



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**Heterounión de películas delgadas de CdS/SnS
sobre sustratos plásticos flexibles mediante
depósito por baño químico**

TESIS PROFESIONAL

**Para obtener el Título de:
Licenciatura en Ingeniería Química**

**Presenta:
ULISES HERNÁNDEZ PAQUI**

**Director de Tesis:
DR. RUBÉN JONATAN ARANDA GARCÍA**

**Codirector de Tesis:
DR. ROMÁN ROMANO TRUJILLO**

Junio 2024

“Si una persona no tiene sueños, no tiene razón de vivir, soñar es necesario aun cuando el sueño va más allá de la realidad. Soñar es uno de los principios de la vida”

-Ayrton Senna

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, mis papás, Erika y Gregorio, y mi hermana, Ashley, quienes con todo su amor, apoyo, dedicación y sacrificio, nos embarcamos en una gran aventura que finalmente tiene su recompensa, sin embargo, vamos a continuar adelante y hacia el futuro como siempre lo hemos hecho, sin ustedes no soy nadie, estoy muy feliz y orgulloso de estar con ustedes.

A mis asesores de tesis: al Dr. Aranda, por su apoyo en esta etapa de mi vida, ayudándome a reconectar mis gustos por la ciencia y la investigación, brindándome sus enseñanzas, tiempo y paciencia; de igual forma, agradezco al Dr. Román y al grupo de investigación, Gaby, Irving, Dr. Capistrán, por la enseñanza desde cero hasta lograr completar un gran trabajo que para mí, representó un gran reto y me deja experiencias y anécdotas que voy a guardar en mis memorias.

A todos mis amigos del alma, Coria, Alan y al “súper team” de la universidad, Fer, Vane, Mony, Jaret, Karen, Jaz, David, Marcos, Mitzi y todos los que falten... Les agradezco mucho todo el apoyo y cariño brindado en estos años, los días de la universidad fueron los mejores gracias a ustedes, salimos delante de muchas situaciones y estoy feliz de poder compartirles este logro, los quiero mucho.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	2
Índice de tablas	4
Índice de figuras	4
Introducción	6
Justificación	8
Objetivos	9
Objetivo general.....	9
Objetivos particulares	9
1. ANTECEDENTES	10
1.1 Materiales semiconductores.....	10
1.1.1. Diagramas de bandas de energía	11
1.1.2. Semiconductores intrínsecos	13
1.1.3. Semiconductores extrínsecos.....	13
1.1.4. Semiconductores elementales	14
1.1.5. Semiconductores binarios.....	14
1.1.6. Semiconductores terciarios – cuaternarios	14
1.2 Heterounión pn	15
1.3 Sulfuro de Cadmio (CdS).....	15
1.4 Sulfuro de Estaño (SnS)	16
1.5 Óxido conductor transparente (TCO).....	17
1.6 Películas delgadas	18
1.7 Depósito por baño químico.....	18
1.7.1. Química de la solución	19
1.7.2. Efectos sobre el sustrato	20
1.7.3. Control de proceso	21
2. METODOLOGÍA.....	22
2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	22
2.1.1 Difracción de rayos-X (XRD)	22
2.2.1.1 Historia de la difracción de rayos-X.....	22

2.2.1.2	Mecanismo de operación de la difracción de rayos-X	22
2.2.1.3	Ventajas y desventajas de la difracción de rayos-X	23
2.1.2	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	24
2.1.2.1	Historia de la microscopía electrónica de barrido	24
2.1.2.2	Mecanismo de operación de la microscopía electrónica de barrido	25
2.1.2.3	Ventajas y desventajas de la microscopía electrónica de barrido	27
2.1.3	Espectroscopía UV-Visible.....	28
2.1.3.1	Historia de la espectroscopía UV-Visible.....	28
2.1.3.2	Mecanismo de operación de la espectroscopía UV-Visible	29
2.1.3.3	Ventajas y desventajas de la espectroscopía UV-Visible	30
2.1.4	Curvas I-V.....	31
2.1.4.1	Corriente de corto circuito (JSC)	32
2.1.4.2	Voltaje en circuito abierto (VOC)	32
2.1.4.3	Factor de llenado (FF).....	33
2.1.4.4	Eficiencia (η)	33
2.1.4.5	Resistencia en serie (RS).....	34
2.1.4.6	Resistencia en paralelo (RSh)	34
2.2	DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
2.2.1	Preparación y limpieza de sustratos PET/ITO	35
2.2.1.1	Preparación y limpieza de sustratos	35
2.2.1.2	Medición de resistencia y recubrimiento de sustratos	35
2.2.2	Depósito de CdS sobre sustratos PET/ITO.....	36
2.2.2.1	Reactivos a utilizar en síntesis.....	36
2.2.2.2	Nitrato de Cadmio	36
2.2.2.3	Citrato de Sodio.....	36
2.2.2.4	Tiourea	36
2.2.2.5	Hidróxido de Amonio	36
2.2.2.6	Síntesis de depósito de CdS.....	36
2.2.2.7	Depósito de CdS	37
2.2.2.8	Retiro y limpieza de sustratos	37
2.2.3	Depósito de SnS sobre sustratos PET/ITO/CdS	37
2.2.3.1	Preparación y limpieza de sustratos	37
2.2.3.2	Medición de resistencia y recubrimiento de sustratos	38

2.2.3.3	Reactivos a utilizar en síntesis.....	38
2.2.3.4	Tioacetamida.....	38
2.2.3.5	Trietanolamina.....	38
2.2.3.6	Cloruro de Estaño.....	38
2.2.3.7	Síntesis de depósito.....	38
2.2.3.8	Depósito SnS.....	39
2.2.3.9	Retiro y limpieza de sustratos.....	39
2.2.3.10	Almacenamiento de sustratos.....	39
2.2.4	Depósito de contactos de carbón.....	40
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	41
3.1	Caracterización de difracción de rayos-X de la estructura SnS/CdS/ITO-PET.....	41
3.1.1	Caracterización de difracción de rayos-X (XRD) para CdS.....	41
3.1.2	Caracterización de difracción de rayos-X (XRD) para SnS.....	45
3.2	Caracterizaciones ópticas de la estructura SnS/CdS/ITO-PET.....	46
3.2.1	Caracterización óptica de la estructura CdS/ITO-PET.....	46
3.2.2	Caracterización óptica de la estructura SnS/CdS/ITO-PET.....	49
3.3	Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).....	52
3.4	Caracterización de Corriente-Voltaje de la estructura SnS/CdS/ITOPET.....	58
4.	Conclusiones.....	61
5.	Referencias.....	62

Índice de tablas

Tabla 1. Resistividad y conductividad de algunos materiales.	11
---	-----------

Índice de figuras

Figura 1. Diagramas de bandas de energía.....	12
Figura 2. Diagramas de bandas de energía para semiconductores tipo n y tipo p.....	13
Figura 3. Región de agotamiento en una heterounión pn.....	15
Figura 4. Modelo basado en la ley de corriente de Kirchhoff.....	31
Figura 5. Estructuras de SnS/CdS/ITO-PET con contactos frontales de carbón.....	40
Figura 6. Difractograma de una película de CdS depositada sobre un sustrato de vidrio.....	42
Figura 7. Difractograma de una película de CdS depositada sobre sustratos de ITO-PET.....	43
Figura 8. Difractograma del sustrato de ITO-PET.....	44
Figura 9. Difractograma de películas de CdS depositadas a diferentes tiempos, a) 10 min, b) 20 min, c) 30 min y d) 60 min.....	45

Figura 10. Difractograma de SnS sobre ITO-PET	46
Figura 11. Espectros de transmitancia para películas de CdS sobre sustratos de ITO-PET... 47	47
Figura 12. Espectros de absorbancia para películas de CdS depositadas sobre sustratos de ITO-PET	48
Figura 13. Estimación del ancho de banda prohibida (bandgap) para películas de CdS.....	49
Figura 14. Transmitancia de la estructura de SnS/CdS/ITO-PET	50
Figura 15. Espectro de absorbancia para la estructura de SnS/CdS/ITO-PET	51
Figura 16. Estimación del ancho de banda prohibida (bandgap) para la estructura de SnS/CdS/ITO-PET	51
Figura 17. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para películas de CdS depositadas durante 20 minutos sobre sustratos de ITO-PET a diferentes escalas, a) 400 μm^2 , b) 100 μm^2 , c) 25 μm^2 y d) 4 μm^2	53
Figura 18. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para películas de CdS depositadas durante 30 minutos sobre sustratos de ITO-PET a diferentes escalas, a) 400 μm^2 , b) 100 μm^2 , c) 25 μm^2 y d) 4 μm^2	54
Figura 19. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para películas de CdS depositadas durante 60 minutos sobre sustratos de ITO-PET a diferentes escalas, a) 400 μm^2 , b) 100 μm^2 , c) 25 μm^2 y d) 4 μm^2	55
Figura 20. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para películas de CdS depositadas durante a) 20, b) 30 y c) 60 minutos sobre sustratos de ITO-PET.....	56
Figura 21. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para películas de SnS depositadas durante 8 horas sobre sustratos de CdS/ITO-PET a diferentes escalas, a) 400 μm^2 , b) 100 μm^2 , c) 25 μm^2 y d) 4 μm^2	57
Figura 22. Comparación de Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para las películas de a) CdS a 30 minutos a escala de 4 μm^2 y b) SnS a 8 horas a escala de 4 μm^2	58
Figura 23. a) Fotografía de un diodo heterounión de películas delgadas de CdS/SnS sobre sustratos plásticos flexibles, b) esquema de polarización directa del diodo de heterounión de película delgada.	59
Figura 24. Curvas de corriente vs voltaje (I-V) de la heterounión C/SnS/CdS/ITO-PET sobre diferentes electrodos.....	60
Figura 25. Curvas de densidad de corriente vs voltaje (J-V) de la heterounión C/SnS/CdS/ITO-PET sobre los electrodos D, E y F.	60

Introducción

El uso de combustibles fósiles como el petróleo, gas natural y carbón fueron las principales materias primas empleadas para el desarrollo industrial a inicios del siglo XX. Sin embargo, el aumento de la población alrededor del mundo y el avance de la globalización ha obligado a explotar estos recursos dando como resultado afectaciones en ámbitos económicos y sociales, el agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y el aumento de los gases contaminantes hacia el medio ambiente generan problemas del calentamiento global en distintas partes del mundo.

Para contribuir a la reducción de gases contaminantes de efecto invernadero, se ha optado por desarrollar nuevas formas de producir energía eléctrica a partir de fuentes no contaminantes. La producción de energía eléctrica a partir de fuentes diferentes a los combustibles fósiles convencionales utilizan recursos como el agua, el sol, la biomasa, geotérmica y nuclear [1]. El aprovechamiento de la energía proveniente de cada una de las fuentes alternativas se lleva a cabo mediante dispositivos que transforman dicha energía en energía eléctrica.

La energía solar es parte de las principales fuentes de energía renovable, que ha permitido impulsar el cuidado del medio ambiente y la economía, al mismo tiempo que busca obtener el bienestar y sostenibilidad de la sociedad y las futuras generaciones. Gracias al avance tecnológico reciente, se ha logrado un crecimiento de más del 30% respecto al año 2021 según el informe de la Agencia Internacional de Energía en 2022 [2], lo que tiene como consecuencias la construcción de parques solares que sean más eficientes y generen empleos además de un desarrollo económico en el país.

La tecnología encargada de transformar la radiación solar recibida en energía eléctrica se conoce como tecnología fotovoltaica. Si bien inició desde mediados del siglo XIX, no es sino hasta inicios del siglo XXI que se mostró un avance significativo capaz de implementarse para su uso cotidiano [3]. En la actualidad es común observar paneles fotovoltaicos instalados en diferentes lugares, desde parques industriales, vialidades y edificios. Los paneles fotovoltaicos están formados por celdas solares interconectadas para cumplir con los requerimientos de corriente y

voltaje deseados. La aplicación de la tecnología fotovoltaica puede involucrar proyectos de gran escala, generación eléctrica parcial en medios urbanos, rurales o industriales hasta la creación de dispositivos para alimentar equipos electrónicos de bajo consumo de potencia.

Las celdas solares son dispositivos que se pueden formar por la unión de dos o más semiconductores. Una celda solar está compuesta básicamente por un semiconductor tipo-p y un semiconductor tipo-n, esta unión forma un dispositivo conocido como diodo. Un diodo formado por semiconductores (p y n) del mismo material se denomina homounión, mientras que, un diodo formado por semiconductores (p y n) de materiales diferentes se conoce como heterounión. En el presente trabajo se desarrollará un diodo de heterounión y su caracterización para determinar los parámetros del diodo mediante curvas de corriente-voltaje.

En la actualidad se están investigando materiales semiconductores para desarrollar dispositivos de película delgada, dentro de los que se pueden mencionar se encuentran los compuestos cuaternarios, ternarios y binarios tal como CIGS, CZT, SnS, respectivamente [4], [5], [6]. Una ventaja del desarrollo de películas delgadas es que se pueden depositar sobre diferentes tipos de sustratos como vidrio, metal o plástico. El espesor de las películas varía en un rango que va desde 50 nanómetros hasta un máximo de 5 micrómetros, lo cual conlleva a la creación de dispositivos que requieren un menor consumo de materia prima, comparado con materiales que utilizan hasta 300 micrómetros como el silicio.

Una película delgada semiconductor se puede depositar sobre un sustrato que tenga la propiedad de ser flexible, tal es el caso del PET (Tereftalato de Polietileno). El PET se considera eléctricamente como un material aislante, sin embargo, para desarrollar dispositivos semiconductores se requiere de un contacto conductor transparente depositado sobre el PET. Regularmente se utilizan óxidos conductores transparentes (TCO por sus siglas en inglés) como ITO (Óxido de Indio-Estaño, por sus siglas en inglés), AZO (Óxido de Aluminio dopado con Zinc, por sus siglas en inglés), y FTO (Óxido de Estaño dopado con Flúor, por sus siglas en inglés). [7], [8], [9]

Las películas delgadas se han depositado por diversas técnicas, pueden ser mediante procesos físicos o químicos, tales como evaporación por haz de electrones, sputtering (erosión catódica), depósito de vapor químico, anodización electrolítica y depósito por baño químico, por mencionar algunas [10], [11], [12], [13], [14]. La técnica de depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés) es una técnica que no requiere de sistemas de vacío, algunos equipos de CBD permiten que se lleven a cabo simultáneamente varios experimentos a una temperatura específica, de tal forma que se pueden obtener resultados variando el tiempo, la concentración de reactantes o el pH, además de que se pueden utilizar diferentes tipos de sustrato.

En este trabajo, previo a la obtención de una celda solar es necesario formar un diodo de heterounión para conocer los parámetros eléctricos como son campo eléctrico de la unión, voltaje interconstruido, corriente y voltaje de diodo.

Justificación

En la actualidad, diversos países están estableciendo medidas de desarrollo sustentable con el propósito de reducir el consumo de combustibles fósiles. Con ayuda de las energías renovables, cada país puede aprovechar los recursos naturales con los que cuenta para generar energía eléctrica a partir del agua, del aire y del sol. En el caso de la energía solar, se trata de un recurso natural que está presente en prácticamente cualquier parte del mundo, por lo que el desarrollo de tecnologías de aprovechamiento solar ha ido en aumento conforme el avance científico [15].

En los últimos años se ha destacado el uso de materiales semiconductores en el desarrollo de celdas solares de película delgada, el uso de películas delgadas permite un bajo consumo de materia prima ya que en algunos casos, las películas delgadas no superan 1 μm de espesor, en comparación con una oblea de silicio que tiene aproximadamente 300 μm de espesor.

Una celda solar está compuesta por la unión de dos semiconductores, es necesario formar una buena heterounión para obtener y determinar el campo eléctrico

interconstruido, el voltaje de la unión, las resistencias en serie y paralelo que se pueden presentar y evaluar el parámetro de idealidad del diodo.

En este trabajo, se utilizan películas delgadas de SnS como material tipo p y películas de CdS como material tipo n, estos materiales forman una heterounión que será estudiada para su posterior aplicación en una celda solar. La heterounión antes mencionada se deposita sobre sustratos plásticos flexibles, lo que tecnológicamente permite el desarrollo de celdas solares que se pueden adaptar con facilidad a casi cualquier superficie, minimizando el uso de seguidores solares e instrumentación de servomotores.

La técnica de depósito por baño químico permite depositar películas de SnS y CdS sobre sustratos de PET con un recubrimiento de ITO, ya que la temperatura de depósito no supera los 80 °C, además de que se utilizan soluciones acuosas y no es necesario utilizar sistemas de vacío para el desarrollo de la heterounión. Los espesores de las películas se pueden controlar a partir de los parámetros de síntesis como son tiempo de depósito, concentración de precursores, temperatura y pH. Lo antes mencionado hace que la técnica de depósito sea relativamente sencilla de implementar además de su reproducibilidad.

Objetivos

Objetivo general

Depositar y caracterizar heterouniones de películas delgadas de CdS/SnS sobre sustratos plásticos flexibles ITO/PET mediante la técnica de depósito por baño químico.

Objetivos particulares

- Depositar películas de CdS sobre sustratos plásticos flexibles (ITO-PET) mediante baño químico.
- Caracterizar las películas de CdS estructural, óptica y morfológicamente sobre sustratos de ITO-PET, mediante Difracción de Rayos X (XRD),

espectroscopía UV-Vis y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) respectivamente.

- Depositar películas de SnS sobre la estructura CdS/ITO-PET mediante baño químico.
- Caracterizar eléctricamente la heterounión SnS/CdS/ITO-PET mediante mediciones de corriente-voltaje para determinar los parámetros del diodo.

1. ANTECEDENTES

1.1 Materiales semiconductores

Los materiales se pueden clasificar de acuerdo con sus propiedades eléctricas a través de la ley de Ohm:

$$I = \frac{V}{R}$$

Así, en relación con el voltaje, corriente y resistencia, los materiales se catalogan como conductores, semiconductores y aislantes. No obstante, la resistencia también puede expresarse en términos de la resistividad y de los parámetros del material como son la longitud y el área de sección transversal:

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

El inverso de la resistividad (ρ) está definido como conductividad (σ) cuyas unidades son $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Los materiales conductores son aquellos que presentan baja resistividad y una excelente conductividad, mientras que, los materiales aislantes presentan una alta resistividad y por lo tanto conductividades muy bajas. En el caso de los materiales semiconductores se presentan valores intermedios entre los que corresponden a los aislantes y a los conductores. En la Tabla 1, se presenta el valor de resistividad y conductividad de algunos materiales conductores, semiconductores y aislantes [3]:

Tabla 1. Resistividad y conductividad de algunos materiales.

