



BUAP

*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UNA CELDA
SOLAR BASADA EN SULFURO DE ESTAÑO Y ÓXIDO DE
ZINC SOBRE SUBSTRATOS DE COBRE**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de Doctora en
Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Maria Montserrat Oropeza Saucedo # Matrícula 216570765

Dirigida por:

Dr. Roman Romano Trujillo
Director

Dr. Enrique Rosendo Andrés
Codirector

Dr. Nicolás Rutilo Silva González
Codirector Externo

BUAP, Noviembre 2020

Beca CONACyT # 540820

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se muestran los resultados de investigación para fabricar una celda solar basada en SnS y ZnO sobre sustratos de cobre. El SnS es un material tipo p que se utiliza como capa absorbidora mientras que el ZnO es un material tipo n utilizado como capa ventana. Las películas de SnS se obtuvieron mediante la técnica de baño químico a 70°C durante 3 h, esta técnica es fácil de implementar y de bajo costo debido a que utilizan temperaturas relativamente bajas (25 - 80°C). Las películas de SnS obtenidas presentaron una fase cristalina ortorrómbica con plano preferencial (111), una morfología tipo granos de arroz “rice shape”, una brecha de energía óptica directa de 1.17 eV y un espesor alrededor de 1.7 μm . Las películas de ZnO fueron obtenidas por la técnica de erosión catódica, se obtuvo una morfología esférica, una brecha de energía prohibida de 3.22 eV y un espesor de 114 nm. Una de las principales dificultades que presentan las celdas fotovoltaicas son los defectos interfaciales que introducen centros de recombinación afectando el funcionamiento del dispositivo, para esto es conveniente utilizar una capa buffer que ayude a la interfaz de la celda, por lo que en el presente trabajo se emplea el CdS como capa buffer para lograr un mejor acople en la heterounión. El CdS fue depositado por la técnica de baño químico a diferentes espesores para obtener una mejor respuesta en el dispositivo, y esperando reducir los efectos interfaciales en la unión. En el primer capítulo se analizaron los conceptos básicos para conocer el funcionamiento de una celda fotovoltaica, también se presentaron las generalidades de los materiales conductores y semiconductores que se usaron para la fabricación de la celda solar. En el segundo capítulo se abordaron las generalidades de las técnicas de caracterización que fueron empleadas para el análisis de las películas que conforman la celda solar propuesta. En el tercer capítulo se abordaron los aspectos experimentales para cada una de los materiales que conforman la celda así como las reacciones químicas para la obtención de las películas de SnS y CdS. En el cuarto capítulo se aborda la presentación y análisis de resultados obtenidos, en primera instancia se analiza la obtención de los materiales así como sus propiedades ópticas y eléctricas, y en segunda instancia se analiza la información que nos ofrece el análisis de las curvas de corriente-voltaje de la estructura propuesta.

Palabras clave: Sulfuro de estaño, Celdas Solares, Óxido de Zinc.

ABSTRACT

In the present work, the research results are shown to manufacture a solar cell based on SnS and ZnO on copper substrates. SnS is a p-type semiconductor that is used as an absorbent layer while ZnO is an n-type semiconductor used as a window layer. The SnS films were obtained by chemical bath technique at 70 ° C for 3 h, this technique is easy to implement and inexpensive because they use relatively low temperatures (25 - 80 ° C). The SnS films obtaining presented an orthorhombic crystalline phase with a preferential plane (111), a “rice shape” morphology, a direct optical energy gap of 1.17 eV and thickness around 1.7 μm . The ZnO films were obtained by sputtering technique. The obtained films shown a spherical morphology, a forbidden energy gap of 3.22 eV and thickness around 114 nm. One of the main problems in photovoltaic cells present are the interfacial defects that introduce recombination centers, this affects the operation in the device, for this is convenient to use a buffer layer that helps the interface in the cell, so in the present work we use CdS as a buffer layer to achieve a better coupling at the heterojunction. The CdS was deposited by the chemical bath technique at different thicknesses to obtain a better response in the device, and to reduce the interfacial effects in the bond. In the first chapter, the basic concepts to know the operation of a photovoltaic cell were analyzed, also the generalities of the conductive and semiconductor materials that were used to manufacture the solar cell was presented. In the second chapter, the generalities of the characterization techniques that were used for the analysis of the films that make up the proposed solar cell were presented. In the third chapter, the experimental aspects were presented for each of the materials that conform the cell, as well as the chemical reactions to obtain the SnS and CdS films. The fourth chapter present the analysis of the results obtained, in the first instance the obtaining materials as well as their optical and electrical properties is analyzed, and in the second instance the information offered by the analysis of the current-voltage curves was analyzed.

Keywords: Tin Sulfide, Solar Cells, Zinc Oxide.

AGRADECIMIENTOS

A DIOS: Gracias por darme vida y permitirme realizar este proyecto, terminar satisfactoriamente mis estudios de Doctorado que es uno de mis grandes anhelos y darme fe en todos los momentos que lo necesite. A ti sea toda la gloria.

A mi familia: Jesús Oropeza y Juana María Saucedo por inculcarme la fe en Dios, por su amor, apoyo, cuidado y confianza en todos los aspectos y etapas de mi vida. Gracias por darme lo mejor de ustedes para sobresalir cada día de mi vida. A Ernesto Oropeza y Héctor Reyes con respeto y admiración, por el cariño familiar que nos une y en agradecimiento por su apoyo.

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) por darme la oportunidad de desarrollar este Doctorado, así como al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca que me fue otorgada para realizar mis estudios de posgrado; se agradece a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo económico recibido para la elaboración de esta tesis.

A mis asesores: Dr. Román Romano Trujillo, Dr. Nicolás Rutilo Silva González y Dr. Enrique Rosendo Andrés por el apoyo que me brindaron y el esfuerzo y dedicación que me ofrecieron para la realización de este proyecto, además por transmitirme sus conocimientos y experiencias para realizar este importante trabajo de tesis.

