediante películas iodizadas mediante vapor y la otra usando el horno de microondas, en ambos casos se incorporó solamente la muestra cuya variación fue de 100 nm de Cu, y se utilizó una capa de CdS como material tipo ventana.

En la fabricación de la primera configuración fotovoltaica FTO/CdS/SnS/CuI/Ag, se empleó una película delgada de SnS/CuI como material absorbedor, iodizada mediante el método de vapor.

Uno de los parámetros importantes a calcular en las celdas solares, es el factor de llenado (FF), el cuál se puede calcular a partir de la curva J-V, utilizando la ecuación siguiente:

$$FF = \frac{V_{mp} \cdot I_{mp}}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (8)$$

donde V_{mp} e I_{mp} son el voltaje y corriente máxima, V_{oc} es el voltaje a circuito abierto, I_{sc} es la corriente de corto circuito, FF es el factor de llenado.

Para la caracterización de las curvas J-V de las celdas, se utilizó un simulador solar (Oriol) con una radiación de 1000 W/m^2 y un filtro AM1.5. La radiación se hizo incidir a través del vidrio conductor (TCO) y el semiconductor tipo ventana (CdS). Se hicieron mediciones en oscuridad y bajo iluminación. La curva bajo la oscuridad presentada en la figura 3.23, muestra que hay una buena unión entre el material tipo ventana y el material absorbedor empleado, debido a que se tiene una curva típica de diodo rectificador. En lo que respecta a la curva bajo iluminación, podemos observar en la densidad de corriente-voltaje (J-V) del dispositivo que muestra los siguientes parámetros fotovoltaicos: $V_{oc}= 278 \text{ mV}$, $J_{sc}=0.093 \text{ mA cm}^{-2}$, y $FF=24\%$.

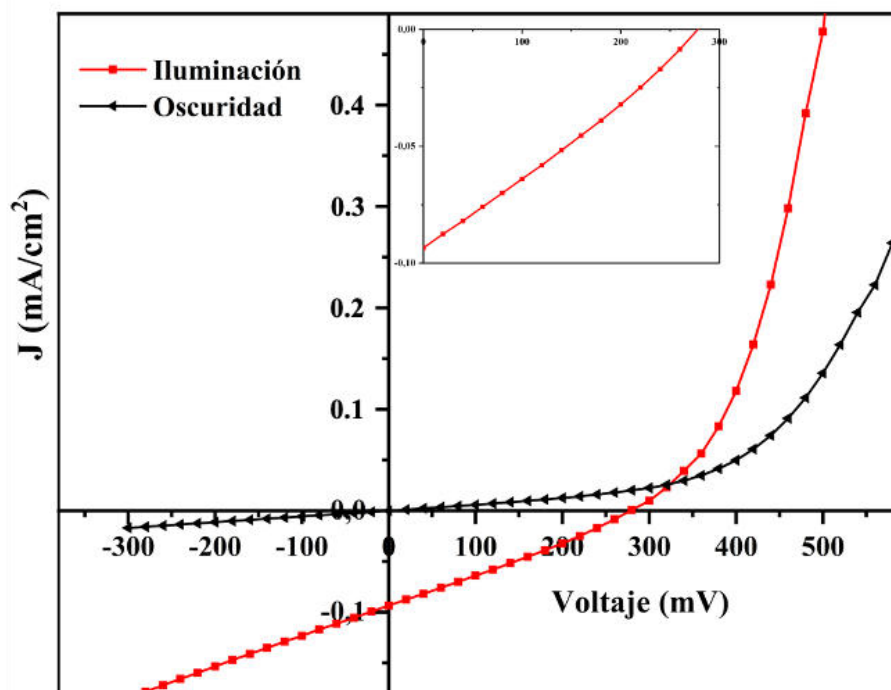


Figura 3.28. Curvas de densidad de corriente frente a voltaje de FTO/CdS/SnS/CuI/Ag, con variación de 100 nm de Cu y iodizada mediante vapor.