Material	Resistividad ρ (Ωm) (20°C)	Conductividad σ ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) (20°C)
Plata	1.59×10^{-8}	6.30×10^7
Cobre	1.68×10^{-8}	5.96×10^7
Oro	2.44×10^{-8}	4.11×10^7
Aluminio	2.65×10^{-7}	3.77×10^7
Hierro	9.70×10^{-8}	1.00×10^7
Estaño	1.09×10^{-7}	9.17×10^6
FTO	4.01×10^{-5}	$\sim 10^4$
AZO	6×10^{-4}	1.6×10^3
ITO	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^4$
GaAs	$10^{-3} - 10^8$	$10^{-8} - 10^3$
Germanio	4.6×10^{-1}	2.17
CdS	$10^1 - 10^{-7}$	$10^{-2} - 10^7$
SnS	3.612×10^5	2.768×10^{-6}
Silicio	2.3×10^3	4.35×10^{-4}
Vidrio	$10^{11} - 10^{15}$	$10^{-15} - 10^{-11}$
PET	10^{21}	10^{-21}
Teflón	$10^{23} - 10^{25}$	$10^{-25} - 10^{-23}$

1.1.1. Diagramas de bandas de energía

Los materiales conductores, semiconductores y aislantes se pueden representar mediante un diagrama de bandas de energía. Los metales presentan un diagrama de bandas traslapado, de tal forma que no se presenta una brecha de energía prohibida (band gap), para el caso de un aislante se presenta un band gap muy separado entre la banda de valencia y la banda de conducción. Los materiales semiconductores poseen una brecha de energía E_g entre la banda de conducción y la banda de valencia, que es menor a la de un material aislante (al ser una brecha

muy grande, no conduce electrones). Una particularidad de los semiconductores es que con el aumento de la temperatura se puede tener conducción de electrones [16]. En la Figura 1, se muestra el esquema de diagrama de bandas de energía para un metal, un semiconductor y un aislante.

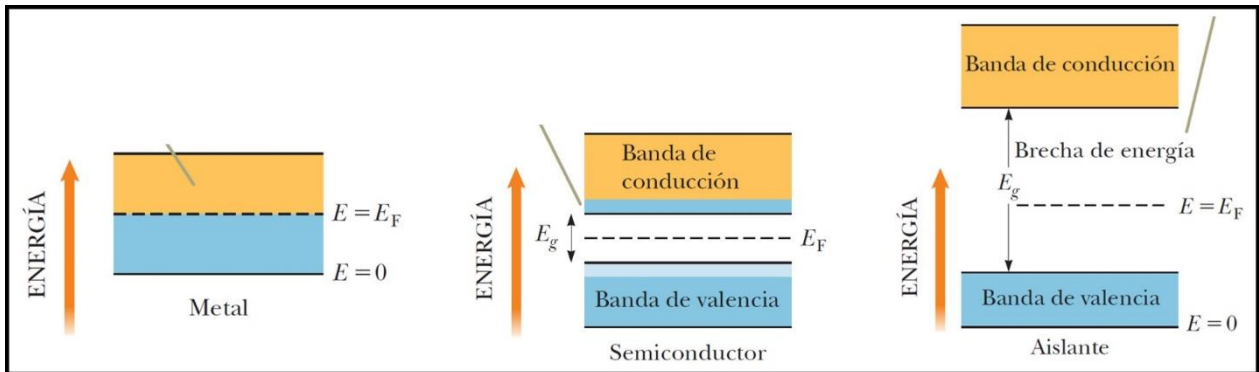


Figura 1. Diagramas de bandas de energía

Los materiales semiconductores se pueden clasificar en intrínsecos o extrínsecos dependiendo de su pureza [17]. Los semiconductores intrínsecos son aquellos que no tienen átomos de una especie diferente a los que conforman su estructura, en este caso, el nivel de Fermi se mantiene a la mitad del ancho de banda prohibida. Los semiconductores extrínsecos, son aquellos en los que se han incorporado átomos de especies diferentes a los que conforman su estructura, en este caso, el nivel de Fermi puede estar más cerca de la banda de conducción o de la banda de valencia, esto va a depender del tipo de átomo con el que se impurifique el material. Los semiconductores en los que el nivel de Fermi se encuentra más cerca de la banda de conducción se consideran como semiconductores tipo n, mientras que, aquellos en los que el nivel de Fermi se encuentra más cerca de la banda de valencia se consideran semiconductores tipo p. En la Figura 2, se muestra el diagrama de bandas de energía para un semiconductor intrínseco, un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n.

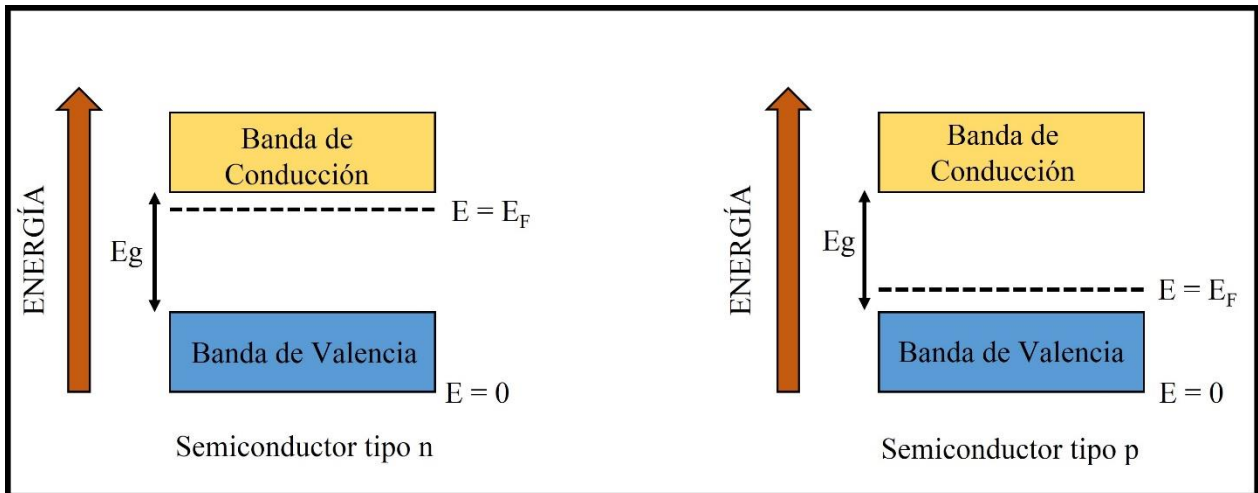


Figura 2. Diagramas de bandas de energía para semiconductores tipo n y tipo p

Los materiales semiconductores poseen una brecha de energía E_g entre la banda de conducción y la banda de valencia, que es menor a la de un material aislante (la cual al ser una brecha muy grande, no conduce electrones). Sin embargo, a temperaturas iguales o menores a 0 K, no existe una conducción de electrones en materiales semiconductores. Es gracias al aumento de temperatura que la brecha de energía se reduce, y por lo tanto, comienza a tener conducción de electrones similares a la de materiales conductores como los metales (donde no existe una brecha de energía y por lo tanto conduce electrones a menor energía) [16].

Dependiendo de la pureza de los semiconductores, se pueden clasificar como semiconductores intrínsecos o extrínsecos.

1.1.2. Semiconductores intrínsecos

Son semiconductores que contienen un solo elemento o un compuesto puro. Existe el mismo número de electrones y huecos de conducción, denominados como par electrón-hueco [17].

1.1.3. Semiconductores extrínsecos

Son semiconductores que se le agregan impurezas a un elemento o compuesto, ocasionando que la estructura de banda del semiconductor y su resistividad se modifiquen. Los semiconductores que dan átomos donadores se llaman *semiconductores tipo n* (negativo) debido a que los portadores de carga negativa (electrones) son más que el número de carga positiva (huecos). En cambio, los

semiconductores tipo p son aquellos que tienen mayores portadores de carga positiva en comparación a los valores negativos [18].

Del mismo modo, un semiconductor puede ser clasificado mediante la cantidad de elementos que conforman al mismo [19]:

1.1.4. Semiconductores elementales

Los semiconductores elementales más comunes son el Silicio (Si) y el Germanio (Ge) debido a que comparten una estructura cristalina similar a la del diamante. En esta estructura, cada átomo está cuádruplemente coordinado, formándose un tetraedro. Este tipo de distribución determina que algunos elementos como fósforo (P), azufre (S), selenio (Se) y telurio (Te) sean semiconductores, sin embargo, requieren de otro elemento tetraédrico.

1.1.5. Semiconductores binarios

Se considera un semiconductor binario a aquel material que está formado por dos elementos con dos disposiciones tetraédricas que dependen de los radios atómicos relativos y los ángulos de valencia preferentes. La siguiente figura determina las diferentes combinaciones de elementos para formar semiconductores binarios de acuerdo con el grupo de la tabla periódica y así obtener una variedad de propiedades del material. Por ejemplo, en la mayoría de los compuestos II-V se obtienen estructuras ortorrómbicas, mientras que los compuestos III-V se obtiene una red de zincblenda gracias a la red de diamante. No obstante, hay información de estructuras de semiconductores binarios relacionados a la estructura del cloruro de sodio (NaCl) como el PbTe, estructura de cinabrio (NaCl deformado) y estructuras de siliciuro antifluorita (Mg_2Si).

1.1.6. Semiconductores terciarios – cuaternarios

Un semiconductor terciario o cuaternario es el producto de la adición de átomos de un elemento de un grupo de la tabla periódica distinto a los utilizados en el semiconductor binario. El resultado de esta adición es un material semiconductor con distintas propiedades que son utilizadas dependiendo el contexto de investigación. Es notable resaltar que el arreglo tetraédrico continúa presente en estos compuestos. Entre los compuestos podemos encontrar a las calcopiritas, pnictidas (compuestos ABC_2), los compuestos Novonty-Juza y las perovskitas.

1.2 Heterounión pn

La combinación entre un semiconductor tipo p con un semiconductor tipo n lleva a la creación de una unión tipo pn. En este trabajo, se le considera como una heterounión pn debido a que se trabaja con dos materiales diferentes. Esta heterounión tiene como objetivo pasar la corriente eléctrica en una dirección, por lo que se puede considerar a la heterounión tipo pn como un diodo de unión.

El funcionamiento de un diodo de cualquier tipo es pasar la corriente en una sola dirección, pero no en la otra, por lo tanto, actúa como válvula unidireccional para la corriente. A diferencia de una resistencia, el diodo tiene una relación corriente-voltaje (I-V) exponencial, por lo tanto, su funcionamiento no se describe a partir de la ley de Ohm.

La heterounión pn consiste en tres regiones [16]: las regiones de los materiales p y n, y una región denominada como región de agotamiento, localizada en la unión de ambos materiales. En esta región, los electrones que se encuentran del lado n se difunden hacia el lado p, lo que ocasiona que se llenen los huecos localizados. Asimismo, en la región de agotamiento existe un campo eléctrico producto de las cargas netas de ambos lados p y n. Este campo genera una fuerza eléctrica sobre portadores de carga móviles que quedan en la región de agotamiento, obligándolos a moverse hacia el semiconductor opuesto, generando una corriente eléctrica en un solo sentido, he ahí que la región sea denominada como región de agotamiento, ya que no existen portadores de carga móviles.

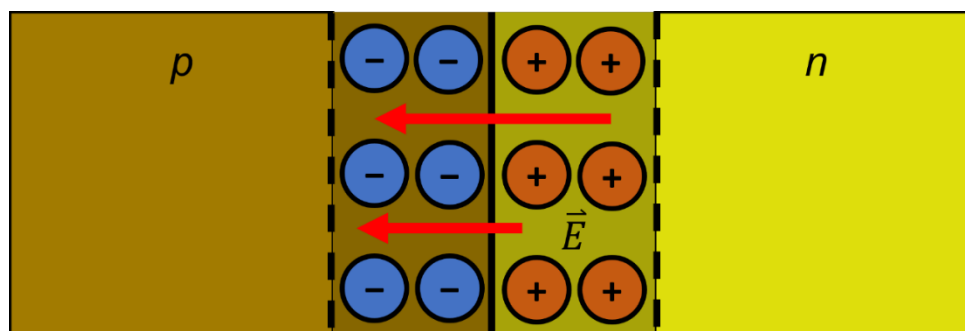


Figura 3. Región de agotamiento en una heterounión pn

1.3 Sulfuro de Cadmio (CdS)

El Sulfuro de Cadmio (CdS) es un semiconductor binario perteneciente a los grupos II-VI con un bandgap entre 2.4 y 2.5 eV [20], [21]. Además de esta propiedad, es

utilizado en aplicaciones fotovoltaicas gracias a su alto coeficiente de absorción y fotosensibilidad. En la heterounión de un sistema de celdas solares, el CdS cumple con el objetivo de servir como capa de tipo n. Se ha mostrado en diversas investigaciones, que una capa adecuada de tipo n de CdS debe tener un óptimo bandgap de energía, una morfología superficial uniforme, y por ende, una película sin agujeros o huecos que interfieran en el contacto con la capa tipo p [20].

El sulfuro de cadmio ha sido depositado mediante distintas técnicas ya sean físicas o químicas como RF Sputtering, evaporación térmica, adsorción, reacciones sucesivas de capas iónicas (SILAR) y depósito por baño químico [22], [23], [24], [25]. Sin embargo, la técnica de depósito por baño químico es una de las más empleadas para la formación de sulfuro de cadmio gracias a que es una técnica sencilla de controlar y accesible. Así mismo, se producen películas más uniformes, compactas y adherentes, que pueden presentar diferentes modificaciones en su proceso, como el uso de diferentes materiales de síntesis [26], condiciones de reacción como la concentración y el tiempo, y finalmente es posible combinarse con otros métodos para variar sus propiedades y rendimiento [27].

1.4 Sulfuro de Estaño (SnS)

El Sulfuro de Estaño (SnS) es un semiconductor binario perteneciente a los grupos IV-VI de la tabla periódica. Se trata de un calcogenuro metálico que se ocupa como capa tipo p en heterouniones de semiconductores y es considerado como un material absorbedor en aplicaciones fotovoltaicas ya que presenta ventajas como una migración de electrones y eficacia de captación de portadores mayoritarios óptimos, además de tener una gran superficie de reacción en película delgada [28], [29]. Adicionalmente, los precursores de este material se encuentran de forma abundante en la naturaleza y son materiales menos tóxicos y asequibles, en comparación de otros componentes [30].

Se ha depositado SnS en diferentes técnicas de depósito, sean físicas o químicas como spray pirólisis, evaporación térmica, depósito electroquímico y reacciones sucesivas de capas iónicas (SILAR), por mencionar algunos [31], [32], [33], [34]. Sin embargo, investigaciones relacionadas al depósito por baño químico han

presentado películas delgadas de SnS con dos estructuras cristalinas diferentes: cúbica y ortorrómbica, y por ende, bandgaps de 1.7 eV y 1.1 eV [35], respectivamente. Esto gracias a que el depósito de las películas delgadas dependen de las condiciones del depósito por baño químico como la temperatura de depósito, concentración de precursores y tiempo de depósito [36].

1.5 Óxido conductor transparente (TCO)

Los óxidos conductores transparentes (TCO) son materiales que presentan propiedades transparentes y conductoras [37]. Los materiales transparentes suelen ser aislantes como los vidrios de SiO₂, mientras que por otro lado, los materiales conductores son aquellos que muestran un brillo metálico o un color oscuro intenso, como los metales mercurio y plata. Para obtener TCOs se convierten aislantes transparentes en semiconductores aumentando la conductividad eléctrica sin producir coloración, lo que da paso al uso de películas pantallas planas, células solares y dispositivos electroluminiscentes como electrodos transparentes [38], [39], [40], [41].

Los TCOs son óxidos metálicos con alta transmitancia óptica y alta conductividad eléctrica. Estos materiales tienen una alta transmisión óptica en longitudes de onda visibles de entre 400 a 700 nm y una conductividad eléctrica cercana a los metales que se induce con el dopaje de otros elementos. Para el ojo humano son materiales transparentes debido a que las brechas de banda de los materiales se encuentran en la región de longitud de onda ultravioleta, por lo que apenas absorben luz visible. Para que un material se considere como un sustrato de TCO, la película debe tener una resistividad eléctrica baja ($\sim 10^{-3}$ a 10^{-4} Ω cm) así como una alta transparencia óptica hacia la luz visible (>80% de transmitancia), debido a su amplio ancho de banda [42], [43]. Estos materiales también son denominados semiconductores de óxido de banda ancha (ancho de banda >3.2 eV).

Se han desarrollado más de 20 diferentes TCOs binarios [44], sin embargo, el ITO (Óxido de Indio dopado con Estaño) es el preferido. El dopaje de In₂O₃ con Sn aumenta sustancialmente la conductividad. Las películas de TCO se preparan por depósitos físicos en vapor, donde las películas de ITO producidas son de alta

calidad en contraste a las rutas químicas que presentan problemas en controlar la uniformidad y el espesor de las películas. Los principales métodos de producción de las películas de ITO son las síntesis de nanopartículas de ITO para dispersarlas en diferentes solventes y el uso de la técnica sol-gel [44].

1.6 Películas delgadas

La nanotecnología es una tecnología que se encuentra en rápido crecimiento gracias a sus resultados en la ciencia como en semiconductores [45]. Se trata de materiales, dispositivos y otras estructuras que tienen una dimensión de entre 1 a 100 nanómetros [46]. Dentro de estos materiales encontramos las películas delgadas que desempeñan un papel fundamental en dispositivos semiconductores, que constan de películas sobre sustratos de pocos nanómetros hasta 100 micras de grosor [47]. Las técnicas de depósito de películas delgadas son fundamentales en diversas metodologías para la obtención y síntesis de materiales avanzados. La principal ventaja de las técnicas es su potencial de producción en lotes para tener una viabilidad comercial a futuro

El proceso para las técnicas de depósito implican etapas como impacto, desorción, nucleación y crecimiento, siendo la etapa de nucleación la más importante debido a que afecta la microestructura y la cristalinidad de la película resultante [48]. En una síntesis química, la nucleación se considera una reacción que ocurre cuando los componentes de una solución precipitan y forman núcleos que atraen más precipitados, mientras que en métodos físicos, existen tres modos de crecimientos de películas: insular, crecimiento por capas y crecimiento mixto. Las técnicas de depósito de películas delgadas suelen clasificarse en tres categorías principales: depósitos físicos, depósitos químicos y monocapas orgánicas [46]

1.7 Depósito por baño químico

El depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés) es una técnica adecuada en la producción de películas delgadas en un rango amplio de aplicaciones. En un breve resumen, la técnica consiste en colocar sustratos inmersos en una solución acuosa que contiene los precursores. Al aplicar los parámetros de depósito seleccionados, la solución acuosa comenzará a precipitarse, lo que lleva a la formación de una película sobre el sustrato, a menudo

sin ningún tratamiento térmico posterior. La elección del tipo de sustrato y parámetros de depósito como concentración, temperatura y tiempo de duración juegan un papel importante en la calidad de la película delgada formada. Así mismo, el CBD es reconocido por mostrar recubrimientos con adherencia estable y uniforme en el sustrato [46].

Es posible dividir en tres puntos importantes la técnica de depósito por baño químico para ejercer un control en apartados como velocidades de crecimiento, estructura y propiedades de la película depositada [49]:

- Química de la solución: Control de parámetros de la solución (pH, temperatura y composición)
- Efectos sobre el sustrato: Propiedades del sustrato que promuevan la formación de películas delgadas (Energía superficial, magnitud, hidrofilia o fobicidad)
- Control de proceso: Diseño de proceso de depósito en base a la propuesta de formación de la película, controlando la velocidad de crecimiento y la microestructura de la película depositada en el sustrato.

1.7.1. Química de la solución

Para depositar un compuesto del tipo $MX_{n/2}$ mediante depósito por baño químico, consiste en colocar en una solución acuosa una sal del metal M^{n+} y una fuente de calcogenuro X. Los predecesores son aquellos que presentan características como: solubilidad en agua, bajo costo de adquisición y disponibilidad. Entre los que podemos encontrar con estas similitudes son: cloruros, nitratos, sulfatos o acetatos.