A los Doctores: Dra. Susana Soto, Dra. Laura E. Serrano, Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez, Dr. Antonio Coyopol Solís y Dra. Primavera López Salazar por su valioso apoyo.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	10
JUSTIFICACIÓN.....	14
OBJETIVO GENERAL	15
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
ANTECEDENTES.....	16
CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO.....	19
1.1 Sulfuro de estaño (SnS)	19
1.2 Disulfuro de estaño (SnS ₂)	20
1.3 Trisulfuro de estaño (Sn ₂ S ₃).....	21
1.4 Óxido de zinc (ZnO).....	22
1.5 Cobre (Cu)	23
1.6 Técnica por baño químico (CBD).....	24
1.7 Pulverización catódica (Sputtering)	25
1.8 Heterounión.....	26
1.9 Unión metal-semiconductor	27
1.10 El efecto fotovoltaico.....	29
1.11 Celdas solares.....	29
1.12 Respuesta espectral.....	32
1.13 Estructura propuesta de la Heterounión Cu/SnS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag.....	33
CAPÍTULO 2: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	35
2.1 Difracción de Rayos-X (DRX)	35
2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	38
2.3 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X	41
2.4 Espectroscopía Raman.....	42
2.5 Espectrometría UV-Visible	44
2.5.1 Absorbancia.....	44
2.5.2 Transmitancia	44
2.5.3 Reflectancia	45
2.5.4 Modelo de Kubelka Munk	45
2.5.5 Tauc Plot	46
2.6 Perfilometría	48
2.7 Caracterización eléctrica: Hall-Van der Pauw	49

2.8 Caracterización de corriente – voltaje (Curvas I-V)	50
CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	51
3.1 Depósito de películas de SnS sobre sustratos de cobre.....	52
3.1.1 Reactivos	52
3.1.1.1 Cloruro de estaño dihidratado	52
3.1.1.2 Trietanolamina	53
3.1.1.3 Tioacetamida	53
3.1.2 Limpieza del sustrato de cobre	55
3.1.3 Equipo de baño químico.....	56
3.1.4 Depósito de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ por el método de baño químico	57
3.1.5 Depósito de SnS por el método de baño químico	59
3.1.6 Síntesis del mecanismo de depósito de las películas de SnS por el método de CBD.....	60
3.1.7 Experimentos de SnS sobre sustratos de cobre realizados	62
3.2 Depósito de películas de CdS sobre las películas de SnS	63
3.2.1 Reactivos	63
3.2.1.1 Nitrato de cadmio tetrahidratado.....	63
3.2.1.2 Citrato de sodio.....	64
3.2.1.3 Tiourea	64
3.2.2 Depósito de CdS por el método de baño químico	65
3.2.3 Síntesis del mecanismo de depósito de las películas de CdS por el método de CBD	66
3.3 Depósito de películas de ZnO y ZnO:Al.....	67
3.4 Depósito de los contactos de Plata	68
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES	70
4.1 Caracterizaciones de películas de SnS sobre sustratos de cobre.....	70
4.1.1 Caracterización de difracción de rayos-X (DRX) para SnS.....	70
4.1.2 Caracterización morfológica para películas de SnS sobre sustratos de cobre	74
4.1.3 Análisis composicional (EDS) para películas de SnS sobre sustratos de cobre	76
4.1.4 Espectroscopía Raman de películas de SnS sobre sustratos de cobre.....	77
4.1.5 Caracterización óptica de películas de SnS sobre sustratos de cobre	79
4.1.6 Resultados de perfilometría para las películas de SnS sobre sustratos de cobre	84
4.2 Caracterizaciones de películas de CdS, ZnO y ZnO:Al	84
4.2.1 Caracterización morfológica (SEM) para las películas de CdS, ZnO y ZnO:Al	84
4.2.2 Caracterización óptica de películas de CdS, ZnO y ZnO:Al	85
4.2.3 Resultados de perfilometría para las películas de CdS, ZnO y ZnO:Al.....	89

4.3 Caracterizaciones eléctricas y celdas solares realizadas.....	89
4.3.1 Caracterización eléctrica: efecto Hall	89
4.3.2 Algunas celdas solares realizadas	90
4.3.3 Caracterización Corriente – Voltaje.....	92
CONCLUSIONES	96
TRABAJO A FUTURO	98
CONGRESOS Y PUBLICACIONES.....	99
BIBLIOGRAFÍA.....	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Tecnología de celdas solares y sus eficiencias.....	13
Figura 2 Configuración de celdas solares de película delgada a) “superestrato” y b) “substrato”.	16
Figura 3 Configuración de modelado de la película solar ZnO/SnS. [24]	17
Figura 4 Estructuras de celdas solares a base de SnS/ZnO.....	18
Figura 5 Estructuras cristalinas del mono-sulfuro de estaño a) SnS Pnma, b) SnS Cmcm, c) SnS F-43 y d) SnS Fm-3m.....	20
Figura 6 Estructura cristalina del SnS2.	21
Figura 7 Estructura cristalina del Sn2S3.	22
Figura 8 Estructuras cristalinas del óxido de zinc (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) Wurzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris representan los átomos de Zn y las negras los átomos de oxígeno.	23
Figura 9 Estructura cristalina del Cu.....	23
Figura 10 Técnica de crecimiento por baño químico.	24
Figura 11 Diagrama esquemático de la técnica de pulverización catódica (Sputtering).	25
Figura 12 Relación de energía entre banda prohibida estrecha y banda prohibida amplia, a) Straddling, b) Staggered y c) broken gap.....	26
Figura 13 Diagrama de energía de bandas de dos semiconductores tipo-p y tipo-n.....	27
Figura 14 Diagrama de bandas de energía para el metal y el semiconductor aislados.	27
Figura 15 Estructura de bandas para distintos tipos de contactos a) unión metal-semiconductor tipo-N contacto Schottky, b) unión metal-semiconductor tipo-N contacto óhmico c) unión metal-semiconductor tipo- P contacto Schottky y d) unión metal-semiconductor tipo-P contacto óhmico.....	28
Figura 16 Modelo eléctrico simplificado de una celda fotovoltaica.	29
Figura 17 Curva I-V en iluminación.....	31
Figura 18 Gráfica de eficiencia cuántica.....	33
Figura 19 Diagrama de energía de bandas aislado para la estructura propuesta.	34
Figura 20 Difracción de Rayos-X.....	36
Figura 21 Difractómetro Bruker modelo D8 Discover.	37
Figura 22 Esquema de un equipo SEM.	38
Figura 23 Diagrama de algunas de las señales que se generan con un microscopio electrónico de barrido. .	39
Figura 24 SEM modelo JSM-7800F JEOL.....	40