Se fabricó una segunda estructura fotovoltaica incorporando llevó a cabo la fabricación de una película delgada de SnS/CuI como material absorbedor, preparada con la variación de Cu de 100 nm, seguida de la iodización mediante un horno de microondas. La estructura fotovoltaica fue igual a la anterior: FTO/CdS/SnS/CuI/Ag. El análisis de la curva densidad

de corriente-voltaje (J-V) del dispositivo, mostrada en la figura 3.24, muestra que en la oscuridad no se tiene una buena unión rectificadora, ya que se aprecia una línea recta, lo cuál podría ser efecto de la difusión de cobre hasta el material tipo ventana. Sin embargo, la celda bajo iluminación sí mostró resultados: $V_{oc} = 220$ mV, $J_{sc} = 0.0168 \mu\text{A cm}^{-2}$ y un FF del 24%. Estos valores son indicativos del rendimiento del dispositivo en términos de conversión de energía solar en electricidad. Es evidente que el segundo método de iodización, resulta en valores de voltaje y corriente más bajos que en el primer caso.

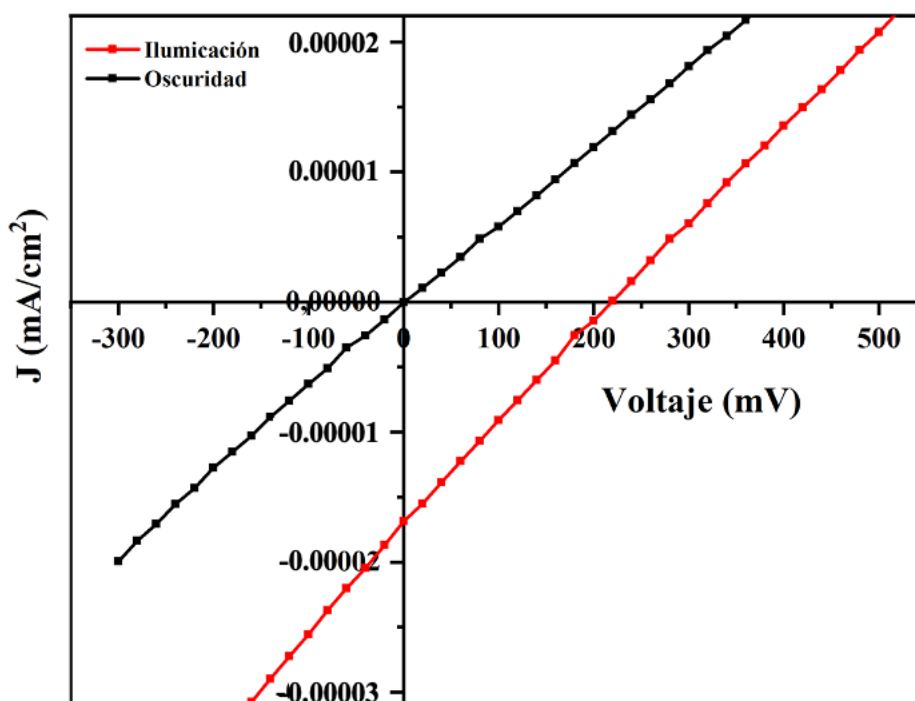


Figura 3.29. Curvas de densidad de corriente frente a voltaje de FTO/CdS/SnS/CuI/Ag con variación de 100 nm de Cu y iodizada mediante horno de microondas

Capítulo 4 . Conclusiones

Una vez finalizado el presente trabajo de investigación, se llegó a las siguientes conclusiones:

- Se obtuvieron películas delgadas de SnS preparadas por la técnica de depósito por baño químico, y sobre esta se depositó una capa de cobre con dos distintos espesores: 75 y 100 nm, mediante la técnica de evaporación térmica.
- Las películas delgadas obtenidas con la película de SnS y la capa de cobre evaporada, fueron sometidas a procesos de incorporación de azufre, empleando dos técnicas distintas: calentadas a bajas temperaturas (~ 100 °C) en presencia de vapor de yodo, y sometidas a tratamiento en un horno de microondas en presencia de yodo.
- Las películas tratadas con vapor mostraron un mejor tamaño de cristalito en comparación con las tratadas con horno de microondas, especialmente en el caso de las películas de 100 nm. La orientación preferencial en el plano (111) del CuI fue evidente en todas las muestras, y se observó la presencia de SnS en todas las películas. El método de tratamiento térmico y la variación en el espesor de la capa de cobre afectaron significativamente la calidad y tamaño de cristalito en las películas delgadas de SnS/CuI.
- A través espectroscopia Raman ambos métodos fueron capaces de formar la fase tetragonal Cu_2SnS_3 , pero la variación en el espesor de la película de Cu influyó más significativamente en la posición de los picos en el método de iodización por vapor.
- La variación en el espesor de Cu tiene una influencia significativa en la morfología final de las películas delgadas de SnS/Cu iodizadas, tanto en el método de deposición de vapor como en el de horno de microondas. Se observan diferencias en la homogeneidad y tamaño de grano, y se destaca el crecimiento del CuI sobre el SnS, generando morfologías distintas a las estructuras convencionales reportadas en la literatura.
- En la caracterización elemental y composición a través de EDX presenta que los resultados indican que la variación en el espesor de Cu influye en la composición elemental de las películas, afectando las proporciones de Sn, S, Cu e I en las fases de SnS y CuI. La asociación de yodo con el cobre es más evidente en la variación de 100 nm en ambos métodos de iodización. A través de XPS se demostró la presencia y

distribución de los elementos en las películas delgadas de SnS/CuI, proporcionando información detallada sobre su composición y propiedades superficiales.

- En cuanto a las brechas de energía, se observa que las películas iodizadas por vapor presentan brechas de 1.47 eV y 1.56 eV, mientras que las iodizadas por microondas tienen brechas de 1.08 eV y 1.49 eV.
- Las películas delgadas de SnS/Cu presentan una respuesta fotoconductive, con variaciones en la conductividad eléctrica en función del espesor de cobre y del método de iodización empleado.

La fotosensibilidad es evidente en ambas variaciones, ya sea mediante vapor u horno de microondas, con distintos valores de conductividad eléctrica en oscuridad para cada caso. En el caso de iodización por vapor se obtuvieron valores de $0.53 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $1.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para las muestras de 75 y 100 nm, respectivamente.

Mientras que en la iodización mediante horno de microondas se obtuvieron valores de 0.06 y $0.318 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, para las muestras de 75 y 100 nm, respectivamente

- Ambas muestras con variación de 100 nm, con los diferentes tipos de iodización se incorporaron en estructuras fotovoltaicas, mostrando voltajes cercanos a 220 y 278 mV, mediante vapor y horno de microondas, respectivamente.