A esta solución acuosa se le añade un agente acomplejante que tiene como función controlar la velocidad de formación del sólido. Generalmente, los agentes acomplejantes ligan al metal, ocasionan que se ralentice la reacción. La concentración del acomplejante suele ser en una proporción predeterminada respecto a la concentración del precursor metálico.

La fuente del calcogenuro es añadida a la solución acuosa en una concentración diluida, entre 0.01 – 0.1 M. Esta concentración permite controlar la velocidad de

depósito de la película delgada. Cuando el producto deseado se trata de un sulfuro, tiourea ((NH₂)₂CS), tioacetamida (CH₃CSNH₂) o sales solubles de tiosulfato (S₂O₃²⁻) son usadas comúnmente como fuentes de azufre.

El grado de sobresaturación es un parámetro de la formación de la película. La concentración, pH y la temperatura de la solución controlan la sobresaturación y, al mismo tiempo, estos parámetros controlan la velocidad de crecimiento. De acuerdo con la imagen presentada, en un aumento de concentración y pH se puede llevar a la solución a una precipitación masiva, lo que conlleva a la formación de sólidos de una manera rápida en la solución. En la sobresaturación metaestable, el sólido se forma en cualquier superficie sólida que reduzca la barrera termodinámica a la nucleación. Idealmente, la única superficie de este tipo sería el sustrato, sin embargo, en la práctica se pueden depositar en las paredes del recipiente.

La velocidad de crecimiento determinada por la sobresaturación genera una gran influencia en el depósito de la película delgada. Las películas procedentes de soluciones menos saturadas crecen normalmente más despacio, sin embargo, pueden alcanzar un mayor espesor. El espesor está limitado por el suministro de reactivos (concentraciones iniciales y evasión de la precipitación masiva).

7.1.2. Efectos sobre el sustrato

La combinación de la naturaleza química del sustrato y de las interacciones que existen con el sólido depositado influyen en la morfología de la película delgada. A continuación se presentan dos mecanismos básicos para la formación de la película delgada. Estos mecanismos pueden ocurrir simultáneamente o uno después del otro, sin embargo, no suele ser posible obtener qué mecanismo dominó la formación de la película delgada.

Disolución de iones: Las especies iónicas se adhieren al sustrato a partir de un mecanismo de crecimiento entre iones. La nucleación heterogénea está presente sobre el sustrato.

Disolución de coloides: Las partículas coloidales se forman en la solución por reacciones de hidrólisis, donde son atraídas al sustrato por interacciones

electroestáticas o de Van der Waals. Generalmente la nucleación da lugar a la formación de películas con orientación aleatoria de cristales.

Otras interacciones entre el sólido depositado y el medio líquido que afectan su atracción o repulsión mutua son:

- Efectos dipolares inducidos: como las interacciones de Van der Waals, se trata de interacciones omnipresentes y pueden desempeñar un papel en el crecimiento de la película delgada cuando las interacciones electroestáticas disminuyen o son débiles al inicio.
- Interacciones entre especies que rodean o se encuentran adsorbidas en uno o más sólidos, como aditivos poliméricos de la solución
- Interacciones de muy corto alcance, donde la separación entre superficies es aproximada al tamaño de la molécula de agua, he ahí que sean denominadas como interacciones hidrofóbicas.

7.1.3. Control de proceso

En su forma más sencilla, la técnica de depósito por baño químico implica una inmersión isotérmica de un sustrato en una solución acuosa de precursores de la película delgada deseada. A pesar de no existir factores externos al sistema, como añadir reactivos adicionales, agitación de la solución o cambios en la temperatura, por mencionar algunos, los parámetros que afectan al depósito varían al momento de la reacción. Por ejemplo, la sobresaturación de la solución disminuye hasta que la nucleación de nuevas partículas se detiene, pasando por un periodo donde no hay crecimiento de película, hasta el inicio de la formación de partículas, seguido de una tasa de crecimiento decreciente hasta llegar a un cese de crecimiento. El pH cambia respecto al valor inicial, ocasionando una ralentización en la nucleación y crecimiento de las partículas. Las interacciones sólido-sólido adquieren mayor importancia y provoca cambios en el número, tamaño y distribución espacial de las partículas sólidas.

2. METODOLOGÍA

2.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1.1 Difracción de rayos-X (XRD)

2.2.1.1 Historia de la difracción de rayos-X

En 1912, Max Von Laue y Paul Ewalds realizaron experimentos con el objetivo de encontrar evidencia de espacios entre estructuras cristalinas, así como la naturaleza ondulatoria de los rayos X. Von Laue presentó sus descubrimientos de difracción de rayos X en cristales mediante una rejilla de difracción tridimensional [50]. Con base en los resultados de Von Laue, William Henry Bragg y Lawrence Bragg experimentaron para confirmar el modelo hipotético de Barlow sobre sales, dando origen a la difracción de rayos X de un solo cristal [51], la cual fue posible gracias a la construcción de un espectrómetro de rayos X preciso, que incorporaba una cámara de ionización para mediciones cuantitativas más accesibles sobre las intensidades de rayos X [52].

Las investigaciones de Von Laue dieron como resultado el origen de la ciencia de cristalografía de rayos X y la espectroscopía de rayos X, recibiendo el premio Nobel de Física en 1914. La contribución del análisis de estructuras cristalinas mediante rayos X por los Bragg son reconocidos y se vuelven acreedores del mismo premio Nobel en 1915. Sería Alexander Kitaigorodsky quién publicó sobre la teoría de difracción de Rayos X para identificar nuevas estructuras que se utilizan hoy en día. Se trata de monografías que incluyen un amplio repositorio de datos de materiales para cristalografía, química cuántica, química cristalina y otras técnicas destinadas a comprender y establecer un orden de la materia a nivel atómico.

2.2.1.2 Mecanismo de operación de la difracción de rayos-X

Los efectos de difracción ocurren cuando la longitud de onda aplicada y la periodicidad de los cristales son de magnitud similar. De la misma manera, la difracción de rayos X depende de la calidad de los efectos de difracción y del orden periódico de los átomos, cualquier desviación altera la representación del diagrama de difracción de rayos X. Estas desviaciones provienen del reemplazamiento de algunos átomos por otros o por anomalías en la estructura del material [53].

Cuando se incide un haz de rayos X hacia la muestra se origina una dispersión en todas las direcciones, por lo que habrá un aumento de los picos de intensidad en direcciones específicas. Estas direcciones son descritas bajo el concepto de dispersión en los parámetros de red y su interferencia entre ondas dispersas en planos vecinos. De esta manera, la interferencia constructiva y la reflexión de Bragg son obtenidas cuando la trayectoria de la onda dispersada por el plano inferior es más larga en un número entero o λ que la longitud de onda del plano más superior. En consecuencia, una reflexión puede ocurrir con la ecuación de Bragg:

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

Donde λ es la longitud de onda de la radiación, n es un número entero, θ es el ángulo entre el parámetro de red y el haz incidente, y d es la distancia entre planos de red donde ocurren los picos [54].

Esta ley correlaciona la longitud de onda de radiación electromagnética con el ángulo de difracción y la distancia de red en una muestra cristalina.

Los rayos X se producen a partir de tubos de rayos catódicos filtrados para obtener rayos monocromáticos, que serán concentrados y dirigidos hacia la muestra. Cuando estos rayos impactan a estructuras regulares como los cristales ocurre el efecto de difracción, lo que genera una interferencia constructiva que hace que se cumplan las condiciones para satisfacer la ley de Bragg. Finalmente, estos rayos X difractados son analizados y cuantificados por detectores. La conversión de los picos de difracción son comparados con patrones de referencias estándar y permite que se reconozcan diferentes compuestos debido a que cada mineral tiene un set único de picos de difracción.

2.2.1.3 Ventajas y desventajas de la difracción de rayos-X

La técnica de difracción se ha establecido como una técnica importante en la caracterización avanzada de materiales [55], [56]. Describe información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de fases, estructura y textura de casi todos los tipos de muestra, pues se puede utilizar para sustancias puras como en mezclas sólido-líquidas [56]. El método analiza principalmente las fases cristalinas mediante la adquisición de características estructurales de la muestra. No obstante,

suministra también datos relacionados a la posición del pico y parámetros de red de cristales así como el efecto de la presión, humedad y temperatura en las muestras [55].

La técnica de difracción de rayos X es una técnica usada ampliamente en la caracterización de compuestos cristalinos gracias a ser una técnica no destructiva capaz de obtener propiedades como defectos cristalinos, tamaño de grano, la estructura cristalina, entre otras. La relación entre la radiación de rayos X con la estructura cristalina de la muestra da como resultado visual un difractograma XRD. Un difractograma puede definirse como la huella dactilar de la distribución atómica de un determinado material, ya que la posición del espaciado interplanar d_{hkl} , el ángulo de Bragg (θ) y la intensidad de los picos de difracción son específicos de cada molécula.

2.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

2.1.2.1 Historia de la microscopía electrónica de barrido

A finales de los años 1920, comenzó el desarrollo de la óptica electrónica de la mano de Hans Busch y Louis de Broglie [57]. El primero sentó las bases de la óptica electrónica geométrica mientras que el segundo introdujo el concepto de ondas de corpúsculos, que son las pequeñas partículas por las que está compuesta la luz. No es hasta que las longitudes de onda se asociaron con partículas cargadas para dar paso a la aparición de la microscopía electrónica [58].

Durante 1931, Ernst Ruska y su grupo de investigación trabajó en el desarrollo de la microscopía electrónica, sin embargo, se demostró que las longitudes de onda limitarían la resolución del equipo. Ante esta situación de Broglie reveló que las longitudes de onda de los electrones son más pequeñas a las longitudes de onda de la luz, lo que implicaba que los microscopios electrónicos podrían proporcionar una mejor resolución en comparación a los instrumentos de luz [59].

No fue hasta 1942 que Vladimir Zworykin desarrolló por primera vez el SEM. Lo realizó implementando un tubo multiplicador de electrones como preamplificador de corriente de emisión de electrones secundarios, logrando una resolución de 50 nm además demostró que los electrones secundarios proporcionaban contraste

topográfico al desviar el colector positivamente con relación al espécimen. Después, en 1948 Charles Oatley desarrolló el procesamiento de señales para mejorar y corregir las imperfecciones cilíndricas en el SEM. Durante los años 60, Thomas Everhart y Richard Thornley realizaron mejoras en la detección de electrones secundarios utilizando un detector de electrones basado en una rejilla polarizada positivamente [60]. Finalmente en 1963, integrando todas las mejoras realizadas hasta la fecha y utilizando un detector Everhart-Thornley y tres lentes magnéticas, los científicos Roger F. W. Pease y William C. Nixon crearon el instrumento SEMV y dos años después, aparecería el primer SEM comercial, el Mark I Stereoscan de Cambridge Scientific Instruments. [61]

2.1.2.2 Mecanismo de operación de la microscopía electrónica de barrido

Los principales componentes del SEM son la columna de electrones, la cámara de muestra y el sistema de control por computadora. La cámara de muestra se encuentra en la parte inferior de la columna de electrones y se mantiene en condiciones de vacío durante su funcionamiento. Este componente consta de una cámara de dispositivo de carga acoplada (CCD), detectores, escenario y soporte de muestra y opcionalmente, una cámara de aire. Un SEM moderno incluye una cámara infrarroja para permitir la visualización de las imágenes en tiempo real en el monitor de la computadora que controla el sistema.

El componente que llega a realizar la mayor parte del trabajo es la columna de electrones. Dentro de la columna se genera un pequeño haz de electrones. Este haz de electrones solo viaja a través del espacio dentro de la cámara si existe vacío. El diámetro del haz de electrones está determinado por el tipo de cañón de electrones utilizado.

Los cañones de electrones más utilizados son el de tungsteno en forma de horquilla, el de hexaboruro de lantano (LaB6), la emisión de campo Schottky y el cañón de emisión de campo frío. El cañón de tungsteno es el más utilizado en la actualidad, consiste en un filamento de 100 micrómetros de diámetro doblado en forma de V y calentado a 2700 K. [62]

El funcionamiento del SEM consta de dos electrodos conectados a una fuente de alto voltaje, donde el cátodo cargado negativamente se encuentra en la parte superior, mientras que el ánodo cargado positivamente está en la parte inferior. Esto tiene como consecuencia la creación de un campo eléctrico fuerte que acelera el movimiento del haz de electrones. Posteriormente, las lentes electromagnéticas se encargan de enfocar el haz hacia la superficie de la muestra. Unas lentes condensadoras se colocan debajo del ánodo para reducir el diámetro del haz de electrones dependiendo del grado de deslignificación requerido. Finalmente, el lente objetivo controla el movimiento de cruce de la sonda a lo largo del eje óptico de la columna, enfocándose en la imagen. La fuerza con la que impacta el haz de electrones a la muestra depende del voltaje de aceleración utilizado, el tipo de muestra examinada, la naturaleza del análisis, entre otras. [59]

Al impactar la superficie de la muestra con el haz de electrones, se liberan electrones secundarios, donde un detector secundario los recoge, por lo que cuanto mayor sea el número atómico, mayor será la retrodispersión y menor será la transmisión de electrones, lo que resulta en imágenes de mayor calidad y más detalladas.

Cuando el haz de electrones golpea la superficie de la muestra, se liberan electrones del nivel interno de la muestra, generando un lugar vacío que posteriormente es llenado por otro electrón de la siguiente capa de la muestra. Esto provoca que la energía causada por el movimiento de estos electrones se libere en un fotón de rayos X único. Al golpear la muestra, el electrón del haz llena el espacio restante de la capa más externa. Los electrones que penetran superficies de materiales a profundidades inferiores a 10 nm pueden escapar y ser detectados como electrones secundarios y, con ayuda del microscopio electrónico, se convierte la intensidad de los electrones en una intensidad de luz visible y fotografiada. El detector de electrones secundarios se encarga de generar las imágenes computarizadas a partir de la energía liberada en transiciones electrónicas dentro del átomo.

El SEM puede presentar problemas en la capacidad de llevar los rayos de luz de electrones a un punto específico, lo que se conoce como astigmatismo y puede ser causado a asimetría en los devanados y desviaciones de mecanizado así como acumulación de contaminantes en la lente de la sonda electrónica, lo que da como resultado aberración esférica en el enfoque de la muestra.

El generador de escaneo dirige el haz de electrones a cada esquina de la muestra y se detiene brevemente para escanearla. Dependiendo el número de electrones receptados por el SED, se muestra un punto blanco (cuando hay numerosos electrones), gris (unos pocos electrones son detectados) o negro (no hay electrones). El SEM producirá las imágenes en el monitor en escala de grises de la muestra.

2.1.2.3 Ventajas y desventajas de la microscopía electrónica de barrido

Las principales ventajas de la caracterización por SEM son la resolución sub-nanométrica, ya que presenta un análisis morfológico detallado de la muestra. Algunos SEM modernos permiten una visualización de varias perspectivas de la superficie de la muestra, hecho que hace de esta técnica adecuada para las aplicaciones en nanotecnología, ciencia de materiales, industria alimenticia y detección de contaminantes, por mencionar algunas [63], [64], [65].

El control por computadora de los equipos SEM permiten una operación sencilla, además de crear perfiles para cada usuario. En consecuencia, cada persona que utilice el equipo genera una cantidad de imágenes importante para su aplicación.

Sin embargo, la caracterización por SEM tiene como principales desventajas la alta energía utilizada en el haz de electrones, debido a que esta daña superficies sensibles en muestras que contienen polímeros blandos, muestras biológicas o estructuras de hidrogel así como el efecto de ampliación. del haz de electrones, que limita la alta resolución de la técnica [66]. Por otra parte, la calidad de las imágenes depende de las condiciones operativas del sistema, que incluye la visualización de baja resolución al capturar áreas de muestra de tamaño grande en un tiempo corto de escaneo, la distorsión de proyección cuando la muestra se inclina alrededor de

un eje y la dispersión de electrones causada por condiciones de vacío inadecuadas [67].

2.1.3 Espectroscopía UV-Visible

2.1.3.1 Historia de la espectroscopía UV-Visible

Johann Wilhelm Ritter, físico alemán, descubrió la radiación ultravioleta (UV) en 1801 al dividir la luz del sol a través de un prisma e irradió cloruro de plata con cada color producido. Posteriormente, Ritter extendió el espectro electromagnético más allá de la región visible y llamó “ultravioleta” a la región que se encontraba más allá del violeta [68]. Hasta finales del siglo XIX, W.N. Hartley comenzó los estudios de los espectros UV de los compuestos orgánicos y trató de correlacionar los espectros de absorción de UV fotografiados de estos compuestos orgánicos con ciertos grupos funcionales.

Por aquel tiempo, la espectroscopía UV se basaba en espectrógrafos de cuarzo que registran fotográficamente los espectros. Sin embargo, en 1906, Adam Hilger introdujo el primer espectrógrafo de cuarzo con ajuste fino y realizó avances en elementos complementarios como el fotómetro sectorial y el fotómetro fotoeléctrico Spekker. Al año siguiente, el químico francés Víctor Henri continuó con el trabajo de Hartley y confirmó que el espectro UV de un compuesto orgánico era característico de un enlace específico en lugar de ser una función de toda la molécula.

Un factor importante en el desarrollo del espectrofotómetro fue la determinación cuantitativa de la vitamina A en los inicios de la década de 1930 [68]. Esto llevó a que científicos como Robert Runnels Williams determinara la estructura de la tiamina en 1936 mediante espectroscopía UV, lo que la convirtió en una técnica ampliamente popular entre los químicos orgánicos, aumentando la tendencia en 1941, cuando Henry Howard Cary y Arnold Orville Beckam introdujeron el primer espectrofotómetro UV-Vis de bajo costo. La preferencia del uso de la espectrofotometría UV-Vis se refleja en la década de 1950, cuando muchas compañías comenzaron la producción masiva de los espectrofotómetros UV-Vis, que se convirtieron en instrumentos más grandes, complejos y costosos.

2.1.3.2 Mecanismo de operación de la espectroscopía UV-Visible

El objetivo de la espectroscopía de absorción cuantitativa es calcular la cantidad de analito en una solución muestra. La determinación se basa en la capacidad de un analito para absorber cantidades de luz específicas en un haz de referencia que atraviesa la solución muestra. Los analitos absorben naturalmente la radiación en el rango UV-Vis. En ciertos casos, los analitos que no absorben la radiación deben someterse a una modificación química para convertirse en una especie que absorbe radiación de una longitud de onda adecuada. El analito en la solución muestra afecta la cantidad de radiación absorbida por el analito o transmitida a través de la solución. Por tanto, la transmitancia relativa o la absorbancia de la solución se puede utilizar como indicador de la concentración del analito.

Las moléculas sometidas a la espectroscopía UV-Vis experimentan transiciones electrónicas en la región UV o Visible. En la espectroscopía UV-Vis, las moléculas que contienen electrones no enlazantes absorben energía de la luz UV o visible y se excitan a orbitales moleculares antienlazantes más altos. Esta técnica es el método estándar básico para determinar cuantitativamente las concentraciones de analito en una solución basado en la ley de Beer-Lambert:

$$A = \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$$

Donde A es la absorbancia medida, I_0 es la intensidad de la luz incidente en una determinada longitud de onda e I es la intensidad transmitida. En una segunda forma de la ecuación, l es la longitud por la que la luz atraviesa la muestra, c es la concentración de la especie absorbente y ϵ es el coeficiente de la especie estudiada y la longitud de onda. Cuantitativamente, ϵ es utilizada en la longitud de onda de máxima absorción con el objetivo de minimizar errores en la curva de absorbancia ocasionados por la incertidumbre de la medición instrumental [69].