Figura 25 Esquema de la generación de rayos X en la espectroscopia de energía dispersiva.	41
Figura 26 Dispersión de Raman y de Rayleigh.	43
Figura 27 Equipo Raman modelo Horiba LabRam HR.	43
Figura 28 a) Band gap directo, b) Band gap indirecto.	46
Figura 29 Espectrómetro UV-Vis modelo Agilent Cary 5000.	47
Figura 30 Perfilómetro Bruker Dektak 150, Veeco.	48
Figura 31 Equipo para la caracterización Hall-Van der Pauw.	49
Figura 32 Equipo para la caracterización corriente – voltaje.	50
Figura 33 Esquema general de depósitos para la obtención de la celda.	51
Figura 34 Estructura molecular desarrollada del $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52
Figura 35 Estructura molecular desarrollada de la TEA.	53
Figura 36 Estructura molecular desarrollada del TA.	54
Figura 37 Estructura molecular del NH_4OH	55
Figura 38 Substratos de cobre antes de la limpieza.	55
Figura 39 secuencia para la limpieza y pulido para los substratos de cobre.	56
Figura 40 Equipo de baño químico utilizado para el depósito de películas de SnS.	57
Figura 41 Secuencia para el depósito de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ sobre substratos de cobre.	58
Figura 42 Secuencia para el depósito de SnS por la técnica de CBD.	60
Figura 43 Etapas de depósito. a) Difusión de los iones de Sn^{2+} y S^{2-} hacia el sustrato. b) Nucleación de los iones formando SnS. c) Crecimiento de los núcleos de SnS debido a la absorción de los iones de Sn^{2+} y S^{2-} y nucleación de nuevos núcleos cristalinos. d) Crecimiento continuo y depósito de cristales de SnS.	61
Figura 44 Estructura molecular desarrollada del $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	64
Figura 45 Estructura molecular desarrollada del citrato de sodio.	64
Figura 46 Estructura molecular desarrollada de la TU.	65
Figura 47 Proceso para el depósito de CdS por la técnica de CBD.	65
Figura 48 Etapas de depósito. a) Difusión de los iones de Cd^{2+} y S^{2-} sobre el sustrato. b) Nucleación de los iones formando CdS. c) Crecimiento de los núcleos de CdS debido a la absorción de los iones de Cd^{2+} y S^{2-} y nucleación de nuevos núcleos cristalinos. d) Crecimiento continuo y depósito de cristales de CdS.	66
Figura 49 Celda en proceso de depósito de ZnO y ZnO:Al.	68
Figura 50 Celda con el depósito de ZnO y ZnO:Al.	68
Figura 51 Celda en proceso de depósito de los contactos de plata.	69
Figura 52 DRX de la película de SnS sobre cobre a pH= 10.62.	71
Figura 53 DRX de las película de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ sobre cobre a pH= 8.44.	72
Figura 54 DRX de las películas de Sn_2S_3 sobre cobre.	72
Figura 55 Patrones de difracción de las películas de SnS sobre substratos de cobre a diferentes valores de pH, (a) 8.44, (b) 9.25, (c) 9.52, (d) 10.04, (e) 10.62 y (f) 11.26.	73
Figura 56 Micrografías SEM de películas de SnS sobre substratos de cobre a diferentes pHs [69].	75
Figura 57 Espectros EDS de películas de SnS sobre substratos de cobre a diferentes pHs.	77
Figura 58 Raman de películas de SnS sobre substratos de cobre a diferentes pHs [69].	78
Figura 59 Reflectancia difusa de las películas de SnS sobre substratos de cobre.	79
Figura 60 F(R) versus longitud de onda de las películas de SnS sobre substratos de cobre [69].	81
Figura 61 F(R) versus longitud de onda de las películas de SnS sobre substratos de cobre.	82
Figura 62 $\ln(\alpha h\nu)$ versus $\ln(h\nu - E_g)$	83
Figura 63 Micrografías SEM de las películas de CdS, ZnO y AZO.	85
Figura 64 Transmitancia de las películas de CdS, ZnO y AZO.	86

Figura 65 Band gap de las películas de CdS, ZnO y AZO.	88
Figura 66 Algunas celdas realizadas.	91
Figura 67 Medición corriente – voltaje a) otras celdas, b) celda tipo 7.	92
Figura 68 Medición corriente – voltaje en oscuridad e iluminación.....	93
Figura 69 Medición corriente – voltaje y determinación de P_{max}	93
Figura 70 Potencia vs voltaje para la celda tipo 7.	94
Figura 71 Celda solar tipo 7.....	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Variación del pH y material obtenido.	63
Tabla 2 Tamaño de cristal de las películas depositadas.	74
Tabla 3 Porcentajes y razón atómica para las películas depositadas a diferentes pHs.	77
Tabla 4 Espesores de películas de SnS sobre sustratos de cobre.	84
Tabla 5 Espesores de las demás capas de la estructura.	89
Tabla 6 Propiedades eléctricas obtenidas del efecto Hall.	89

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la gran demanda de energía, la contaminación que se genera para producirla y los cambios climáticos que se han observado se ha incrementado la conciencia en algunos sectores de la sociedad para optar por el uso de fuentes renovables de energía, una de ellas es la energía solar. Para utilizar la energía solar, es necesario diseñar y fabricar dispositivos que permitan captar y transformar la energía solar en energía eléctrica mediante procesos fotovoltaicos, estos dispositivos son las celdas solares. Además de utilizar la energía proveniente del sol, se requiere que las celdas solares sean de bajo costo y que nos proporcionen eficiencias de conversión aceptables. Existen diversos materiales para fabricar una celda solar, sin embargo, para que la celda solar sea factible, se requieren materiales que sean de bajo costo, abundantes y que presenten baja o nula toxicidad para el medio ambiente. Uno de los materiales que cubre estos requisitos y que además es adecuado para su utilización en celdas solares es el sulfuro de estaño (SnS), este material es un compuesto semiconductor de los grupos IV-VI de la tabla periódica, exhibe una conductividad tipo p y tiene un ancho de banda prohibida entre 1.1 y 1.7 eV [1]. Otro material que también cumple con las características de ser abundante, no tóxico y relativamente económico, es el óxido de zinc (ZnO), este material es un semiconductor del grupo II-VI de la tabla periódica, con un ancho de banda prohibida directa de 3.3 eV a temperatura ambiente [2]. Las propiedades optoelectrónicas que presenta el ZnO son adecuadas para utilizarlo en celdas solares como capa ventana o contacto transparente. En el presente trabajo se desarrolla una celda solar de película delgada utilizando SnS como capa absorbidora y ZnO como capa ventana sobre un sustrato de cobre, éste último también es un material abundante en la corteza terrestre, no tóxico, relativamente económico y debido a su alta conductividad fue utilizado como contacto metálico/sustrato.