Referencias

- [1] M. A. Farhana, A. Manjeevan, and J. Bandara, "Recent advances and new research trends in Sb₂S₃ thin film based solar cells," Mar. 01, 2023. doi: 10.1016/j.jsamd.2023.100533.
- [2] A. Ashok, G. Regmi, A. Romero-Núñez, M. Solis-López, S. Velumani, and H. Castaneda, "Comparative studies of CdS thin films by chemical bath deposition techniques as a buffer layer for solar cell applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 10, pp. 7499–7518, May 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03024-3.
- [3] D. Avellaneda, A. Paul, S. Shaji, and B. Krishnan, "Synthesis of Cu₂SnS₃, Cu₃SnS₄, and Cu₄SnS₄ thin films by sulfurization of SnS-Cu layers at a selected temperature and /or Cu layers thickness," *J Solid State Chem*, vol. 306, p. 122711, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.jssc.2021.122711.
- [4] S. Prasad, H. Schumacher, and A. Gopinath, "Review of semiconductor materials and physics," in *High-Speed Electronics and Optoelectronics: Devices and Circuits*, 2010, pp. 3–45. doi: 10.1017/CBO9780511626517.002.
- [5] Udaix, "Insulators Conductors and Semiconductor Comparison infographic diagram comparing conduction and electron valence bands also band gap and fermi level for chemistry and physics." Accessed: Oct. 26, 2023. [Online]. Available: <https://www.shutterstock.com/es/image-illustration/insulators-conductors-semiconductor-comparison-infographic-diagram-1064748164>
- [6] Y. M. Poplavko, "Semiconductors," in *Electronic Materials: Principles and Applied Science*, Elsevier, 2019, pp. 409–508. doi: 10.1016/B978-0-12-815780-0.00008-6.
- [7] BYJU'S, "Intrinsic Semiconductors." Accessed: Oct. 26, 2023. [Online]. Available: <https://byjus.com/physics/intrinsic-semiconductors/>
- [8] D. A. Neamen, *Semiconductor physics and devices : basic principles*. McGraw-Hill, 2012.
- [9] C. R. Robertson, "Fundamental Electrical and Electronic Principles, Third Edition," Elsevier, 2008.
- [10] Sheila. Prasad, H. Schumacher, and Anand. Gopinath, "High-speed electronics and optoelectronics : devices and circuits," p. 430, 2009.

-
- [11] Z. Moradi, S. Z. Jahromi, and M. Ghaedi, "Design of active photocatalysts and visible light photocatalysis," *Interface Science and Technology*, vol. 32, pp. 557–623, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-818806-4.00012-7.
- [12] N. Ali *et al.*, "Advances in nanostructured homojunction solar cells and photovoltaic materials," Mar. 01, 2020. doi: 10.1016/j.mssp.2019.104810.
- [13] A. Khaligh and O. C. Onar, "Energy Sources," in *Power Electronics Handbook, Fourth Edition*, 2017, pp. 725–765. doi: 10.1016/B978-0-12-811407-0.00025-8.
- [14] A. Mellit and S. Kalogirou, "Solar radiation and photovoltaic systems: Modeling and simulation," *Handbook of Artificial Intelligence Techniques in Photovoltaic Systems*, pp. 1–41, Jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-820641-6.00001-6.
- [15] J. Pastuszek and P. Węgierek, "Photovoltaic Cell Generations and Current Research Directions for Their Development," Aug. 01, 2022. doi: 10.3390/ma15165542.
- [16] K. J. Norton, F. Alam, and D. J. Lewis, "A Review of the Synthesis, Properties, and Applications of Bulk and Two-Dimensional Tin (II) Sulfide (SnS)," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 5, p. 2062, Feb. 2021, doi: 10.3390/app11052062.
- [17] A. Tasnim, M. Mahamudujjaman, M. Asif Afzal, R. S. Islam, and S. H. Naqib, "Pressure-dependent semiconductor–metal transition and elastic, electronic, optical, and thermophysical properties of orthorhombic SnS binary chalcogenide," *Results Phys*, vol. 45, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.rinp.2023.106236.
- [18] G. H. Yue, D. L. Peng, P. X. Yan, L. S. Wang, W. Wang, and X. H. Luo, "Structure and optical properties of SnS thin film prepared by pulse electrodeposition," Jan. 22, 2009. doi: 10.1016/j.jallcom.2008.01.047.
- [19] N. Koteeswara Reddy, M. Devika, and E. S. R. Gopal, "Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications," Nov. 02, 2015, *Taylor and Francis Inc.* doi: 10.1080/10408436.2015.1053601.
- [20] A. P. Sreekala, B. Krishnan, R. F. C. Pelaes, D. A. Avellaneda, M. I. M. Palma, and S. Shaji, "Tin sulfide thin films by spin coating of laser ablated nanocolloids for UV–Vis–NIR photodetection," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 639, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.128382.
- [21] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, and M. E. Calixto, "Structural, optical, and electrical properties of tin