La operación de un espectrofotómetro UV-Vis comienza con el uso de la lámpara integrada. Las longitudes de onda en el rango UV y visible son diferentes, por lo que existen dos lámparas para el análisis con luz ultravioleta y luz visible. Se trata de la lámpara de deuterio y la lámpara de tungsteno, respectivamente. Posteriormente,

el monocromador se encarga de producir un haz de luz que pasa por una primera ranura para refractarse en un arcoíris de colores al golpear el prisma, donde solamente una longitud de onda pasa a través de una segunda ranura. La luz ahora se encuentra con el divisor de haz que divide el haz de luz en dos paralelos de igual intensidad. La luz dividida golpea a las celdas muestra y de referencia o blanco para después ir hacia el detector una vez atravesadas las celdas. El detector convierte el impacto de los fotones en corriente eléctrica a través de un software establecido en el equipo de cómputo [59].

2.1.3.3 Ventajas y desventajas de la espectroscopía UV-Visible

La espectroscopia UV-Vis es una técnica que no requiere de conocimientos especializados en operación, se trata de una técnica rápida para un análisis cuantitativo y cualitativo de estructuras químicas a bajo costo y no destructiva. Además, características como la cuantificación de concentración, selectividad hacia nanopartículas o evaluación de cinéticas de reacción hacen que sea aplicable en diversas áreas de investigación o en la industria.

Existen algunas limitaciones de la técnica de espectroscopía UV-Vis. Por un lado, el espectro de luz UV-Vis es de entre 100 y 800 nm y los espectrómetros pueden operar a longitudes de 200 a 1100 nm, sin embargo, una mayor calidad y fiabilidad de los resultados se encuentra en un rango de 220 a 780 nm. Por otro lado, los subproductos de la interacción del soluto y solvente pueden causar interferencia al utilizar la técnica. Finalmente, la obtención de un analito en una mezcla es muy complicada, por lo que la espectrofotometría UV-Vis está limitada únicamente en utilizarla en mezclas no complejas [70].

La espectroscopía UV-vis permite determinar las propiedades físicas y químicas de un analito líquido homogéneo gracias a la absorción de la luz y así cuantificar el compuesto deseado. Además, es una técnica ampliamente utilizada debido al bajo costo, operación simple y rápida que analiza la muestra en tiempo real lo que la hace útil en los campos de bioprocesos, detección de contaminantes ambientales, caracterización de nanopartículas, industria alimenticia, por mencionar algunos [71], [72], [73], [74].

2.1.4 Curvas I-V

El funcionamiento de una celda fotovoltaica se basa en producir un diferencial de potencial en ambos extremos de la carga ocasionada al conectar una carga e iluminar la celda, lo que hace que circule una corriente por ella [75].

De igual manera, se realiza una medida I-V de la celda solar en oscuridad para así obtener una curva característica de tipo diodo y derivarlo en un modelo de circuito equivalente:

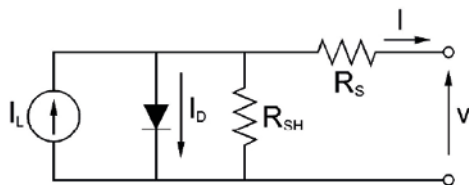


Figura 4. Modelo basado en la ley de corriente de Kirchoff

La Figura 4 hace referencia al modelo basado en la ley de corriente de Kirchoff, donde I_L es la corriente fotogenerada, I_D es la corriente dependiente del voltaje de pérdida por recombinación e I_{sh} es la corriente que pasa por la resistencia shunt. El modelo toma en cuenta la resistencia en serie (resistencia en los contactos, resistencia shunt, la resistencia en la interfaz de la unión, el diodo que es la representación de una unión pn y una fuente de corriente que es la corriente fotogenerada [76].

Cuando se incide la luz en la celda solar, esta tiene como efecto el desplazar la curva I-V hacia el cuarto cuadrante donde una potencia puede ser extraída. Por otra parte, la relación entre el efecto de la luz y la curva está dada a partir de la ecuación del diodo ideal:

$$I = I_0 = \left[e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right] - I_L$$

La curva en el primer cuadrante es:

$$I = I_L - I_0 = \left[e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right]$$

A partir de la medición de la curva IV, existen parámetros que definen el funcionamiento de la celda solar como la corriente de corto circuito (I_{sc}), voltaje en circuito abierto (V_{oc}), factor de llenado (FF), eficiencia (η), resistencia en serie (R_S) y resistencia en paralelo (R_{Sh}) [76], [77].

2.1.4.1 Corriente de corto circuito (JSC)

La corriente de corto circuito es aquella que atraviesa la celda fotovoltaica cuando el voltaje a través de ella es cero (la celda fotovoltaica está en corto circuito). Esto es debido a la generación y recolección de portadores de carga generados por la luz. En un principio ideal, la I_{sc} y la corriente generada por luz deben ser iguales, sin embargo, la I_{sc} llega a depender de factores como:

- Área de la celda fotovoltaica: Para quitar la dependencia de área de la celda fotovoltaica, se recurre a enumerar la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc} en mA/cm²).
- Intensidad de luz o fotones o potencial de la fuente de luz incidente: La J_{sc} es directamente proporcional a la intensidad de la luz que incide sobre la celda fotovoltaica.
- Espectro de luz incidente: La región de excitación activa de la celda fotovoltaica es sensible a la energía de los fotones que inciden sobre ella.
- Propiedades ópticas: Propiedades de absorción y reflexión de las diferentes capas por las que está compuesta la celda fotovoltaica.
- Probabilidad de recolección: Dependiente de la pasivación superficial y el tiempo de vida de los portadores minoritarios de la base de la celda.

La ecuación para la densidad de corriente de cortocircuito con una superficie pasivada y una generación uniforme es:

$$J_{SC} = qG(L_n + L_p)$$

Donde:

G es la razón de generación, L_n y L_p son longitudes de difusión de electrones y huecos. I_{sc} es la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) multiplicada por el área de la celda. Dando como resultado:

$$I_{SC} = J_{SC} A$$

2.1.4.2 Voltaje en circuito abierto (VOC)

El voltaje de circuito abierto (V_{oc}) es la diferencia de potencial eléctrico entre dos terminales del dispositivo cuando no está conectado al circuito. Además, se trata del voltaje máximo de la celda solar cuando la corriente es igual a cero, sin embargo,

corresponde a la polarización directa en la celda solar debida a la corriente generada por la luz. La ecuación del V_{OC} con la corriente igual a cero es:

$$V_{OC} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_S} + 1\right)$$

Donde:

- n: Factor de idealidad
- k: Constante de Boltzmann
- T: Temperatura [K]
- q: Carga del electrón
- J_L : Densidad de corriente por la luz
- J_S : Densidad de corriente de saturación

2.1.4.3 Factor de llenado (FF)

El factor de llenado es un parámetro que determina la potencia máxima (P_{MP}) de la celda solar. El FF es la relación entre P_{MP} y del producto de V_{OC} e I_{SC} dada por:

$$FF = \frac{P_{MP}}{(V_{OC})(I_{SC})}$$

La potencia máxima ocurre en el punto máximo de las combinaciones de corriente y voltaje, es decir, es la relación de potencia real más alta alcanzable. Se representa mediante un barrido IV donde es la relación de diferentes áreas rectangulares.

2.1.4.4 Eficiencia (η)

La eficiencia de conversión (η) es la energía en forma de luz solar que es convertida a través de la celda en energía eléctrica. En otras palabras, se trata del rendimiento de la celda solar, dependiente del espectro, la intensidad de luz incidente y de la temperatura de la celda solar. Se define como la relación de la potencia máxima generada (P_M) por la celda y la potencia de la luz incidente (P_S):

$$\eta = \frac{P_M}{P_S} = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_S}$$

Donde:

- P_M : Potencia máxima generada
- P_S : Potencia de luz incidente

Una potencia de entrada considerada para cálculos de eficiencia es de 100 mW/cm².

2.1.4.5 Resistencia en serie (RS)

La resistencia en serie R_s considera la resistencia de los contactos y la del material semiconductor. Esta resistencia no influye en el voltaje en circuito abierto V_{OC} , sin embargo, afecta el factor de llenado y por lo tanto, también a la eficiencia. En una celda solar, la ecuación de la resistencia en serie se expresa como:

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} \right)$$

Donde:

- I: Corriente a través de la carga
- V: Tensión sobre la carga
- I_{ph} : Corriente fotogenerada
- I_0 : Corriente de saturación
- T: Temperatura [K]
- q: Carga del electrón
- k: Constante de Boltzmann
- n: Factor de idealidad
- R_s : Resistencia en serie

2.1.4.6 Resistencia en paralelo (RSh)

La resistencia en paralelo es ocasionada por la corriente de fuga a través de la unión pn debido a defectos e impurezas del semiconductor dentro de la unión y en la recombinación. La resistencia R_{sh} no influye en la corriente I_{SC} pero sí lo hace en el voltaje en circuito abierto V_{OC} , disminuyendo su valor. En una celda solar, la resistencia en paralelo se expresa como:

$$I(V) = I_{ph} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{nkT}} \right) - \frac{V}{R_{sh}}$$

Donde:

- I: Corriente a través de la carga
- V: Tensión sobre la carga

- I_{ph} : Corriente fotogenerada
- I_0 : Corriente de saturación
- T : Temperatura [K]
- q : Carga del electrón
- k : Constante de Boltzmann
- n : Factor de idealidad
- R_s : Resistencia en serie

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.2.1 Preparación y limpieza de sustratos PET/ITO

2.2.1.1 Preparación y limpieza de sustratos

Las láminas de ITO PET se adquirieron por medio del laboratorio Sigma-Aldrich, número de referencia 639303 para uso exclusivo en reactivos para laboratorio y síntesis de sustancias. Para la elaboración de los sustratos de ITO PET, se requirió del uso de láminas del mismo compuesto y de un sustrato de vidrio Corning. A partir del sustrato de vidrio, se marcaron las medidas en las láminas de ITO PET y se recortaron a la medida. Este proceso se realizó antes de cada experimento, para evitar pérdidas de sustratos así como para utilizar lo necesario en cada depósito.

Los sustratos de ITO PET ya recortados son limpiados por ambos lados con Extran y posteriormente enjuagados con agua normal y finalmente con agua desmineralizada para dejar secarse. Se utilizan sustratos de vidrio Corning y son limpiados de la misma forma que los sustratos de ITO PET. Estos sustratos son empleados como base del sustrato de plástico durante el depósito.

2.2.1.2 Medición de resistencia y recubrimiento de sustratos

Una vez secos los sustratos son medidos con un multímetro y se anotan las resistencias que presentan en los puntos mencionados.

Para evitar interacciones con los reactivos químicos utilizados en la técnica de depósito, la parte superior de los sustratos de plástico son recubiertos por teflón.

2.2.2 Depósito de CdS sobre sustratos PET/ITO

2.2.2.1 Reactivos a utilizar en síntesis

Los reactivos para utilizar en el depósito de CdS sobre el sustrato plástico flexible ITO/PET son: Nitrato de Cadmio, Citrato de Sodio, Tiourea, Hidróxido de Amonio. A continuación, se describe un poco sobre estos reactivos.

2.2.2.2 Nitrato de Cadmio

El nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) es un compuesto químico perteneciente a la familia de los oxioaniones de aspecto cristalino blanco sin olor. Entre sus propiedades físicas y químicas destaca el tener un peso molecular de 308.47 g/mol, una densidad de 2.45 g/ml a temperatura ambiente y un punto de fusión de 59.5° C. Es el reactivo que proporciona los iones de cadmio (Cd^{+2}).

2.2.2.3 Citrato de Sodio

El citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es un reactivo empleado como agente acomplejante en los iones metálicos de la reacción. Tiene un peso molecular de 294.10 g/mol con una densidad relativa de 1.86 a 20° C.

2.2.2.4 Tiourea

La tiourea (NH_2CSNH_2) con peso molecular de 76.12 g/mol con una densidad de 1.4 g/cm³ y punto de fusión de 182° C es el reactivo que aporta los iones azufre (S^{-2}) en el depósito de CdS.

2.2.2.5 Hidróxido de Amonio

El hidróxido de amonio (NH_4OH) es empleado en el depósito como regulador de pH en la reacción gracias a su pH básico (13.8). Tiene un peso molecular de 35.05 g/mol con un punto de ebullición de 27°C y una densidad relativa de 0.90 a 20° C.

2.2.2.6 Síntesis de depósito de CdS

En resumen de lo anterior, el sulfuro de cadmio es formado a partir de los siguientes compuestos:

- Nitrato de Cadmio: 0.7712 g. (25 ml) (0.1 M)
- Citrato de Sodio: 4.4115 g. (15 ml) (1 M)
- Tiourea: 0.3806 g. (5 ml) (1 M)
- Hidróxido de Amonio: 2 ml
- Agua desmineralizada: 43 ml

Se añade agua mineralizada y se crea una disolución para los siguientes compuestos: 25 ml a nitrato de cadmio, 15 ml a citrato de sodio y 5 ml a tiourea. Se agrega en orden a la solución de 25 ml de nitrato de cadmio: citrato de sodio, hidróxido de amonio, tiourea, agua desmineralizada.

Los sustratos de ITOPET se colocan a los sustratos de vidrio con un poco de agua desmineralizada para poder adherirse al vidrio y son insertados al vaso de precipitado que contiene la solución antes descrita para el depósito del sulfuro de cadmio.

2.2.2.7 Depósito de CdS

El equipo de depósito por baño químico es colocado a 80° C a diferentes tiempos de depósito, los cuales son a 10 min, 20 min, 30 min y una hora a temperatura constante.

2.2.2.8 Retiro y limpieza de sustratos

Los sustratos son retirados al pasar la hora de depósito y al instante de salir son limpiados con agua desmineralizada y se les hace pasar algodón para eliminar el exceso de capa generada. Los sustratos llegan a encontrarse secos pasando aproximadamente 15 minutos, por lo que comienza la limpieza del sustrato por la parte trasera con una solución de ácido clorhídrico con un hisopo. Una vez limpia la parte de atrás son nuevamente enjuagados por agua y agua desmineralizada, para dejarla secar otra vez en aproximadamente 20 minutos. Ya secas, las muestras son guardadas en bolsa de plástico y etiquetadas para su posterior uso en el depósito de la capa de SnS.

2.2.3 Depósito de SnS sobre sustratos PET/ITO/CdS

Cuando se comienza un depósito de sulfuro de estaño por baño químico, se utilizan los sustratos de CdS anteriormente depositados y guardados en bolsa de plástico y se preparan.

2.2.3.1 Preparación y limpieza de sustratos

Los sustratos son retirados de la bolsa donde se guardaron, al tener ya la capa de CdS encima del ITOPET, no es necesario limpiarlos. Sin embargo, para el depósito de SnS se requiere de nuevos sustratos de vidrio que sirven como base nuevamente

para evitar que los sustratos de plástico se separen de la superficie del vaso de precipitado, por lo que estos se limpian con Extran y agua desmineralizada para su posterior uso.

2.2.3.2 Medición de resistencia y recubrimiento de sustratos

Los sustratos con la capa de CdS son puestos a una prueba de medición de resistencia, para observar si existen diferencias con las mediciones anteriores y son registradas. Al igual que en el depósito de CdS, los sustratos son cubiertos por una nueva capa de teflón en la parte superior para evitar alteraciones durante el depósito químico.

2.2.3.3 Reactivos a utilizar en síntesis

Los reactivos para utilizar en el depósito de SnS sobre el sustrato plástico flexible ITO PET con una capa de CdS son: Tioacetamida, Trietanolamina, Cloruro de Estaño, Hidróxido de Amonio. A continuación, se muestra una breve descripción de los reactivos.

2.2.3.4 Tioacetamida

La tioacetamida (CH_3CSNH_2) es un reactivo con peso molecular de 75.13 g/mol con una densidad de 1.37 g/cm³ a 20° C y utilizada como fuente de iones de azufre (S^{2-}) para el depósito de películas delgadas de SnS.

2.2.3.5 Trietanolamina

La trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$) de peso molecular de 149.19 g/mol, es el reactivo utilizado como acomplejante de los iones de estaño en la reacción de depósito. Es un líquido amarillo claro viscoso con una densidad relativa de 1.1245 a 20° C y un punto de fusión de 21° C.

2.2.3.6 Cloruro de Estaño

El cloruro de estaño ($\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es el reactivo encargado de obtener los iones metálicos (Sn^{+2}) para la reacción. El peso molecular del reactivo es de 225.63 g/mol con una densidad de 2.71 g/cm³ y un punto de fusión aproximado entre 37° C y 38° C.

2.2.3.7 Síntesis de depósito

En resumen de lo anterior, el sulfuro de estaño es formado a partir de las siguientes cantidades de los compuestos ya mencionados:

- Tioacetamida: 0.6 g. (8 ml)
- Trietanolamina: 6 ml. (6 ml)
- Cloruro de estaño: 1.0 g.
- Hidróxido de Amonio: 3.4 ml (2.6 ml)
- Agua desmineralizada: 69 ml
- Acetona: 5 ml.

En 6 ml de trietanolamina se añade 6 ml de agua desmineralizada y se mezcla homogéneamente, posteriormente se disuelve 0.6 g. de tioacetamida en 8 ml de agua desmineralizada para después preparar una solución de 3.4 ml de hidróxido de sodio con 2.6 ml de agua desmineralizada, finalmente, se añaden 5 ml de acetona en 1.0 g de cloruro de estaño. Se agrega en orden al cloruro de estaño: 12 ml de trietanolamina, 69 ml agua desmineralizada, 8 ml de tioacetamida, 5 ml de hidróxido de sodio.

Los sustratos de ITO-PET se colocan a los sustratos de vidrio con un poco de agua desmineralizada para poder adherirse correctamente al vidrio y se insertan al vaso de precipitado que contiene la solución de sulfuro de estaño.

2.2.3.8 Depósito SnS

El depósito por baño químico es colocado a 35°C durante 4 horas. Se realiza un doble depósito con el objetivo de obtener un tiempo de depósito de 8 horas.

2.2.3.9 Retiro y limpieza de sustratos

Al término de cada depósito, los sustratos se limpian al instante con agua y agua desmineralizada y se les hace pasar algodón para evitar excesos en la película delgada. Se retira el teflón en la parte superior y se deja secar en aproximadamente 20 minutos. Una vez secos, la parte trasera de los sustratos son limpiados con una solución de ácido clorhídrico para ser enjuagados nuevamente con agua desmineralizada y dejar secarse por otros 20 minutos.

2.2.3.10 Almacenamiento de sustratos

En el caso del primer depósito, los sustratos son nuevamente utilizados para colocarlos en un nuevo depósito de SnS siguiendo los pasos anteriores ya

mencionados. En caso de ser el segundo depósito, los sustratos son almacenados y etiquetados para las siguientes caracterizaciones.

2.2.4 Depósito de contactos de carbón

Los electrodos frontales de la estructura SnS/CdS/ITO-PET se colocaron manualmente con pintura de carbón. Se colocaron diferentes puntos para su caracterización. Una vez colocados, se requirió dar un tratamiento térmico en parrilla a 100°C durante 5 minutos para mejorar la adherencia del contacto. En la Figura 5 se observan las estructuras con los contactos colocados.