La energía solar es una de las más importantes y abundantes de las llamadas fuentes de energías renovables, presenta nula o baja emisión de carbono, es inagotable y es de bajo costo a largo plazo. La conversión de esta energía se lleva a cabo por medio del efecto fotovoltaico, por ello, el desarrollo de celdas fotovoltaicas es un tema prioritario de investigación en todo el mundo. A pesar de que la tecnología y los métodos de fabricación de celdas y sistemas fotovoltaicos han experimentado grandes avances en los últimos años, se requiere mejorar la eficiencia de conversión y reducir el costo de los módulos fotovoltaicos.

Con el fin de alcanzar estas dos metas, las líneas de investigación se han enfocado en la utilización de materiales y métodos de fabricación sencillos, así como en incrementar el rendimiento de las celdas por medio del desarrollo y optimización de estructuras fotovoltaicas [3].

Las celdas solares de silicio presentan una eficiencia aceptable, sin embargo, el costo no es la mejor opción debido al material utilizado y al proceso de fabricación, por lo que se opta por utilizar otros materiales y estructuras que sean aceptables en cuanto a costo y eficiencia. Una alternativa son las estructuras fotovoltaicas de película delgada. Durante los últimos años varios grupos de investigación han trabajado en la mejora de la eficiencia de la tecnología fotovoltaica de película delgada. En la Figura 1, se observa el avance en la eficiencia de las celdas solares que durante los últimos años ha mejorado considerablemente. Las celdas de la primera generación están conformadas de silicio, por lo que los costos de producción son bastante elevados y su eficiencia teórica es alrededor de 31%. Las celdas de segunda generación han sido desarrolladas para satisfacer las necesidades de suministro de energía y el mantenimiento de los costes de producción, las que prometen mayor eficiencia de conversión son las de CdTe y las CIGS. En la tercera generación se tienen celdas solares con bajo costo de producción y eficiencias más altas, algunas son las de perovskitas y las celdas sensibilizadas por colorante. [<https://pvdpc.nrel.gov/>].

Existe una gran variedad de calcogenuros metálicos que se están aplicando en el área de las celdas solares de película delgada; algunos de ellos son: el selenio, el telurio y el azufre [1 4 5 6]. Las propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales de estos materiales se pueden modular de una manera adecuada para utilizarlos en celdas solares [7 8].

Las técnicas de depósito de estos materiales son muy variadas, dentro de las que se pueden mencionar se encuentran algunas técnicas físicas de depósito como sputtering (erosión catódica), láser pulsado, evaporación en vacío, depósito por capas atómicas, etc [9 10 11 12], y algunas rutas químicas como, rocío pirolítico, capas iónicas sucesivas de adsorción y reacción, depósito electroquímico, sol gel y depósito por baño químico [13 14 15 16 17].

La técnica de crecimiento por baño químico se ha utilizado para depositar películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS), ya que es una técnica relativamente simple, de bajo costo y no requiere de sistemas de alto vacío o altas temperaturas. Las películas de SnS han sido de gran relevancia para aplicaciones fotovoltaicas como capa absorbidora debido a su alto coeficiente de absorción ($\approx 10^4$ a 10^5 cm^{-1}) [1 9].

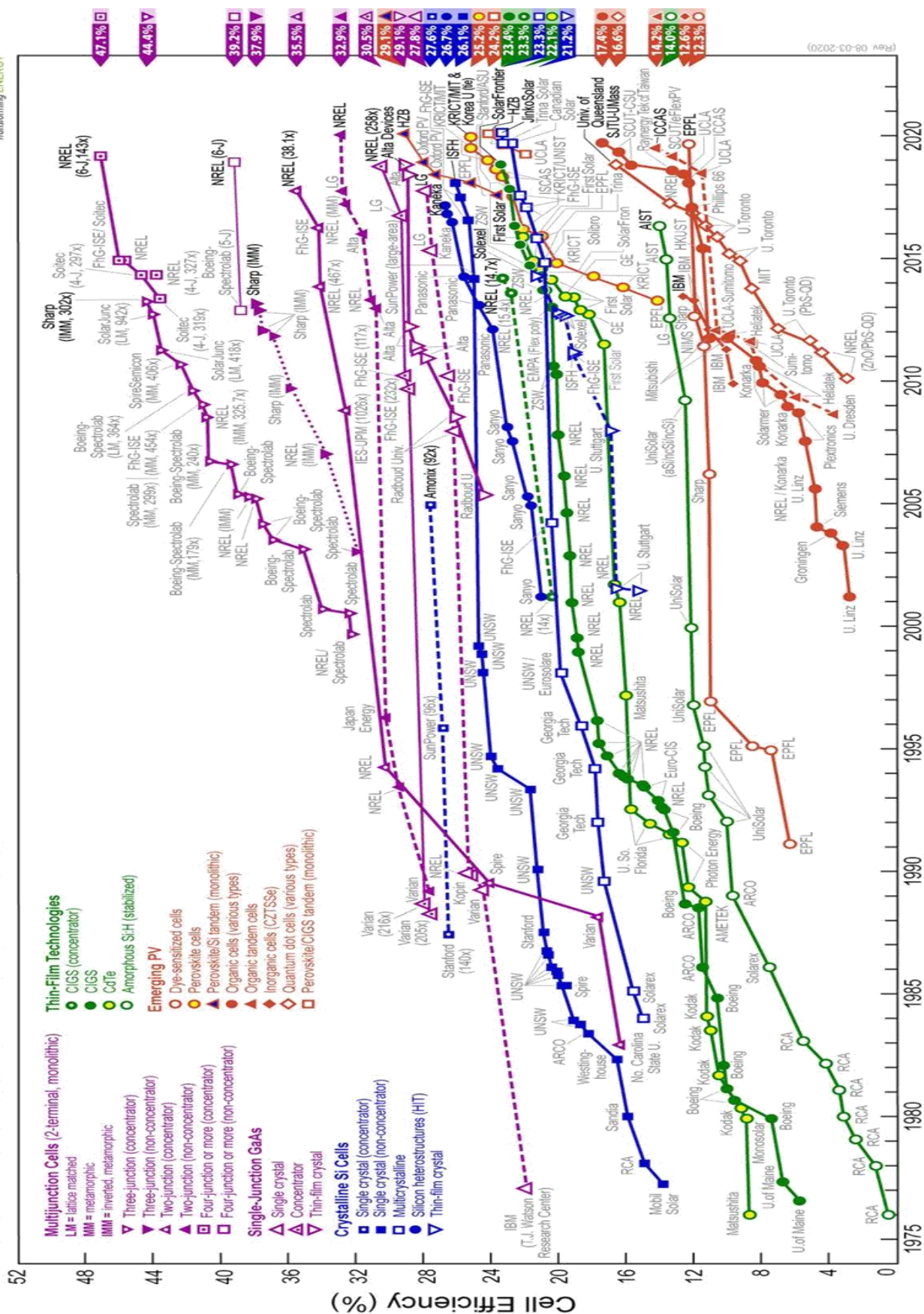


Figura 1 Tecnología de celdas solares y sus eficiencias.