-
- sulfide thin films grown by spray pyrolysis,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2497–2499, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2008.11.026.
- [22] J. A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, and O. Vigil-Galán, “SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 26, no. 7, pp. 4541–4556, Jul. 2015, doi: 10.1007/s10854-015-3050-z.
- [23] Z. Xu and Y. Chen, “Synthesis of SnS thin films from nano-multilayer technique,” in *Energy Procedia*, 2011, pp. 238–242. doi: 10.1016/j.egypro.2011.10.184.
- [24] T. Mohammad, F. Alam, A. Sadhanala, H. M. Upadhyaya, and V. Dutta, “Tin Sulfide (SnS) Films Deposited by an Electric Field-Assisted Continuous Spray Pyrolysis Technique with Application as Counter Electrodes in Dye-Sensitized Solar Cells,” vol. 7, no. 44, pp. 39690–39696, Nov. 2022, doi: 10.1021/acsomega.2c03454.
- [25] G. H. Yue *et al.*, “The effect of anneal temperature on physical properties of SnS films,” *J Alloys Compd*, vol. 474, no. 1–2, pp. 445–449, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.06.105.
- [26] D. Avellaneda, I. Sánchez-Orozco, J. A. A. Martínez, S. Shaji, and B. Krishnan, “Thin films of tin sulfides: structure, composition and optoelectronic properties,” *Mater Res Express*, vol. 6, no. 1, p. 016409, Oct. 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aae3a9.
- [27] K. Hartman *et al.*, “SnS thin-films by RF sputtering at room temperature,” in *Thin Solid Films*, Aug. 2011, pp. 7421–7424. doi: 10.1016/j.tsf.2010.12.186.
- [28] A. Liu, H. Zhu, M. G. Kim, J. Kim, and Y. Y. Noh, “Engineering Copper Iodide (CuI) for Multifunctional p-Type Transparent Semiconductors and Conductors,” Jul. 01, 2021. doi: 10.1002/advs.202100546.
- [29] M. Nakamura *et al.*, “Band structures in orientation-controlled CuI thin films under epitaxial strain,” *Phys Rev B*, vol. 106, no. 12, Sep. 2022, doi: 10.1103/PhysRevB.106.125307.
- [30] A. S. Lemine, J. Bhadra, N. J. Al-Thani, and Z. Ahmad, “Promising transparent and flexible thermoelectric modules based on p-type CuI thin films—A review,” Nov. 01, 2022. doi: 10.1016/j.egy.2022.09.020.

-
- [31] M. Grundmann, F. L. Schein, M. Lorenz, T. Böntgen, J. Lenzner, and H. Von Wenckstern, "Cuprous iodide - A p-type transparent semiconductor: History and novel applications," Sep. 2013. doi: 10.1002/pssa.201329349.
- [32] I. A. Kariper, "CuI film produced by chemical extraction method in different media," *Materials Research*, vol. 19, no. 5, pp. 991–998, Sep. 2016, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0067.
- [33] D. K. Kaushik, M. Selvaraj, S. Ramu, and A. Subrahmanyam, "Thermal evaporated Copper Iodide (CuI) thin films: A note on the disorder evaluated through the temperature dependent electrical properties," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 165, pp. 52–58, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2017.02.030.
- [34] M. N. Amalina, A. R. Zainun, N. A. Rasheid, and M. Rusop, "The Electrical Conductivity of Copper (I) Iodide (CuI) Thin Films Prepared by Mister Atomizer," 2012.
- [35] E. Acosta, "Thin Films/Properties and Applications." Accessed: Oct. 24, 2023. [Online]. Available: www.intechopen.com
- [36] M. R. De Guire, L. P. Bauermann, H. Parikh, and J. Bill, "Chemical bath deposition," in *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*, vol. 9783211993118, 2013, pp. 319–339. doi: 10.1007/978-3-211-99311-8_14.
- [37] M. S. Aida and S. Hariach, "Cadmium Sulfide Thin Films by Chemical Bath Deposition Technique," 2020, pp. 49–75. doi: 10.1007/978-3-030-50108-2_3.
- [38] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, "Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15 SPEC. ISS., pp. 5771–5776, May 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.078.
- [39] A. Bashir, T. I. Awan, A. Tehseen, M. B. Tahir, and M. Ijaz, "Interfaces and surfaces," in *Chemistry of Nanomaterials: Fundamentals and Applications*, 2020, pp. 51–87. doi: 10.1016/B978-0-12-818908-5.00003-2.
- [40] S. I. Park *et al.*, "A review on fabrication processes for electrochromic devices," Oct. 01, 2016. doi: 10.1007/s40684-016-0049-8.