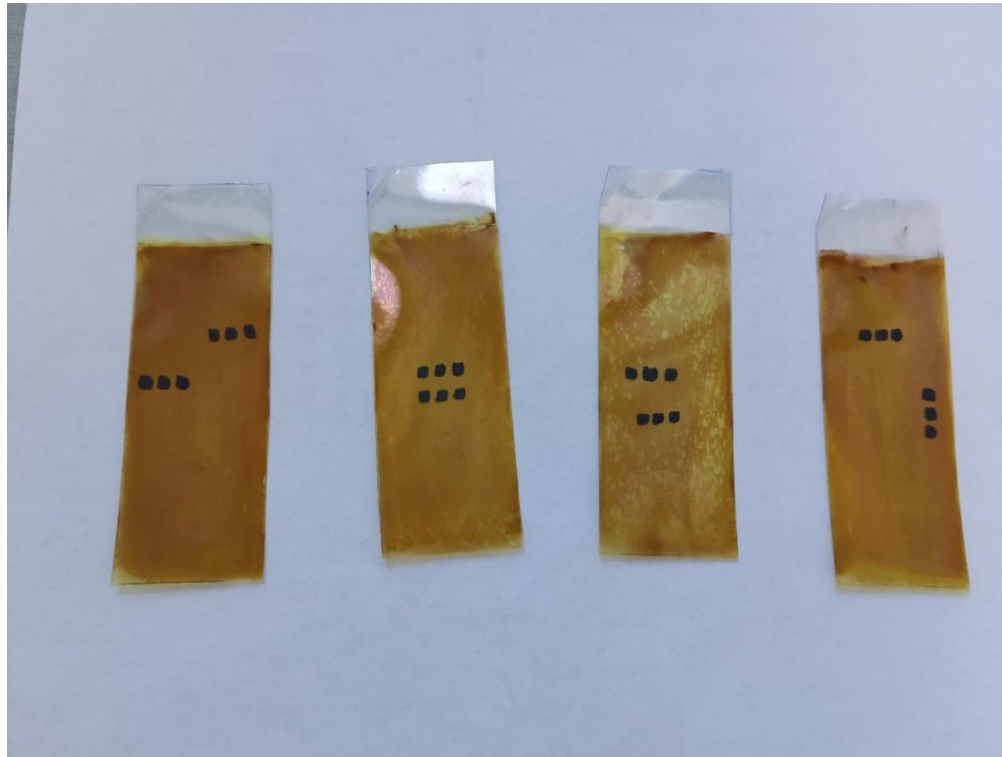


Figura 5. Estructuras de SnS/CdS/ITO-PET con contactos frontales de carbón

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se aborda el análisis de los resultados obtenidos de las estructuras realizadas. El objetivo del trabajo es confirmar la presencia de un diodo de heterounión tipo pn. Primero se presentan los resultados de las técnicas de caracterización de las estructuras realizadas, posteriormente se presenta la caracterización eléctrica del diodo y finalmente se analiza y discute la información presentada de los resultados.

3.1 Caracterización de difracción de rayos-X de la estructura SnS/CdS/ITO-PET

3.1.1 Caracterización de difracción de rayos-X (XRD) para CdS

Para corroborar la obtención del depósito de CdS sobre los sustratos de ITO-PET se realizó una caracterización estructural mediante difracción de rayos X. En la Figura 6 se observa el resultado de XRD de una película de CdS depositada sobre sustratos de vidrio, el resultado corresponde a una estructura cristalina hexagonal de acuerdo con la ficha PDF 00-041-1049 de la ICDD. Se pueden identificar picos de difracción ubicados en $2\theta = 25.23, 26.84, 28.40, 43.66, 47.45, 51.94$ asociados con los planos (100), (002), (101), (110), (103) y (112), respectivamente.

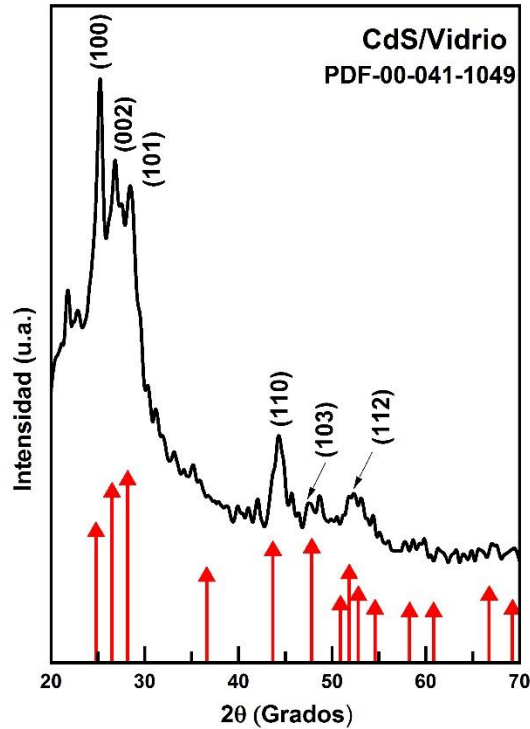


Figura 6. Difractograma de una película de CdS depositada sobre un sustrato de vidrio

Para formar la heterounión es necesario depositar las películas de CdS sobre sustratos de ITO-PET, en la Figura 7 se muestra el resultado de XRD de una muestra de CdS bajo las mismas condiciones de depósito de la muestra depositada sobre vidrio. Se observa la influencia del sustrato ya que la película obtenida corresponde a una estructura de CdS cúbica con picos de difracción ubicados en $2\theta = 26.17, 30.50, 44.08, 52.69$, que corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311) respectivamente. El pico correspondiente al plano (111) está empalmado con el plano del sustrato.

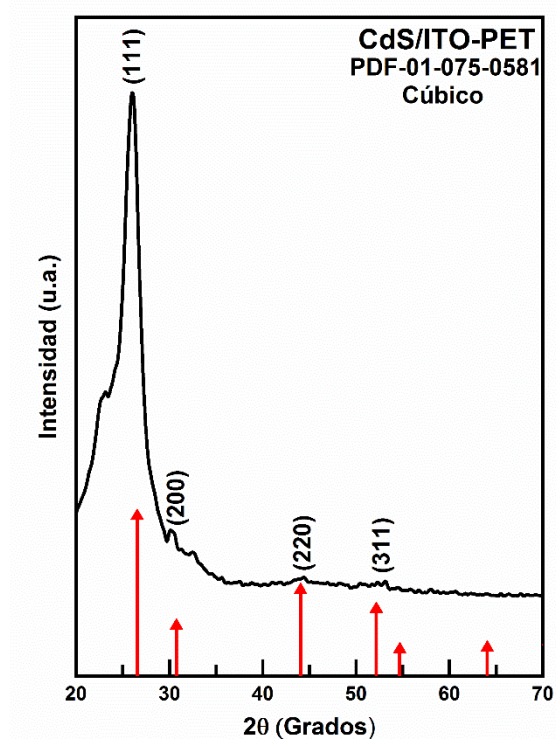


Figura 7. Difractograma de una película de CdS depositada sobre sustratos de ITO-PET

En la Figura 8 se muestra el resultado de XRD del sustrato ITO-PET donde se puede apreciar un hombro característico del sustrato ubicado en $2\theta = 23.08^\circ$, un pico intenso en $2\theta = 25.83^\circ$ y otro pico menos intenso ubicado en $2\theta = 53.23^\circ$ [78], [79].

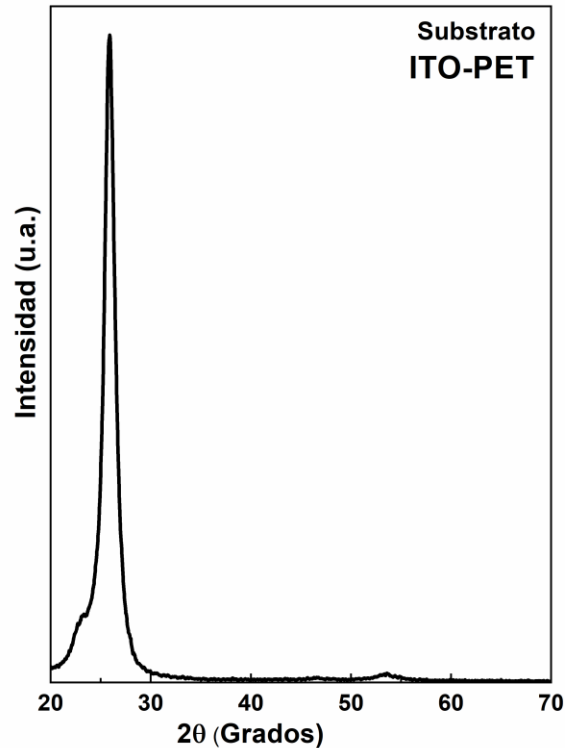


Figura 8. Difractograma del sustrato de ITO-PET

En la Figura 9 se muestra una comparación de los resultados de XRD en películas de CdS depositadas a diferentes tiempos de depósito, la Figura 3.4 a), b), c) y d) corresponden a películas de CdS depositadas durante 10 min, 20 min, 30 min y 60 min respectivamente, los picos de difracción corresponden a una estructura cúbica de acuerdo con la carta cristalográfica de la ICDD PDF No. 01-075-0581. Se puede observar que los picos de difracción asociados con los planos (200), (220) y (311) son más intensos para las películas de 30 y 60 minutos, esto se debe a que existe mayor cantidad de material y mayor cantidad de cristales que pueden contribuir a la intensidad y cristalinidad del CdS. Con estos resultados obtenidos se determinó que para el diodo de heterounión se utilice la película tipo-n de CdS depositada durante 60 minutos sobre ITO-PET.

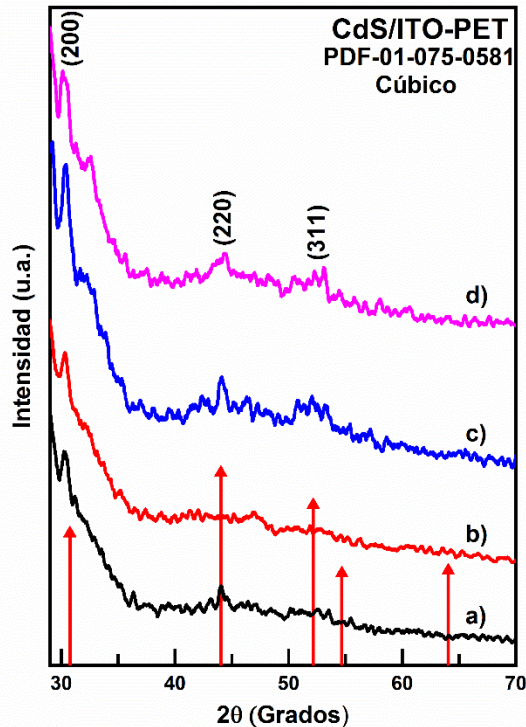


Figura 9. Difractograma de películas de CdS depositadas a diferentes tiempos, a) 10 min, b) 20 min, c) 30 min y d) 60 min

3.1.2 Caracterización de difracción de rayos-X (XRD) para SnS

Para corroborar la obtención del depósito de SnS sobre los sustratos de CdS/ITO-PET se realizó una caracterización estructural mediante difracción de rayos X. El depósito de SnS se realizó a 35 °C durante 8 horas. En la Figura 10 se muestra una comparación entre el sustrato de ITO-PET y la película depositada de SnS, se pueden observar picos de difracción ubicados en $2\theta = 26.07^\circ$, 30.83° , 43.83° , 52.50° que corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311) respectivamente. La película de SnS corresponde a una estructura cúbica en concordancia con el patrón de la ICDD-PDF No. 04-016-6155 para el SnS de estructura cúbica. El SnS típicamente presenta una estructura ortorrómbica, sin embargo, debido a la influencia del sustrato se obtiene SnS con estructura cúbica. Este resultado es prometedor ya que se tendría un buen acople entre estructuras cristalinas del semiconductor tipo n (CdS) y el semiconductor tipo p (SnS).

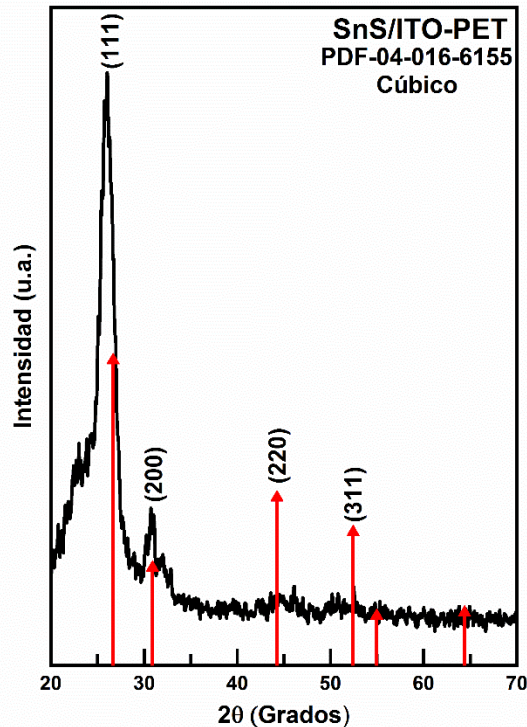


Figura 10. Difractograma de SnS sobre ITO-PET

3.2 Caracterizaciones ópticas de la estructura SnS/CdS/ITO-PET

3.2.1 Caracterización óptica de la estructura CdS/ITO-PET

En el siguiente estudio por transmitancia en el rango UV-Vis del espectro electromagnético, se analizaron las muestras de la estructura CdS/ITO-PET para películas de CdS depositadas durante 30 y 60 minutos, con la finalidad de observar el porcentaje de transmitancia para cada una de las muestras y determinar el ancho de banda prohibida así como el coeficiente de absorción. Las propiedades ópticas antes mencionadas son influenciadas por la estructura cristalina, la morfología y el espesor de la muestra que a su vez son dependientes del tiempo de depósito.

En la Figura 11 se aprecia que el porcentaje de transmitancia para las películas depositadas durante 60 minutos es menor que para las películas depositadas durante 30 minutos, esto indica que se tiene una película con mayor espesor a 60 minutos. El porcentaje de transmitancia para las películas de CdS se encuentra entre 60 % y 85 %, y ambas presentan el mismo borde de transmitancia que se encuentra alrededor de 502 nm, este borde de transmitancia indica que el material está absorbiendo, por lo que se puede asociar con una longitud de onda que

corresponde a un ancho de banda prohibida de 2.47 eV, este valor se encuentra en el rango de los valores reportados para el ancho de banda prohibida del CdS [20], [21]. Los espectros de transmitancia de las películas de CdS sobre sustratos de ITO-PET muestran resultados adecuados para su aplicación en celdas solares flexibles.

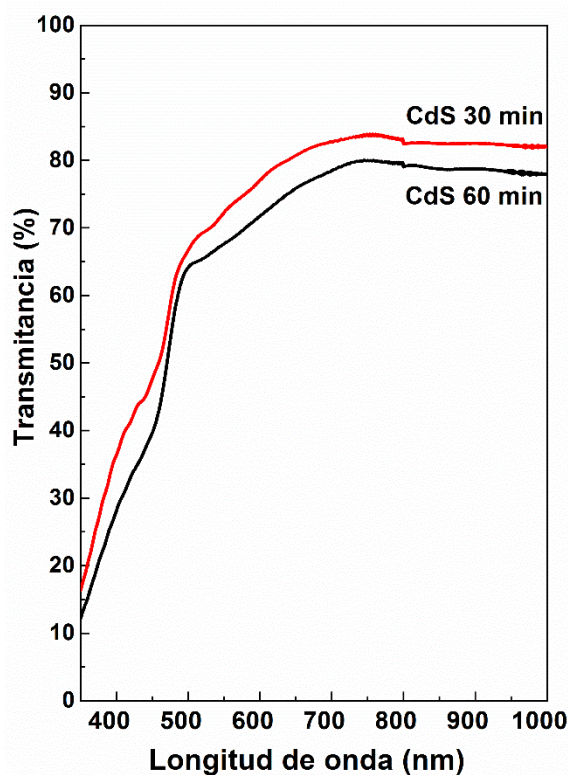


Figura 11. Espectros de transmitancia para películas de CdS sobre sustratos de ITO-PET

La absorbancia se puede obtener a partir del espectro de transmitancia, y posteriormente estimar el ancho de banda prohibida. En la Figura 12 se muestra el espectro de absorbancia para la película de CdS depositada a 30 minutos y a 60 minutos. Se puede observar que la película con mayor tiempo de depósito tiene una mayor absorbancia lo cual está directamente relacionado con el espesor, por lo tanto la película de 60 minutos corresponde a una película con mayor espesor.

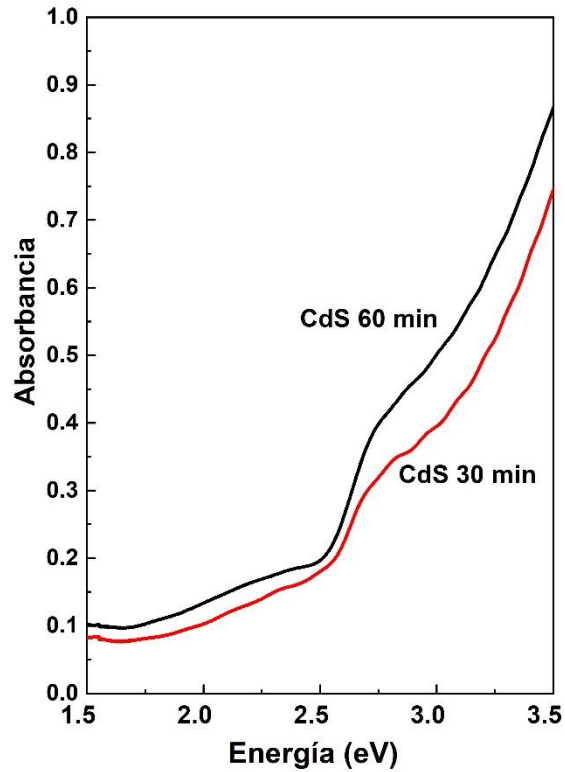


Figura 12. Espectros de absorción para películas de CdS depositadas sobre sustratos de ITO-PET

El ancho de banda prohibida se calcula a partir del espectro de absorción y el ajuste de Tauc-plot. En la Figura 13 se muestra el ajuste del ancho de banda prohibida para las películas de CdS depositadas a 30 minutos y a 60 minutos. El valor encontrado para la película de CdS depositada a 30 minutos es de 2.50 eV mientras que para la película de CdS depositada a 60 minutos es de 2.47 eV, estos corresponden a una estructura de CdS cúbica con banda de transición directa. Los valores encontrados concuerdan con los que se han reportado para el CdS que se encuentran entre 2.43 eV y 2.74 eV [80].