JUSTIFICACIÓN

El crecimiento de la población, el deterioro del medio ambiente y el agotamiento gradual de las fuentes de energía que utilizan combustibles fósiles han provocado la necesidad de contar con tecnologías alternativas y de alta eficiencia que satisfagan las expectativas y necesidades de la sociedad actual y futura. Para atender esta problemática, algunas investigaciones se han enfocado en el desarrollo de celdas solares de películas delgadas que utilizan compuestos semiconductores. Durante los últimos años se ha generado un especial interés en el desarrollo de celdas solares de película delgada de calcogenuros metálicos, siendo una de las estrategias más importantes para reducir el costo de la electricidad generada a través de módulos fotovoltaicos. Otra opción para el mismo propósito es aumentar la eficiencia de conversión por arriba del límite teórico de 30 % propuesto por el modelo de Shockley-Queisser [18] para uniones simples p-n bajo radiación solar no concentrada.

Las celdas solares de película delgada están una heterounión p-n, con semiconductores de brechas de energía diferentes, teniendo el material tipo-p una concentración mayoritaria de huecos y el tipo-n de electrones. Los semiconductores tipo-n con brechas de energía relativamente grandes ($E_g > 2$ eV) conocidos como capa ventana tienen poca absorción y permiten pasar la mayoría de los fotones hacia la película absorbidora [2].

El criterio para la optimización de un óxido conductor transparente (Transparent Conducting Oxide, TCO) y su utilización como contacto transparente de película delgada se basa en que se requiere generalmente una resistencia de hoja con $R < 10 \Omega/\text{cm}$ y una transmitancia $T > 80\%$. Cabe mencionar que las investigaciones y el desarrollo de diferentes capas buffers, ventanas y/o conductores transparentes sin compuestos de cadmio se han tratado en varios artículos. Los análisis teóricos en celdas solares de heterouniones con SnS, han sugerido el uso de otros semiconductores con brecha de energía amplia como el ZnO para ser utilizados en aplicaciones fotovoltaicas por lo que las películas delgadas de ZnO para formar uniones p-n con SnS, serán investigadas en el

presente trabajo [^{19 20 21}].

El proyecto de investigación está enfocado en el desarrollo y análisis de una celda solar basada en SnS, CdS y ZnO, en donde el primer material se utiliza como capa absorbadora, el segundo material es usado como capa buffer y el último material como capa ventana.

OBJETIVO GENERAL

Fabricar y caracterizar una celda solar utilizando SnS y ZnO sobre un substrato de cobre.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Encontrar las condiciones de depósito adecuadas (tiempo/temperatura/concentración de precursores) que permitan el crecimiento de películas delgadas de SnS sobre substratos de cobre por la técnica de baño químico.
- Obtener películas de SnS mediante depósitos secuenciales para incrementar el espesor de la capa absorbadora.
- Determinar las condiciones de depósito adecuadas (presión/tiempo/potencia) para obtener películas de ZnO.
- Depositar las capas de ZnO sobre SnS y fabricar la estructura de celda solar variando espesores para tener un buen acople entre ventana/absorbedor.
- Fabricar una celda solar y llevar a cabo su caracterización eléctrica mediante mediciones de corriente-voltaje en iluminación y oscuridad para evaluar los parámetros de eficiencia y factor de llenado.

ANTECEDENTES

Comercialmente existen cuatro tipos de celdas solares de películas delgadas: silicio amorfo (a-Si), silicio policristalino, Cobre-Zinc-Estaño-Azufre (CZTS), Cobre-Indio-Galio-Azufre (CIGS) y Teluro de Cadmio (CdTe). En el desarrollo de todas las celdas solares de películas delgadas, es común usar un sustrato para depositar al menos dos capas semiconductoras: una de conductividad tipo-n y otra de tipo-p con igual o diferente brecha de energía (E_g). Entre estas, a la capa con menor band gap (E_g) se le llama capa absorbedora, mientras que a la capa con un gap mayor se le conoce como capa ventana. En la unión, esas cargas fotogeneradas se separan debido al campo eléctrico que se forma y fluyen como corriente eléctrica a través de los contactos hacia un circuito externo. Para la colección de cargas eléctricas y tener un buen contacto eléctrico, generalmente se utiliza una capa de algún óxido conductor transparente (TCO). Existen dos configuraciones para la estructura de una celda solar de película delgada. En la Figura 2 se muestra el esquema de la configuración tipo sustrato y tipo superestrato. La configuración tipo **superestrato** inicia con el contacto transparente seguido de la unión entre la capa ventana (tipo n) y la capa absorbedora (tipo p), la estructura termina con un contacto metálico, esta celda solar se invierte para que la luz incida por la parte del sustrato y TCO. La configuración de celda solar tipo **sustrato** inicia con el depósito del contacto trasero (que también puede actuar como sustrato, posteriormente se deposita el material absorbedor (tipo p) seguido del material tipo n (capa ventana) para formar la unión de la celda solar y por último se deposita la capa de TCO, esta celda solar no se invierte ya que la luz entra por la última capa que se depositó.