-
- [41] F. L. Schein, H. Von Wenckstern, and M. Grundmann, "Transparent p-CuI/n-ZnO heterojunction diodes," *Appl Phys Lett*, vol. 102, no. 9, Mar. 2013, doi: 10.1063/1.4794532.
- [42] M. Gumustas, C. T. Sengel-Turk, A. Gumustas, S. A. Ozkan, and B. Uslu, "Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems," in *Multifunctional Systems for Combined Delivery, Biosensing and Diagnostics*, 2017, pp. 67–108. doi: 10.1016/B978-0-323-52725-5.00005-8.
- [43] A. Zhou, H. Zhang, Q. Li, and L. Xiao, "AFM and raman spectroscopy, applications in cellular imaging and assays," in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 2016, pp. 18–25. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.12155-9.
- [44] O. J. Guy and K.-A. D. Walker, "Chapter 4 - Graphene Functionalization for Biosensor Applications," 2016. doi: 10.1016/B978-0-12-802993-0/00004-6.
- [45] B. D. Gupta, V. Semwal, and A. Pathak, "Nanotechnology-based fiber-optic chemical and biosensors," in *Nano-Optics*, 2020, pp. 163–195. doi: 10.1016/b978-0-12-818392-2.00007-x.
- [46] A. K. Singh, "Experimental Methodologies for the Characterization of Nanoparticles," in *Engineered Nanoparticles*, 2016, pp. 125–170. doi: 10.1016/b978-0-12-801406-6.00004-2.
- [47] J. Heath and C. Poggel, "UV-Vis-NIR spectroscopy for nanomaterials research." Accessed: Oct. 27, 2023. [Online]. Available: www.essentialknowledgebriefings.com
- [48] L. V. Garcia *et al.*, "CdS thin films prepared by laser assisted chemical bath deposition," in *Applied Surface Science*, May 2015, pp. 329–334. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.122.
- [49] Vineetha. Vinayakumar, "Study on the properties of CuSbS₂ and CuSbSexS_{2-x} thin films for photovoltaic and photodetector applications," Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, 2019. Accessed: Dec. 03, 2023. [Online]. Available: <https://eprints.uanl.mx/18870/>
- [50] M. H. Sayed, E. V. C. Robert, P. J. Dale, and L. Gütay, "Cu₂SnS₃ based thin film solar cells from chemical spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 669, pp. 436–439, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2018.11.002.

-
- [51] A. Adappattu Ramachandran, B. Krishnan, D. Avellaneda Avellaneda, M. Isabel Mendivil Palma, J. Amilcar Aguilar Martinez, and S. Shaji, "Development of lead-free Cu₂BiI₅ rudorffite thin films for visible light photodetector application," *Appl Surf Sci*, vol. 564, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.150438.
- [52] A. Paul, S. Shaji, B. Krishnan, and D. A. Avellaneda, "Novel low-cost synthesis of crystalline SnI₄ thin films via anionic replacement: Effect of iodization time on properties," *Opt Mater (Amst)*, vol. 133, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.optmat.2022.112982.