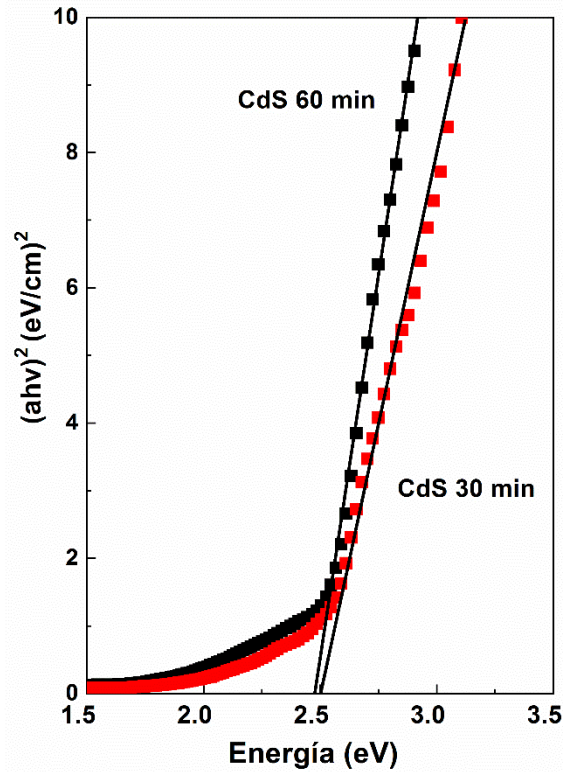


Figura 13. Estimación del ancho de banda prohibida (bandgap) para películas de CdS

3.2.2 Caracterización óptica de la estructura SnS/CdS/ITO-PET

En el siguiente estudio por espectroscopía en el rango UV-Vis, se analizaron las muestras de la estructura SnS/CdS/ITO-PET. Las propiedades ópticas que se estudian son la transmitancia, la absorbancia y el cálculo de la brecha de energía prohibida. En la Figura 14 se muestra el espectro de transmitancia para la heterounión p-n de SnS-CdS sobre sustratos de ITO-PET. La irradiancia se hizo incidir sobre la capa de SnS por lo que el comportamiento de la transmitancia se verá modificado con respecto a los resultados para las películas de CdS. En la Figura 3.9 se aprecia que el porcentaje de transmitancia es menor al 85 % y decrece rápidamente alrededor de 758 nm, este valor de longitud de onda corresponde al borde en el que el material puede presentar absorción.

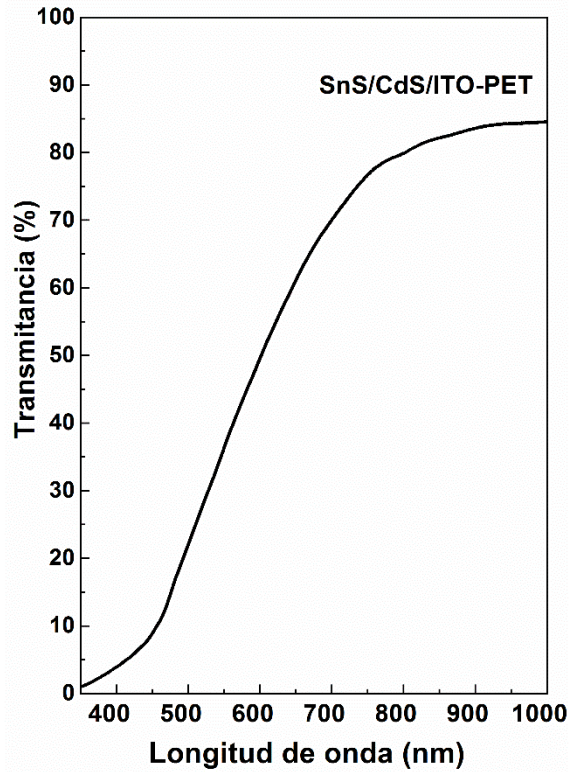


Figura 14. Transmitancia de la estructura de SnS/CdS/ITO-PET

El espectro de absorbancia y el cálculo de la brecha prohibida mediante la aproximación de Tauc-plot se muestran en la Figura 15 y Figura 16, respectivamente. En el espectro de absorbancia de la Figura 15 no es posible apreciar de manera contundente el borde de absorción del SnS debido a que se tienen dos materiales, el hombro que se aprecia ligeramente alrededor de 2.5 eV corresponde al borde de absorción del CdS, mientras que la energía que corresponde al ancho de banda prohibida del SnS está alrededor de 1.5 eV, en este caso no se observa el borde asociado a esta energía.

En la Figura 16 se muestra el ajuste del ancho de banda prohibida para la heterounión p-n de SnS-CdS sobre sustratos de ITO-PET. El valor encontrado es de 1.50 eV este valor corresponde a la película de SnS, lo cual se debe a que la incidencia de las longitudes de onda están sobre la película de SnS, además de que este valor es menor que el observado para la película de CdS.

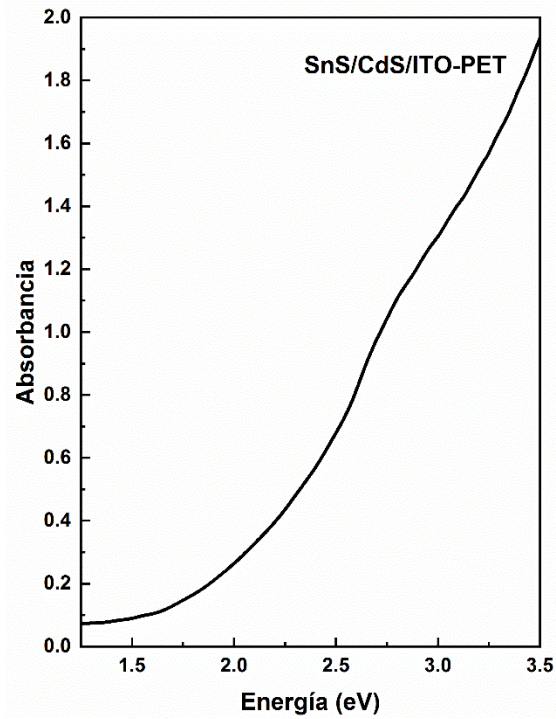


Figura 15. Espectro de absorbancia para la estructura de SnS/CdS/ITO-PET

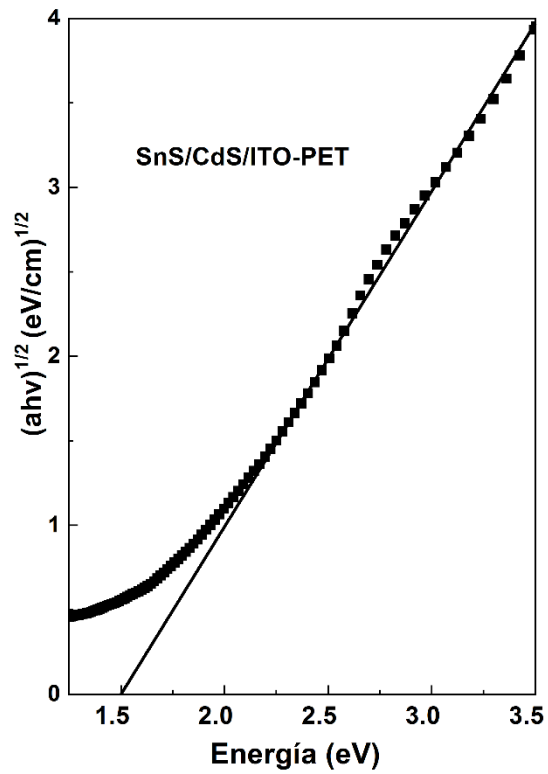


Figura 16. Estimación del ancho de banda prohibida (bandgap) para la estructura de SnS/CdS/ITO-PET

3.3 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las películas de CdS depositadas sobre sustratos de ITO/PET se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido con la finalidad de determinar la morfología de las películas así como la calidad del depósito con respecto a la homogeneidad de la película. En este caso es importante tener un depósito homogéneo, es decir, sin partes descubiertas ya que al formar la heterounión se pueden presentar efectos de corto circuito a través de los “pinholes” que provocarían fugas de corriente.

Se realizaron análisis de SEM para películas de CdS depositadas a 20, 30 y 60 minutos. En la Figura 17 se presentan las imágenes de SEM a diferentes ampliificaciones de la película de CdS depositada durante 20 minutos sobre sustratos de ITO-PET. En la Figura 3.12 a) se muestra la morfología de una muestra de CdS en un área de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, donde se puede observar que el depósito es homogéneo, sin embargo, al observar en un área de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ (Figura 3.12 b)) el depósito presenta algunas partes descubiertas, esto se hace más notorio al analizar un área de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ (Figura 3.12 c)) y de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ (Figura 3.12 d)). En la Figura 3.12 d) se pueden observar espacios descubiertos de hasta 100 nm de diámetro, lo cual indica que no se puede utilizar un depósito de CdS a 20 minutos ya que se tendrían imperfecciones en la heterounión que crearían cortos circuitos en el dispositivo. La morfología que se observa es cuasi-esférica donde las partículas observadas tienen aproximadamente 100 nm de diámetro.

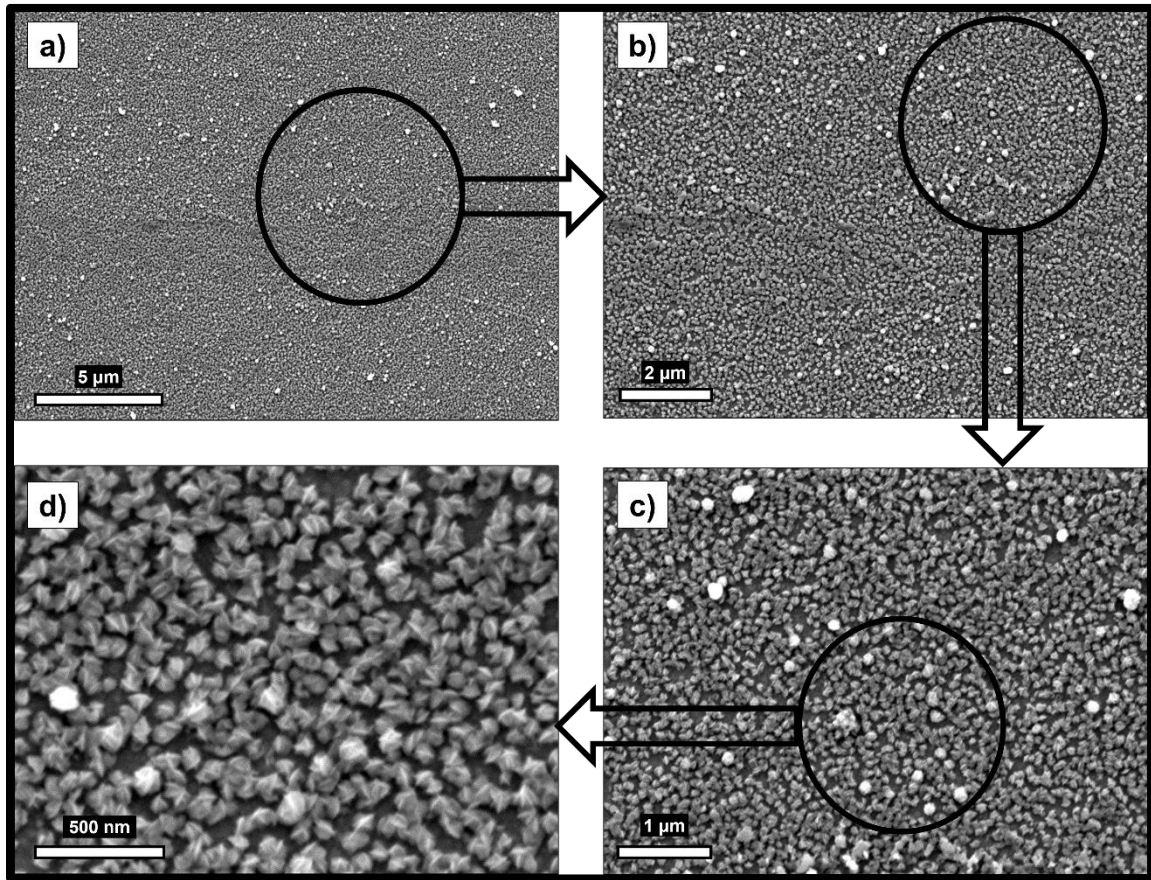


Figura 17. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para películas de CdS depositadas durante 20 minutos sobre sustratos de ITO-PET a diferentes escalas, a) $400 \mu\text{m}^2$, b) $100 \mu\text{m}^2$, c) $25 \mu\text{m}^2$ y d) $4 \mu\text{m}^2$

En la Figura 18 se observan las imágenes de SEM a diferentes ampliaciones de la película de CdS depositada durante 30 minutos sobre sustratos de ITO-PET. Se puede apreciar de manera general que se tiene un mejor recubrimiento que en las películas depositadas a 20 minutos, ya que se tienen menos espacios descubiertos al disminuir el área de análisis desde $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ (Figura 3.13 a)) hasta un área de $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ (Figura 3.13 d)). Otra característica que se puede observar en la morfología es que las esferas son de un tamaño mayor que para las películas depositadas durante 20 minutos, por lo que se observan partículas cuasi-esféricas de 135 nm con algunos espacios de 78 nm.

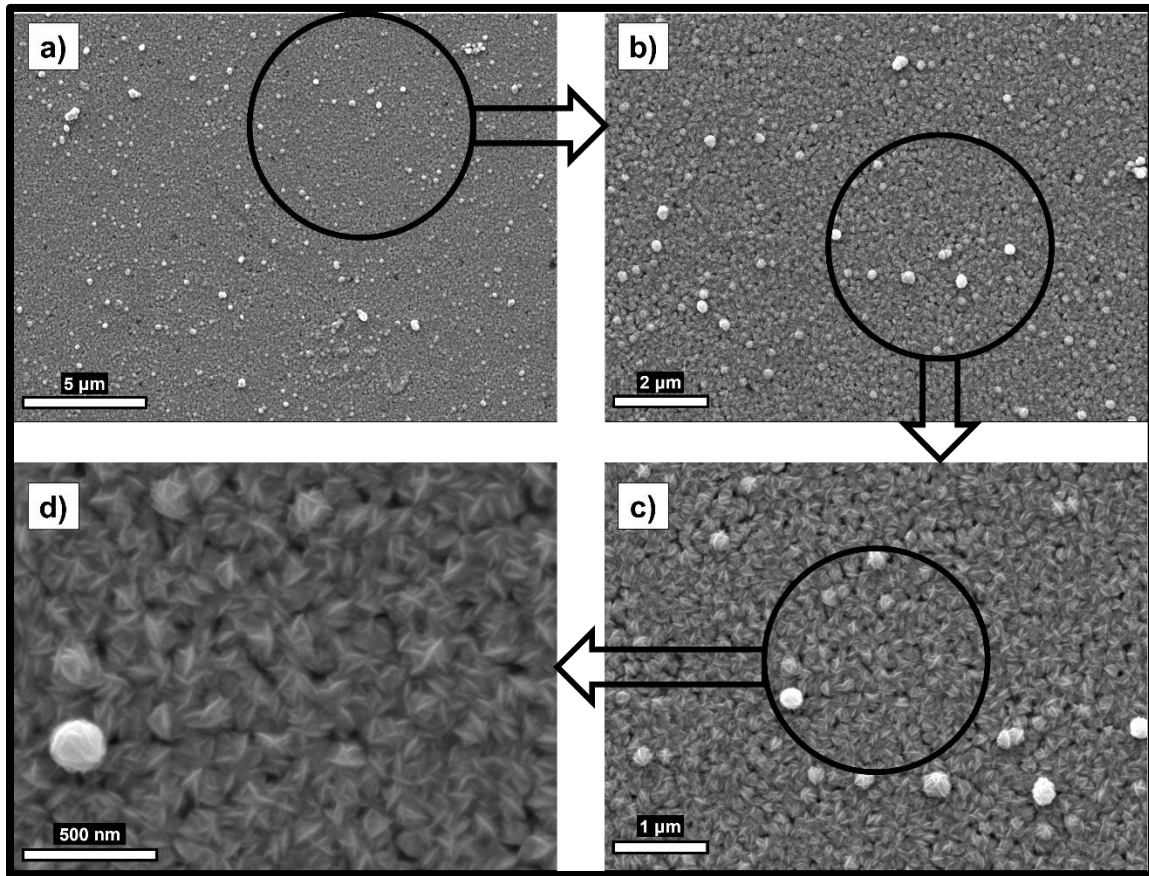


Figura 18. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para películas de CdS depositadas durante 30 minutos sobre sustratos de ITO-PET a diferentes escalas, a) $400 \mu\text{m}^2$, b) $100 \mu\text{m}^2$, c) $25 \mu\text{m}^2$ y d) $4 \mu\text{m}^2$

En la Figura 19 se observan las imágenes de SEM a diferentes ampliaciones de la película de CdS depositada durante 60 minutos sobre sustratos de ITO-PET. Se puede apreciar de manera general que también se obtiene un buen recubrimiento como en el caso de 30 minutos, sin embargo, al tener esferas de mayor tamaño se pueden observar algunas zonas que no están cubiertas completamente. Con esferas de mayor tamaño (189 nm) lo que se tiene es una película de mayor espesor, lo que podría beneficiar en el dispositivo, aunque con algunos espacios (112 nm) que se pueden cubrir con un depósito adicional. Con un tiempo de 60 minutos lo que ocurre es que algunas zonas de la película podrían desprenderse en la solución, lo que confirma la observación de los espacios descubiertos en la película de CdS.

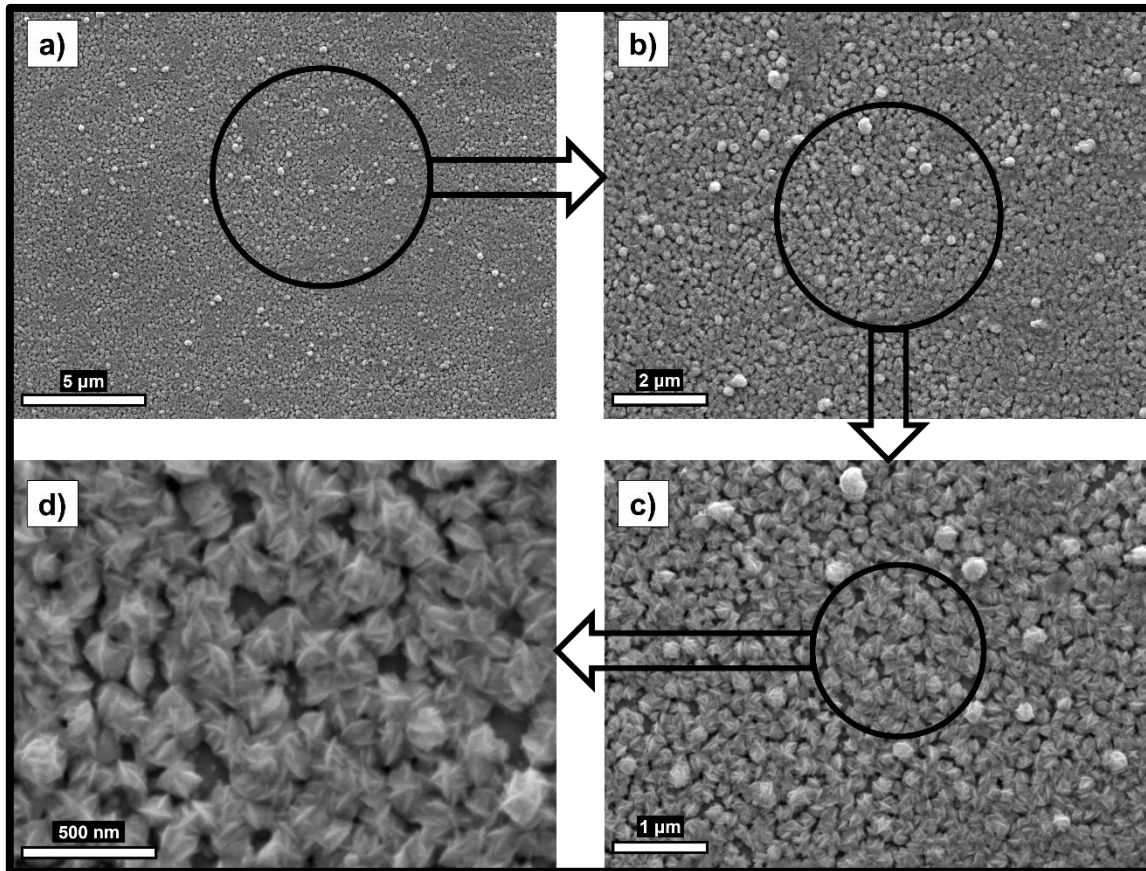


Figura 19. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para películas de CdS depositadas durante 60 minutos sobre sustratos de ITO-PET a diferentes escalas, a) $400 \mu\text{m}^2$, b) $100 \mu\text{m}^2$, c) $25 \mu\text{m}^2$ y d) $4 \mu\text{m}^2$

En la Figura 20 se muestra la comparación de las imágenes de SEM para las películas de CdS depositadas a 20, 30 y 60 minutos, en donde se puede corroborar que la película más compacta y con menos espacios descubiertos corresponde a la película de 30 minutos, derivado de este resultado las películas adecuadas para desarrollar un dispositivo son las de 30 minutos.