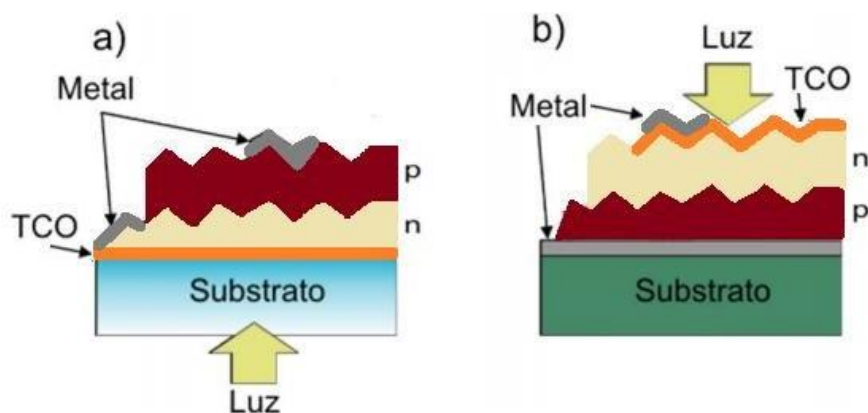


Figura 2 Configuración de celdas solares de película delgada a) "superestrato" y b) "sustrato".

A pesar de la madurez alcanzada en la producción industrial de celdas solares de CdS/CIGS y CdS/CdTe, la falta de disponibilidad de los elementos que componen estas celdas, tales como In y Te en la corteza terrestre, causan serias limitaciones para la producción masiva de estas celdas solares durante varios años [22]. Esto sugiere llevar a cabo investigaciones sobre nuevos semiconductores absorbedores (con brecha de energía entre 1 y 2 eV), formados con materiales abundantes.

Los electrodos en una celda solar son una parte muy importante, ya que a través de ellos se lleva a cabo la colección de las cargas fotogeneradas, y si no se elige el electrodo adecuado, se perdería gran parte de la energía convertida. El electrodo se elige de acuerdo a su función de trabajo (Φ): para el caso de la capa ventana, tipo-n, el electrodo debe tener una función de trabajo menor a la función de trabajo de la capa ventana y para la capa absorbedora, tipo-p, la función de trabajo del electrodo debe ser mayor a la función de trabajo del absorbedor. Esto es con la finalidad de ayudar al arrastre de los electrones y huecos, y por lo tanto tener una mayor colección de cargas [23].

Como trabajo previo Anupam Verma y Pallavi Asthana modelaron una celda solar con SnS como semiconductor tipo p y ZnO como semiconductor tipo n, proporcionando las siguientes características: una eficiencia de $\eta = 17.032\%$, una densidad de corriente de $J_{sc} = 26.868 \text{ mA/cm}^2$, un voltaje de circuito abierto de $V_{oc} = 749 \text{ mV}$ y un factor de forma de $FF=84.6\%$. Los resultados se presentaron a través del análisis numérico realizado por la herramienta de simulación AMPD-1D para explorar la posibilidad de utilizar películas delgadas y dispositivos fotovoltaicos a base de ZnO/SnS. En la Figura 3 se puede observar la estructura de la celda que fue modelada [24]

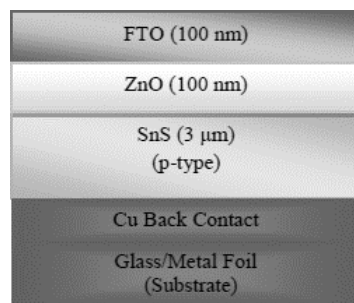


Figura 3 Configuración de modelado de la película solar ZnO/SnS. [24]

La ventaja de esta configuración es evitar pérdidas por absorción y posibles degradaciones en la transparencia debido a los rayos ultravioleta. En esta estructura se utilizó un sustrato de vidrio recubierto con cobre. La capa de cobre se utiliza como contacto en el extremo posterior y su espesor no afecta el comportamiento fotovoltaico. La capa de ZnO sirve como una capa que transmite la mayor parte de la radiación solar al material absorbente (SnS), esta unión p-n es considerada como una adecuada heteroestructura para aplicaciones en celdas solares de película delgada.

También se han investigado este tipo de estructuras utilizando la técnica de electrodeposición [21]. El depósito de SnS sobre ZnO resultó en uniones con características de rectificación pobres y efectos fotovoltaicos insignificantes, por otra parte, la heteroestructura mediante el depósito de ZnO sobre SnS resultó con buenas propiedades de rectificación. Sin embargo, la eficiencia de conversión sigue siendo baja, alrededor de 0,01%, lo que se debe principalmente a que la luz incide sobre la capa de absorción de SnS. En la Figura 4 se presentan dos estructuras, en una de ellas la radiación solar incide sobre el absorbedor y en el otro caso incide sobre la capa ventana. En la Figura 4 (a) podemos observar la estructura ITO/ZnO/SnS/In, donde se depositó SnS sobre ZnO y se obtuvieron las siguientes características $V_{oc} = 120mV$, $J_{sc} = 0.4mA/cm^2$, $FF = 33\%$ y $\eta = 0.03\%$; mientras que, en la Figura 4 (b) se tiene la estructura ITO/SnS/ZnO/In, donde se depositó ZnO sobre SnS con los siguientes resultados $V_{oc} = 135mV$, $J_{sc} = 0.15mA/cm^2$, $FF = 50\%$ y $\eta = 0.01\%$.

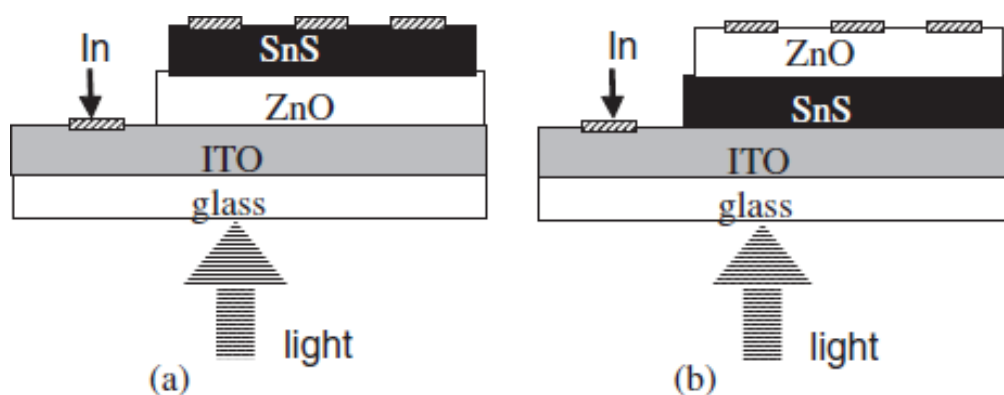


Figura 4 Estructuras de celdas solares a base de SnS/ZnO.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

En este capítulo se abordan los aspectos teóricos para conocer el funcionamiento de una celda fotovoltaica, también se presentan las generalidades de los materiales conductores y semiconductores que se usarán para la fabricación de la celda solar con la siguiente estructura Cu/SnS/CdS/ZnO/AZO/Ag. Por otro lado, se describen los métodos empleados para el desarrollo de la celda solar, depósito por baño químico (CBD) para el SnS y CdS y erosión catódica (sputtering) para el ZnO y ZnO:Al.

1.1 Sulfuro de estaño (SnS)

El estaño (Sn) y azufre (S) son elementos abundantes en la corteza terrestre y por su baja toxicidad son de gran interés para ser investigados y utilizados en aplicaciones fotovoltaicas. El monosulfuro de estaño (SnS) es un calcogenuro metálico binario del grupo IV-VI, ha sido de gran interés debido a sus propiedades fotovoltaicas y semiconductoras. Una de sus propiedades de gran relevancia es su elevado coeficiente de absorción ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) por lo que es un material prometedor para dispositivos fotovoltaicos [1 25]. El SnS tiene un ancho de banda prohibida muy amplio que va desde 1.1 hasta 1.7eV, el cual puede ser directo o indirecto [26 17]. Otra de sus características es que se pueden obtener una amplia variedad de fases (SnS, SnS₂ y Sn₂S₃) y tipos de estructuras cristalinas. El SnS presenta tres estructuras cristalinas, la ortorrómbica (herzenbergita) con grupo espacial Pnma (α -SnS) y Cmcm (β -SnS) que regularmente se obtiene a altas temperaturas; la estructura Rocksalt (Fm-3m) tipo NaCl y la estructura zinc blenda (F-43) [27 28]. En la Figura 5 se presenta de manera general las estructuras cristalinas del SnS.

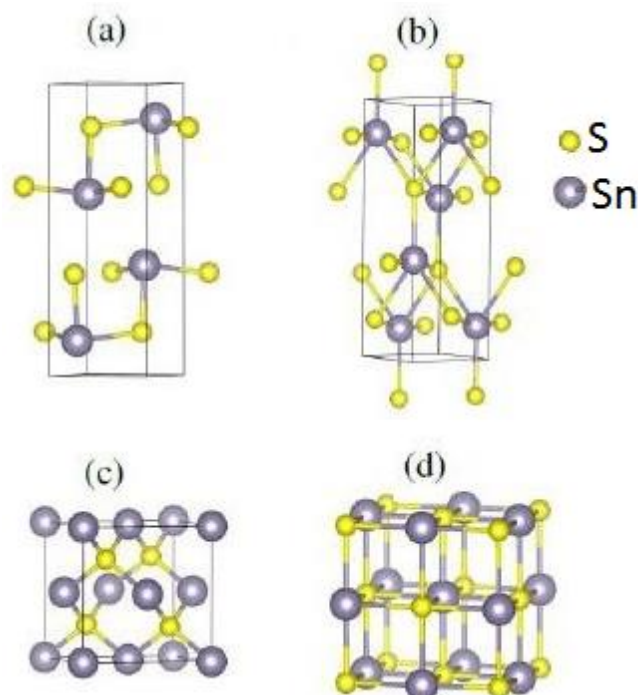


Figura 5 Estructuras cristalinas del mono-sulfuro de estaño a) SnS Pnma, b) SnS Cmcm, c) SnS F-43 y d) SnS Fm-3m.

1.2 Disulfuro de estaño (SnS_2)

El disulfuro de estaño (SnS_2) es un compuesto abundante, no tóxico y económico, comúnmente se utiliza como potencial foto-catalizador en el rango de luz visible [29]. La transición de la fase de SnS_2 ocurre a una temperatura de sulfuración más baja, mientras que el SnS requiere la temperatura de sulfuración más alta [27]. El SnS_2 es conocido por tener un gran ancho de banda prohibida entre 2.12 y 2.44 eV exhibiendo una conductividad tipo n. Por lo tanto, puede ser considerado como material buffer tipo n y podría reemplazar al CdS convencional [30]. En la siguiente figura se puede observar la estructura general de SnS_2 , el cual presenta una estructura hexagonal con un grupo espacial P-3ml. La estructura es de tipo laminar con fuertes enlaces Sn-S en láminas unidas por débiles fuerzas de Van der Waals. La estructura está compuesta por 8 iones de Sn^{4+} coordinados con dos iones de S^{2-} en un entorno octaédrico. [27].

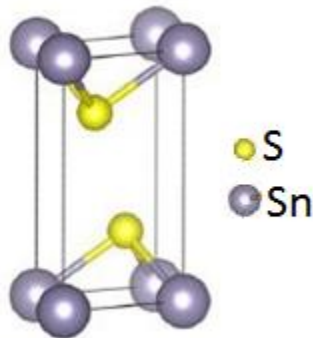


Figura 6 Estructura cristalina del SnS2.

1.3 Trisulfuro de estaño (Sn_2S_3)

El trisulfuro de estaño también conocido como sesquisulfuro de estaño (Sn_2S_3) es un calcogenuro comúnmente usado como película absorbadora para aplicación en celdas solares. Este compuesto es un semiconductor de valencia mixta con propiedades electrónicas que dependen de su estequiometría y estructura cristalina. El Sn_2S_3 al igual que el SnS presenta una estructura cristalina ortorrómbica y comparte el mismo grupo espacial que la fase α -SnS (Pnma). La estructura se compone de cadenas, con los iones Sn^{4+} adoptando posiciones en coordinación octaédrica con respecto al S, y el Sn^{2+} situándose al final de la cadena en una disposición trigonal piramidal favorecida; aunque las preferencias de coordinación de ambos estados de oxidación del Sn pueden ser simultáneamente favorables. También se ha reportado que el Sn_2S_3 posee las mejores propiedades conductoras, su banda prohibida es de 0.85eV, menor a la de SnS y SnS_2 [27 31].

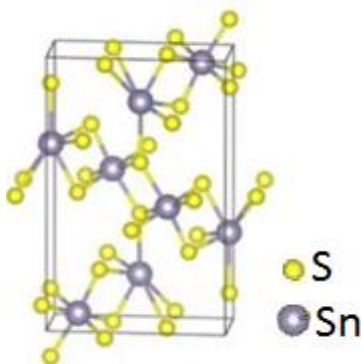


Figura 7 Estructura cristalina del Sn_2S_3 .