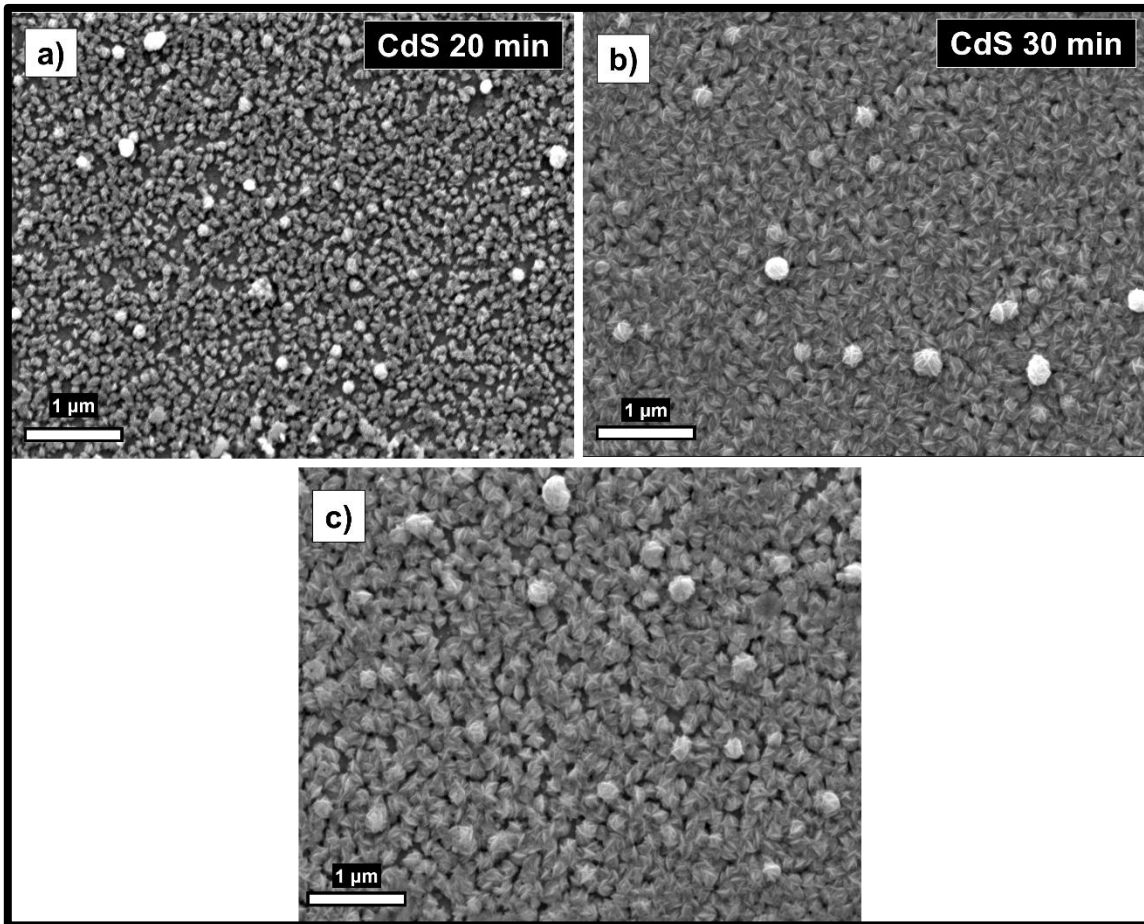


Figura 20. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para películas de CdS depositadas durante a) 20, b) 30 y c) 60 minutos sobre sustratos de ITO-PET.

La morfología de la película de SnS sobre la estructura CdS/ITO-PET se muestra en la Figura 21. La morfología típica del SnS es diferente a la del CdS, se ha observado que para el CdS se tiene una forma cuasi-esférica, mientras que para las películas de SnS se tiene una morfología que típicamente se conoce como hojuelas.

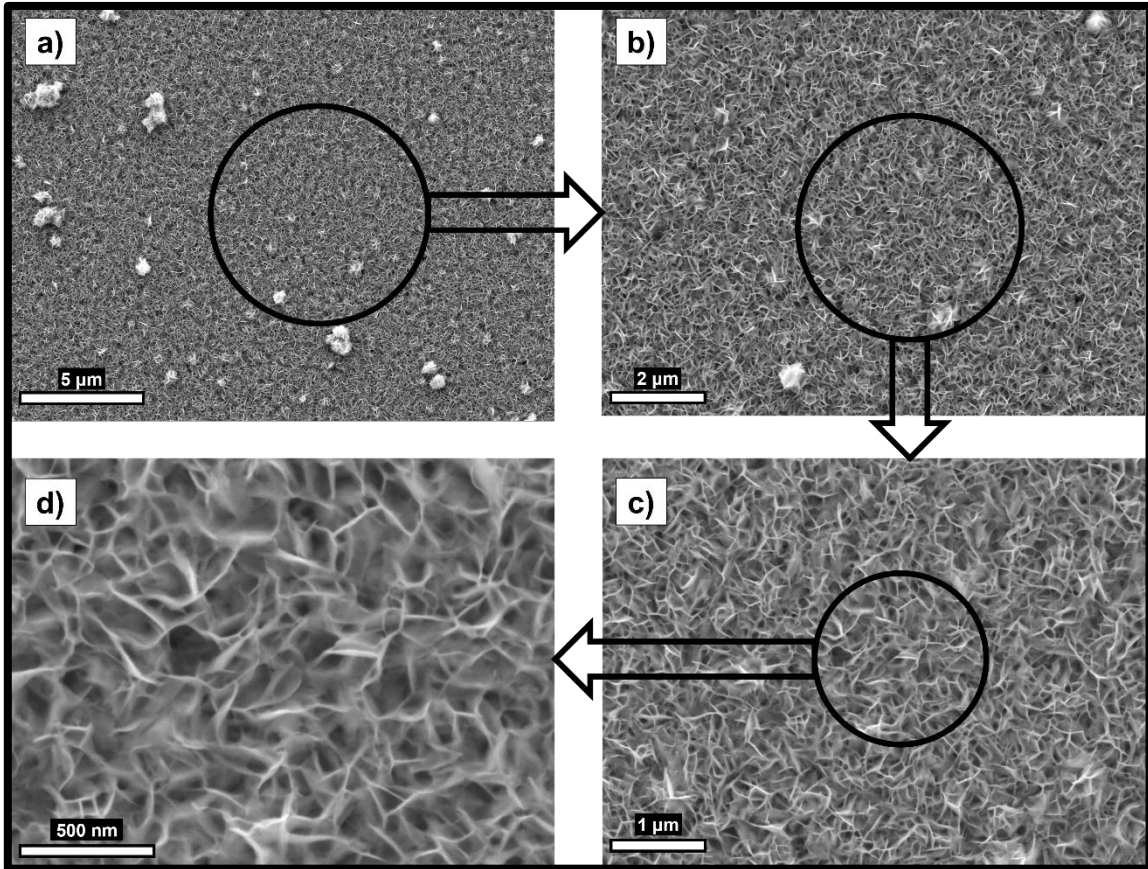


Figura 21. Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para películas de SnS depositadas durante 8 horas sobre sustratos de CdS/ITO-PET a diferentes escalas, a) $400 \mu\text{m}^2$, b) $100 \mu\text{m}^2$, c) $25 \mu\text{m}^2$ y d) $4 \mu\text{m}^2$

En la figura 22 se muestra la comparación entre la película de CdS/ITO-PET depositada a 30 minutos con la película de SnS/CdS/ITO-PET depositada a 8 horas, se puede apreciar que la película de SnS se encuentra muy bien adherida ya que no se aprecia ningún hueco o partículas cuasi-esféricas correspondientes a la película de CdS.

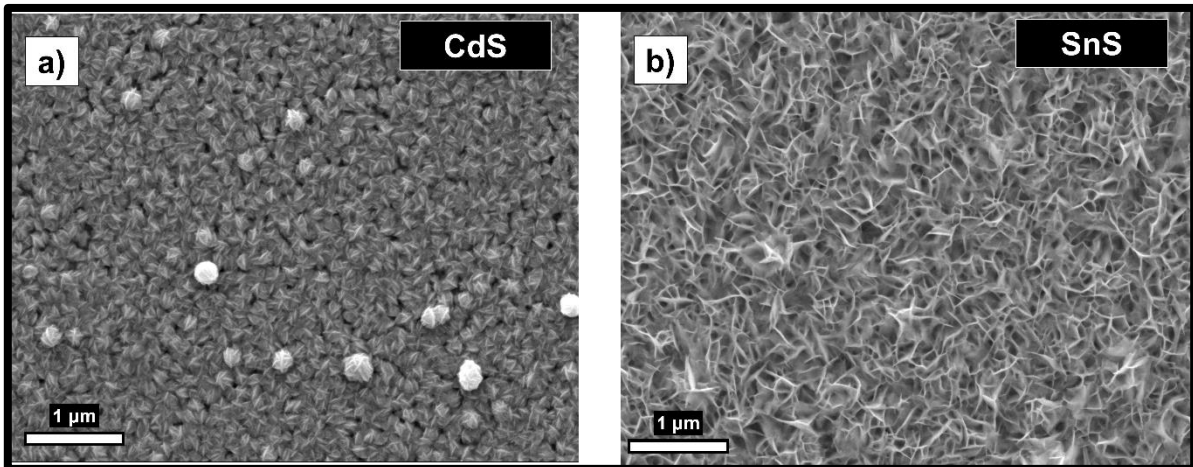


Figura 22. Comparación de Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido para las películas de a) CdS a 30 minutos a escala de $4 \mu\text{m}^2$ y b) SnS a 8 horas a escala de $4 \mu\text{m}^2$

3.4 Caracterización de Corriente-Voltaje de la estructura SnS/CdS/ITOPET

La estructura formada con las capas de SnS y CdS sobre sustratos de ITO-PET forman una heterounión, donde el material tipo p es el SnS y el material tipo n es el CdS. Se llevaron a cabo mediciones de corriente vs voltaje, donde se espera obtener el comportamiento eléctrico característico de un diodo. Esto confirma que entre los dos materiales se ha formado un campo eléctrico y una barrera de potencial que una vez superada por el voltaje aplicado se tendría un incremento exponencial de la corriente, lo que es característico de los diodos. En la Figura 23 se muestra una fotografía y un esquema representativo de una estructura formada por un sustrato de PET con un recubrimiento de ITO, sobre el cual está depositada una película de CdS y por último una película de SnS, en esta estructura se depositaron electrodos de carbón conductivo con un área de $\sim 5 \text{ mm}^2$. El diodo de heterounión se conectó en polarización directa, desde el contacto de carbón donde se encuentra el material tipo-p hacia el conductor transparente (ITO) donde se encuentra el material tipo n.

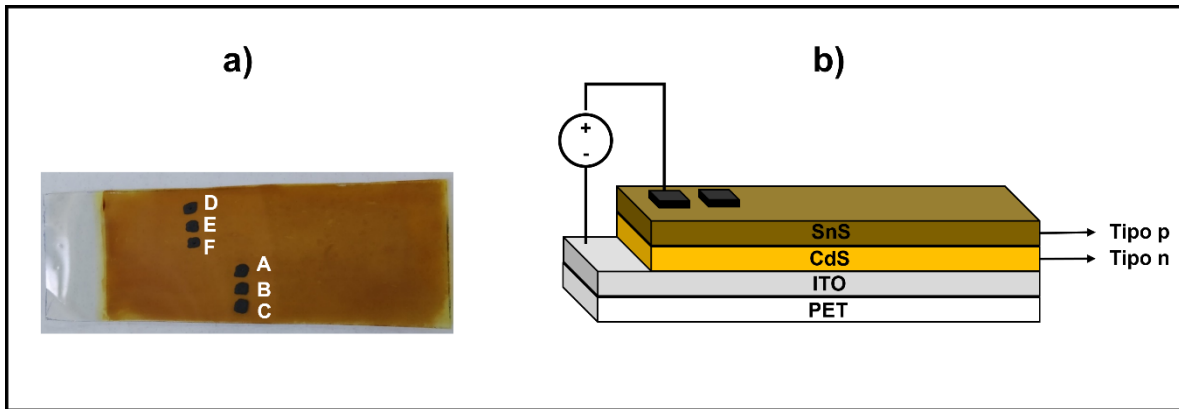


Figura 23. a) Fotografía de un diodo heterounión de películas delgadas de CdS/SnS sobre sustratos plásticos flexibles, b) esquema de polarización directa del diodo de heterounión de película delgada.

En la Figura 24 se muestran los resultados de las heterouniones obtenidas, cada heterounión corresponde a un electrodo depositado. En los primeros tres electrodos (A, B, C) se observa un voltaje de ruptura de alrededor de 0.2 V, lo que indica un campo eléctrico pobre y una barrera de potencial demasiado baja, por lo que se tiene un comportamiento parecido al de una resistencia, este comportamiento se atribuye a que estos primeros electrodos no se depositaron adecuadamente ya que pueden estar perforados y dañar la heterounión.

Para el caso de los diodos de heterounión con los electrodos D, E y F se mejora la heterounión ya que se observa un voltaje de diodo de alrededor de 0.6 V lo que indica que se ha formado un campo eléctrico adecuado y una barrera de potencial que en cuanto sea superada por el voltaje aplicado se obtendrá un incremento en la corriente de acuerdo con la ecuación del diodo (comportamiento exponencial de la corriente).

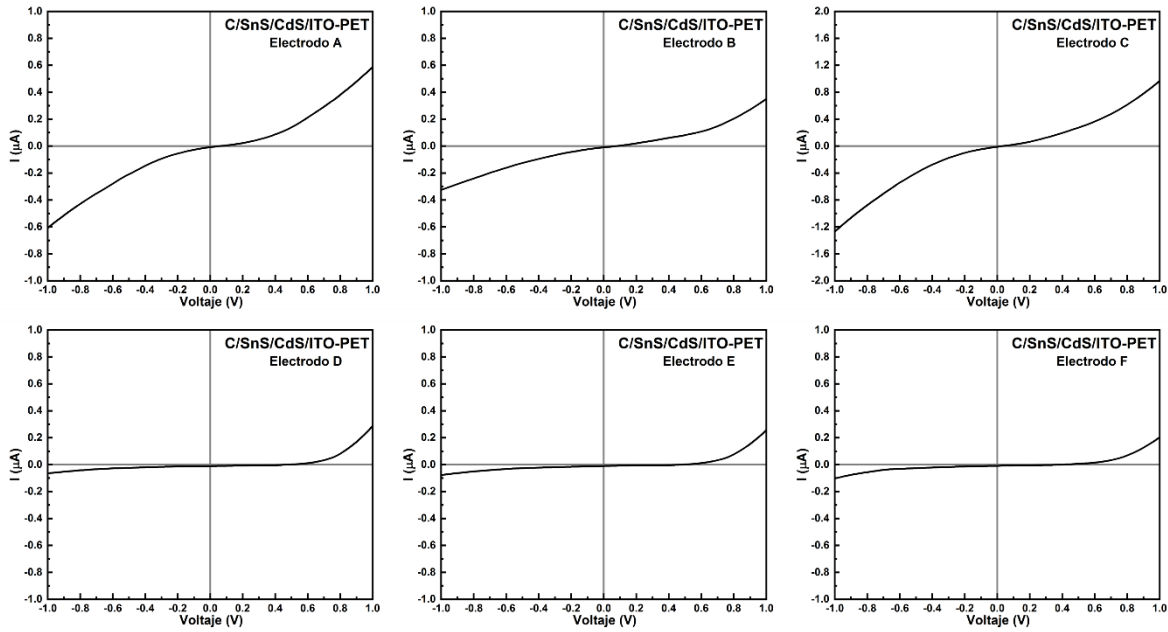


Figura 24. Curvas de corriente vs voltaje (I - V) de la heterounión C/SnS/CdS/ITO-PET sobre diferentes electrodos.

Con el análisis de la heterounión y observando que se obtuvo un comportamiento tipo diodo se procede a evaluar la heterounión como una celda solar, con lo que se espera obtener un corrimiento sobre el eje “y” para observar la generación de corriente con la iluminación. Los resultados se muestran en la Figura 25 donde es posible observar la generación de corriente con una fuente de iluminación LED y con iluminación ambiente del laboratorio. En este caso la densidad de corriente fotogenerada está en el orden de micro amperes, sin embargo, a pesar de ser muy pequeña se observó el efecto fotovoltaico comparado con los resultados obtenidos sin iluminación para los electrodos D, E, F de la Figura 24.

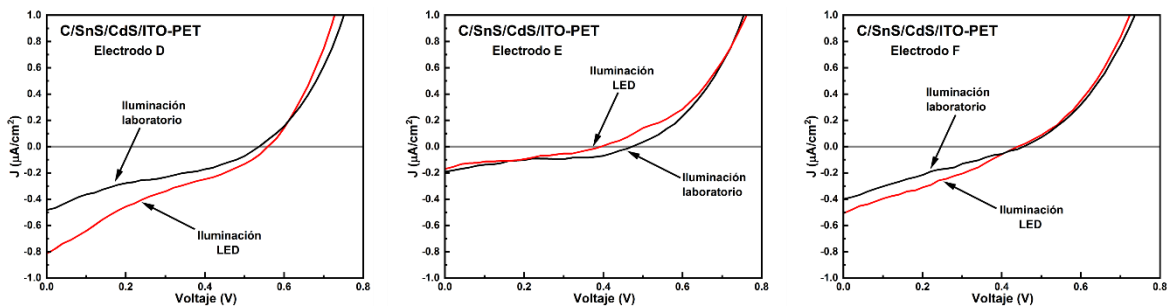


Figura 25. Curvas de densidad de corriente vs voltaje (J - V) de la heterounión C/SnS/CdS/ITO-PET sobre los electrodos D, E y F.

4. Conclusiones

Como resultado del análisis y discusión de los datos obtenidos se presentan las siguientes conclusiones del trabajo de tesis:

- Se obtuvo un diodo de heterounión tipo p-n utilizando la técnica de depósito por baño químico sobre un sustrato flexible de PET recubierto con ITO.
- Se realizó un análisis de difracción de rayos X para las dos películas delgadas, donde el Sulfuro de Cadmio presentó una fase cúbica, mientras que el Sulfuro de Estaño también presenta una fase cúbica. A pesar de tener un pico de difracción muy intenso debido al ITO del sustrato, los picos adicionales de los materiales permitieron identificarlos.
- En el análisis óptico de la estructura de CdS/ITO-PET se reporta un porcentaje de transmitancia de 60% y 85% para un depósito de 60 y 30 minutos, respectivamente, lo que indica que la película depositada a 60 minutos presenta un mayor espesor. Se determinó que el ancho de banda prohibida para la película de CdS es de alrededor de 2.47 eV. Para la estructura de SnS/CdS/ITO-PET se observa un porcentaje de transmitancia menor a 85% y se calculó un ancho de banda prohibida de 1.5 eV que corresponde a la película de SnS.
- A partir del análisis SEM, la estructura de CdS/ITO-PET presenta una morfología superficial cuasi-esférica, siendo la película depositada a 30 minutos la que presenta un mejor recubrimiento, con un tamaño de partículas de 135 nm aproximadamente.
- Para la caracterización eléctrica, se analizaron 6 electrodos que corresponden a las heterouniones CdS/SnS mediante curvas de corriente-voltaje, donde para 3 electrodos se presenta un comportamiento que no es propio de un diodo de heterounión. Sin embargo, para 3 electrodos se observó el comportamiento característico de un diodo con un voltaje de ruptura de alrededor de 0.6 V.
- Las heterouniones que presentaron mejores resultados se iluminaron para determinar su posible aplicación en celdas solares, donde se mostró el comportamiento fotovoltaico.

5. Referencias

- [1] N. S. Seroka, R. Taziwa, and L. Khotseng, "Solar Energy Materials-Evolution and Niche Applications: A Literature Review," *Materials*, vol. 15, no. 15, p. 5338, Aug. 2022, doi: 10.3390/ma15155338.
- [2] I. International Energy Agency, "Renewables 2022," 2022. [Online]. Available: www.iea.org
- [3] A. Urbina, "Green Energy and Technology Sustainable Solar Electricity," 2022. [Online]. Available: <https://link.springer.com/bookseries/8059>
- [4] V. Awasthi, S. K. Pandey, S. K. Pandey, S. Verma, M. Gupta, and S. Mukherjee, "Growth and characterizations of dual ion beam sputtered CIGS thin films for photovoltaic applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 7, pp. 3069–3076, 2014, doi: 10.1007/s10854-014-1985-0.
- [5] H. Jin *et al.*, "Electrochemical studies on the CZT precursor deposition for CZTS solar cell application," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 69, no. 9, pp. 1450–1455, Nov. 2016, doi: 10.3938/jkps.69.1450.
- [6] J. Xu, Y. Yang, and Z. Xie, "Fabrications of SnS thin films and SnS-based heterojunctions on flexible polyimide substrates," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 25, no. 7, pp. 3028–3033, 2014, doi: 10.1007/s10854-014-1978-z.
- [7] P. Prepelita, M. Filipescu, I. Stavarache, F. Garoi, and D. Craciun, "Transparent thin films of indium tin oxide: Morphology–optical investigations, inter dependence analyzes," *Appl Surf Sci*, vol. 424, pp. 368–373, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.106.
- [8] G. Cesarini, G. Leahu, M. L. Grilli, A. Sytchkova, C. Sibilia, and R. Li Voti, "Optical and photoacoustic investigation of AZO/Ag/AZO transparent conductive coating for solar cells," *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, vol. 13, no. 10–12, pp. 998–1001, Dec. 2016, doi: 10.1002/pssc.201600118.
- [9] A. Muthukumar *et al.*, "Fluorine doped tin oxide (FTO) thin film as transparent conductive oxide (TCO) for photovoltaic applications," in *AIP Conference Proceedings*, 2013, pp. 710–711. doi: 10.1063/1.4791235.
- [10] İ. Kirbaş and R. Karabacak, "Investigation of the structural properties of annealed CdIn₂Te₄/CdS thin film solar cells produced by the electron-beam evaporation (e-beam) technique," *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 91, no. 10, pp. 2039–2043, Oct. 2017, doi: 10.1134/S0036024417100168.
- [11] S. B. Qadri, C. M. Gilmore, C. Quinn, E. F. Skelton, and C. R. Gossett, "Phase stability of ZrO₂-Al₂O₃ thin films deposited by magnetron sputtering," 1989.
- [12] Y. Zhou *et al.*, "Millimeter-Size All-inorganic Perovskite Crystalline Thin Film Grown by Chemical Vapor Deposition," *Adv Funct Mater*, vol. 31, no. 23, Jun. 2021, doi: 10.1002/adfm.202101058.

- [13] S. A. Shamsuddin, M. N. Derman, U. Hashim, J. Ismail, and M. F. Mohd Tahir, "Surface characterization study of nanoporous anodic aluminium oxide thin film synthesized by single-step anodization," in *AIP Conference Proceedings*, American Institute of Physics Inc., May 2021. doi: 10.1063/5.0044176.
- [14] A. Ekinci, Ö. Şahin, and S. Horoz, "Chemical bath deposition of Co-doped PbS thin films for solar cell application," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 2, pp. 1210–1215, Jan. 2020, doi: 10.1007/s10854-019-02632-y.
- [15] P. A. Owusu and S. Asumadu-Sarkodie, "A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation," *Cogent Engineering*, vol. 3, no. 1. Cogent OA, 2016. doi: 10.1080/23311916.2016.1167990.
- [16] J. W. Jewett, *Física Para Ciencias e Ingeniería, Volumen 2*. Cengage Learning, 2014. [Online]. Available: <http://latinoamerica.cengage.com>
- [17] J. P. McKelvey, *Física del estado sólido y de semiconductores*. Editorial LIMUSA, 1987.
- [18] R. Resnick, D. Halliday, and K. S. . Krane, "Física," 1993.
- [19] K. W. Böer, *Handbook of the physics of thin-film solar cells*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi: 10.1007/978-3-642-36748-9.
- [20] N. Azmi *et al.*, "A comprehensive study on the effects of alternative sulphur precursor on the material properties of chemical bath deposited CdS thin films," *Ceram Int*, vol. 46, no. 11, pp. 18716–18724, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.186.
- [21] L. V. Garcia *et al.*, "CdS thin films prepared by laser assisted chemical bath deposition," in *Applied Surface Science*, Elsevier B.V., May 2015, pp. 329–334. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.122.
- [22] S. Rondiya, A. Rokade, A. Funde, M. Kartha, H. Pathan, and S. Jadkar, "Synthesis of CdS thin films at room temperature by RF-magnetron sputtering and study of its structural, electrical, optical and morphology properties," *Thin Solid Films*, vol. 631, pp. 41–49, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.TSF.2017.04.006.
- [23] M. A. Baghchesara, R. Yousefi, M. Cheraghizade, F. Jamali-Sheini, and A. Saáedi, "Photocurrent application of Zn-doped CdS nanostructures grown by thermal evaporation method," *Ceram Int*, vol. 42, no. 1, pp. 1891–1896, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2015.09.158.
- [24] J. Wang *et al.*, "Influences of the CdS nanoparticles grown strategies on CdTe nanorods array films: A comparison between successive ionic layer absorption and reaction and chemical bath deposition," *Electrochim Acta*, vol. 202, pp. 32–38, Jun. 2016, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2016.03.165.
- [25] K. C. Wilson and M. Basheer Ahamed, "Influence of bath temperature on surface modification and optoelectronic properties of chemical bath deposited CdS thin film nanostructures," *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, vol. 251, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.mseb.2019.114444.

- [26] J. I. Contreras-Rascón, J. Díaz-Reyes, A. Flores-Pacheco, R. Lozada Morales, M. E. Álvarez-Ramos, and J. A. Balderas-López, “Structural and optical modifications of CdS properties in CdS-Au thin films prepared by CBD,” *Results Phys*, vol. 22, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.rinp.2021.103914.
- [27] F. Lisco *et al.*, “The structural properties of CdS deposited by chemical bath deposition and pulsed direct current magnetron sputtering,” in *Thin Solid Films*, Elsevier B.V., May 2015, pp. 323–327. doi: 10.1016/j.tsf.2014.11.062.
- [28] V. E. González-Flores, R. N. Mohan, R. Ballinas-Morales, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “Thin film solar cells of chemically deposited SnS of cubic and orthorhombic structures,” *Thin Solid Films*, vol. 672, pp. 62–65, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2018.12.044.
- [29] J. Jing *et al.*, “Chemical bath deposition of SnS nanosheet thin films for FTO/SnS/CdS/Pt photocathode,” *J Alloys Compd*, vol. 726, pp. 720–728, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.303.
- [30] E. Guneri, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, F. Gode, and C. Gumus, “Effect of deposition time on structural, electrical, and optical properties of SnS thin films deposited by chemical bath deposition,” *Appl Surf Sci*, vol. 257, no. 4, pp. 1189–1195, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.104.
- [31] C. Gao, H. Shen, L. Sun, H. Huang, L. Lu, and H. Cai, “Preparation of SnS films with zinc blende structure by successive ionic layer adsorption and reaction method,” *Mater Lett*, vol. 20, no. 64, pp. 2177–2179, Oct. 2010, doi: 10.1016/J.MATLET.2010.07.002.
- [32] H. Kafashan, “Comparison the effects of Se and Te inclusion on the physical and electrochemical properties of SnS thin films,” *Mater Sci Semicond Process*, vol. 88, pp. 148–160, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.MSSP.2018.07.038.
- [33] N. M. Shah, C. J. Panchal, V. A. Kheraj, J. R. Ray, and M. S. Desai, “Growth, structural and optical properties of copper indium diselenide thin films deposited by thermal evaporation method,” *Solar Energy*, vol. 83, no. 5, pp. 753–760, May 2009, doi: 10.1016/J.SOLENER.2008.11.006.
- [34] K. T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, and R. W. Miles, “Photovoltaic properties of SnS based solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, no. 18–19, pp. 3041–3046, Nov. 2006, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2006.06.012.
- [35] A. R. Garcia-Angelmo, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “Evolution of crystalline structure in SnS thin films prepared by chemical deposition,” *Solid State Sci*, vol. 30, pp. 26–35, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.02.002.
- [36] S. Gedi *et al.*, “Influence of deposition temperature on the efficiency of SnS solar cells,” *Solar Energy*, vol. 184, pp. 305–314, May 2019, doi: 10.1016/j.solener.2019.04.010.
- [37] S. Kasap and P. Capper, “Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials,” 2017.

- [38] H. Hosono, "Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 6000–6014, May 2007, doi: 10.1016/J.TSF.2006.12.125.
- [39] C. G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, no. 17, pp. 1529–1598, Oct. 2007, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2007.04.031.
- [40] P. D. C. King and T. D. Veal, "Conductivity in transparent oxide semiconductors," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 33, p. 334214, Aug. 2011, doi: 10.1088/0953-8984/23/33/334214.
- [41] S. Calnan and A. N. Tiwari, "High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 7, pp. 1839–1849, Jan. 2010, doi: 10.1016/J.TSF.2009.09.044.
- [42] D. S. Ginley and J. D. Perkins, "Handbook of Transparent Conductors," *Handbook of Transparent Conductors*, pp. 1–25, 2011, doi: 10.1007/978-1-4419-1638-9_1.
- [43] J. Dsy and N. Peiris, "Overview on Transparent Conducting Oxides and State of the Art of Low-cost Doped ZnO Systems," *SF Journal of Material and Chemical Engineering*, vol. 1, no. 1, p. 1004, 2018, Accessed: Sep. 03, 2023. [Online]. Available: <https://scienceforecastoa.com/>
- [44] C. Jagadish *et al.*, "Advanced Materials for Printed Flexible Electronics," 2022. [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/856>
- [45] J. Li, Y. H. Zhou, W. Q. Zhu, J. H. Zhang, and Z. L. Zhang, "Combustion synthesis of nontoxic water-induced InYO thin film and application in thin film transistor," *Mater Sci Semicond Process*, vol. 93, pp. 201–207, Apr. 2019, doi: 10.1016/J.MSSP.2018.12.033.
- [46] A. K. Tyagi and R. S. Ningthoujam Editors, "Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials Volume-II: Processing and Functionalization of Materials," 2022. [Online]. Available: <https://link.springer.com/bookseries/15453>
- [47] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, "Transparent conductors—A status review," *Thin Solid Films*, vol. 102, no. 1, pp. 1–46, Apr. 1983, doi: 10.1016/0040-6090(83)90256-0.
- [48] K. Lal. Chopra and Inderjeet. Kaur, "Thin Film Device Applications," 1983, Accessed: Sep. 03, 2023. [Online]. Available: https://books.google.com/books/about/Thin_Film_Device_Applications.html?hl=es&id=qDHUBwAAQBAJ
- [49] T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, "Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films," 2013.
- [50] M. Eckert, "Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912," *Annalen der Physik*, vol. 524, no. 5, May 2012. doi: 10.1002/andp.201200724.
- [51] S. V Borisov and N. V Podberezskaya, "X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS: A BRIEF HISTORY AND ACHIEVEMENTS OF THE FIRST CENTURY," 2012.

- [52] Vorm, "The Discovery of the Diffraction of X-rays in Crystals-A Historical Review*)," 1993.
- [53] H. Stanjek and W. Häusler, "Basics of X-ray Diffraction," 2004.
- [54] M. Lee, "X-Ray Diffraction for Materials Research," *X-Ray Diffraction for Materials Research*, Mar. 2017, doi: 10.1201/B19936/RAY-DIFFRACTION-MATERIALS-RESEARCH-MYEONGKYU-LEE.
- [55] J. Epp, "X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier Inc., 2016, pp. 81–124. doi: 10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3.
- [56] L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, and D. Harris, "Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals," 2001.
- [57] C. W. Oatley, "The early history of the scanning electron microscope," *J Appl Phys*, vol. 53, no. 2, 1982, doi: 10.1063/1.331666.
- [58] P. H.-A. de la F. L. de Broglie and undefined 2004, "Recent advances in electron optics and electron microscopy," *fondationlouisdebroglie.orgP HawkesAnnales de la Fondation Louis de Broglie, 2004•fondationlouisdebroglie.org*, Accessed: Aug. 28, 2023. [Online]. Available: <https://fondationlouisdebroglie.org/AFLB-295/aflb295m199.pdf>
- [59] E. Ortiz Ortega *et al.*, "Progress in Optical Science and Photonics Material Characterization Techniques and Applications." [Online]. Available: <https://link.springer.com/bookseries/10091>
- [60] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis," *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, pp. 1–550, Jan. 2017, doi: 10.1007/978-1-4939-6676-9/COVER.
- [61] P. J. Breton, "FROM MICRONS TO NANOMETRES: EARLY LANDMARKS IN THE SCIENCE OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPE IMAGING," 1999.
- [62] W. J. Croft, "Under the microscope : a brief history of microscopy," p. 138, 2006.
- [63] S. You, G. Li, Z. Fan, X. Li, L. Fu, and W. Wu, "Nanotechnology-assisted sensors for the detection of carbon monoxide: A review," *Int J Electrochem Sci*, vol. 18, no. 10, p. 100314, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.IJOES.2023.100314.
- [64] Nishu and S. Kumar, "Smart and innovative nanotechnology applications for water purification," *Hybrid Advances*, vol. 3, p. 100044, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.HYBADV.2023.100044.
- [65] L. He, "Nanotechnology and Food Safety," *Reference Module in Food Science*, Jan. 2023, doi: 10.1016/B978-0-12-822521-9.00138-6.
- [66] K. de Haan, Z. S. Ballard, Y. Rivenson, Y. Wu, and A. Ozcan, "Resolution enhancement in scanning electron microscopy using deep learning," *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-48444-2.

- [67] S. Tsiper, O. Dicker, I. Kaizerman, Z. Zohar, M. Segev, and Y. C. Eldar, "Sparsity-Based Super Resolution for SEM Images," *Nano Lett*, vol. 17, no. 9, pp. 5437–5445, Sep. 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b02091.
- [68] W. Schmidt, "Optical spectroscopy in chemistry and life sciences," p. 369, 2005.
- [69] H. Wang and P. K. Chu, "Surface Characterization of Biomaterials," *Characterization of Biomaterials*, pp. 105–174, 2013, doi: 10.1016/B978-0-12-415800-9.00004-8.
- [70] F. S. Rocha, A. J. Gomes, C. N. Lunardi, S. Kaliaguine, and G. S. Patience, "Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis," *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 96, no. 12, pp. 2512–2517, Dec. 2018, doi: 10.1002/cjce.23344.
- [71] L. M. Marcondes, M. C. de C. Silva, D. F. Franco, D. Manzani, G. Y. Poirier, and M. Nalin, "Monitoring Ag nanoparticles growth in undoped and Er³⁺-doped glasses by in-situ UV–Vis spectroscopy and its luminescent properties," *J Non Cryst Solids*, vol. 609, p. 122286, Jun. 2023, doi: 10.1016/J.JNONCRY SOL.2023.122286.
- [72] R. Fernandez-Orozco *et al.*, "Evaluation of bioprocesses to improve the antioxidant properties of chickpeas," *LWT - Food Science and Technology*, vol. 42, no. 4, pp. 885–892, May 2009, doi: 10.1016/J.LWT.2008.10.013.
- [73] T. Xia *et al.*, "Determination of cobalt in *P. polyphylla* var. *yunnanensis* and *S. yunnanensis* by micro UV–vis spectrophotometry after deep eutectic solvent-based rapidly synergistic cloud point extraction," *Microchemical Journal*, vol. 179, p. 107632, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.MICROC.2022.107632.
- [74] K. Zhang, R. Guo, Y. Wang, Q. Nie, and G. Zhu, "One-step derivatization and temperature-controlled vortex-assisted liquid-liquid microextraction based on the solidification of floating deep eutectic solvents coupled to UV–Vis spectrophotometry for the rapid determination of total iron in water and food samples," *Food Chem*, vol. 384, p. 132414, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2022.132414.
- [75] R. De la Calle Martín, "Caracterización de Curvas IV en Paneles Fotovoltaicos Bifaciales," Grado en Ingeniería Eléctrica, Universidad de Valladolid, Valladolid, 2021.
- [76] R. Rosete Montero, "Simulación de la Hetero-unión óxido cuprico/silicio(p-CuO/n-Si) para aplicaciones fotovoltaicas," Maestría en Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, 2021.
- [77] T. Díaz Pérez, "Celdas Solares de Perovskita tipo MAPbI₃ y el efecto de la capa de acople de SnS sobre su rendimiento y estabilidad," Maestría en Dispositivos Semiconductores, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, 2021.
- [78] K.-S. Tseng and Y.-L. Lo, "Effects of cumulative ion bombardment on ITO films deposited on PET and Si substrates by DC magnetron sputtering," *Opt Mater Express*, vol. 4, no. 4, p. 764, Apr. 2014, doi: 10.1364/ome.4.000764.
- [79] J. Soudi, U. Vinoditha, K. M. Balakrishna, B. K. Sarojini, and K. M. Sandeep, "Structural and Photoluminescence Properties of ZnO Thin Films Deposited on ITO

Coated PET Substrates by RF Magnetron Sputtering,” in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, Apr. 2019. doi: 10.1088/1742-6596/1172/1/012029.

- [80] S. Islam, T. Hossain, H. Sarwar, and M. J. Rashid, “A systematic study on chemically deposited cadmium sulfide (CdS) thin film,” *Journal of Theoretical and Applied Physics*, vol. 14, no. 3, pp. 265–274, Sep. 2020, doi: 10.1007/s40094-020-00377-2.