1.4 Óxido de zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un material que tiene una gran variedad de aplicaciones, desde las industrias del caucho, cerámica, pintura y de productos químicos hasta en la aplicación de celdas solares. Desde el punto de vista cristalográfico, el óxido de zinc presenta comúnmente una estructura de tipo wurtzita que puede considerarse como un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones oxígeno en el cual, la mitad de los intersticios tetraédricos se encuentran ocupados por cationes de zinc. El ZnO es un semiconductor tipo n con un band gap de 3.3 eV, esto permite que se pueda utilizar como capa ventana en estructuras de celdas solares de película delgada. La mayoría de los semiconductores compuestos del grupo II-VI cristalizan en estructuras cúbicas tipo zinc blenda o wurtzita hexagonal (Wz), donde cada anión está rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Las estructuras cristalinas de ZnO son wurtzita, zinc blenda y rocksalt como se muestra esquemáticamente en la Figura 8 [^{32 33 2}].

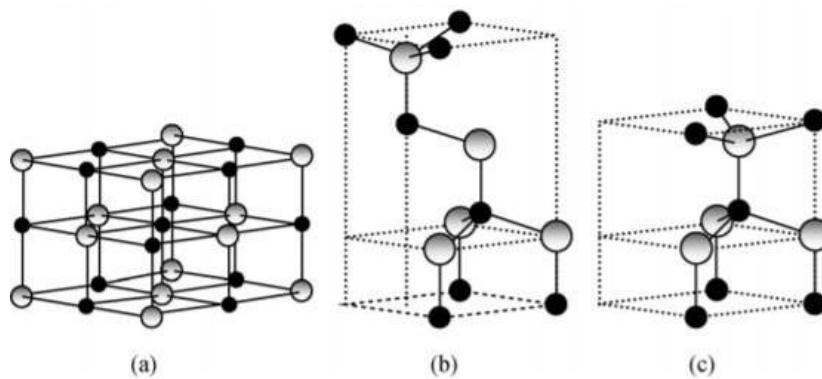


Figura 8 Estructuras cristalinas del óxido de zinc (a) sal de roca cúbica, (b) blenda de zinc cúbica y (c) Wurzita hexagonal. Las esferas sombreadas en gris representan los átomos de Zn y las negras los átomos de oxígeno.

1.5 Cobre (Cu)

El cobre es un elemento químico, de símbolo Cu, con número atómico 29. Su átomo tiene la estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. El Cu se caracteriza por ser uno de los mejores conductores de electricidad, por otro lado, presenta una alta ductilidad y maleabilidad. Es un metal duradero porque se puede reciclar un número casi ilimitado de veces sin que pierda sus propiedades mecánicas. Tiene una conductividad eléctrica de 58.108×10^6 S/m y una conductividad térmica de 400 W/K*m. El punto de fusión es de 1,357.77 K y el calor específico de 0.385 J/g*°C, tiene una función de trabajo de 4.7 eV. La estructura cristalina del Cu es cúbica centrada en las caras como se puede apreciar en la Figura9, con orientación en el plano (111) [34 35].

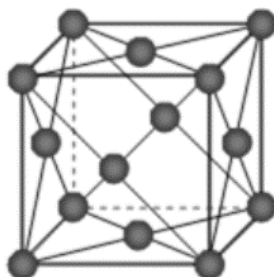


Figura 9 Estructura cristalina del Cu.

1.6 Técnica por baño químico (CBD)

El baño químico es una técnica para crecer películas sobre un sustrato sólido a partir de una reacción que ocurre en una solución y se inicia con una solución acuosa de sales de los elementos del compuesto que se desea obtener. Se requiere que el compuesto a depositar sea relativamente insoluble y químicamente estable en la solución para que se lleve a cabo una precipitación simple en una reacción iónica. El sustrato es sumergido en esta solución y a la vez la solución es sometida a calentamiento constante por un tiempo determinado, estos parámetros de depósito y las concentraciones de elementos en la solución son los que proporcionan las propiedades de la película. En la superficie del sustrato ocurre una reacción química llevando a la formación de la película, es posible obtener grandes áreas de película y de buena adherencia. Su implementación es relativamente simple (Figura 10), no requiere atmósfera inerte y la temperatura de depósito es relativamente baja (menor a 100 °C) [36]. Esta técnica se ha implementado para películas delgadas de SnS desde 1991 por M. T. S. Nair y P. K. Nair obteniendo una buena calidad y adherencia sobre sustratos de vidrio [37].

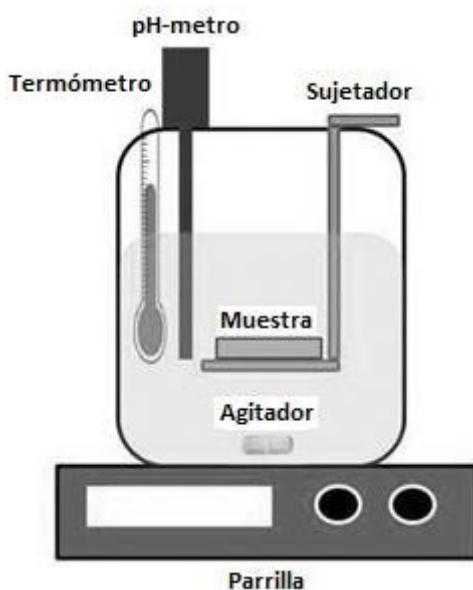


Figura 10 Técnica de crecimiento por baño químico.

1.7 Pulverización catódica (Sputtering)

Esta técnica consiste en la erosión de una superficie mediante el bombardeo con partículas energéticas tales como iones acelerados. Los átomos erosionados pueden ser condensados en un sustrato para formar una película delgada. En la mayoría de los casos, los iones positivos de gases neutrales pesados como argón se usan para bombardear la superficie de materiales. Se pueden crecer materiales de alto y bajo punto de fusión utilizando fuentes de RF o DC [38-9]. El sistema cuenta con una cámara de vacío en la que se tienen dos electrodos, una descarga eléctrica es establecida entre el ánodo y el cátodo en un ambiente de baja presión controlada por el suministro de un gas neutro (Figura 11). Por efecto de la diferencia de potencial, los átomos del gas se ionizan y se impactan contra el cátodo en donde previamente se coloca el material a erosionar (target) [36].

El gas comúnmente utilizado es argón debido a que es un gas inerte, abundante y pesado para poder erosionar el target, además de ser un gas con bajo potencial de ionización. La naturaleza inerte de argón inhibe compuestos a formarse en la superficie del blanco. Sin embargo, también se ha utilizado Nitrógeno cuando se requiere depositar películas como Nitruro de Galio debido a que favorece la obtención del material.

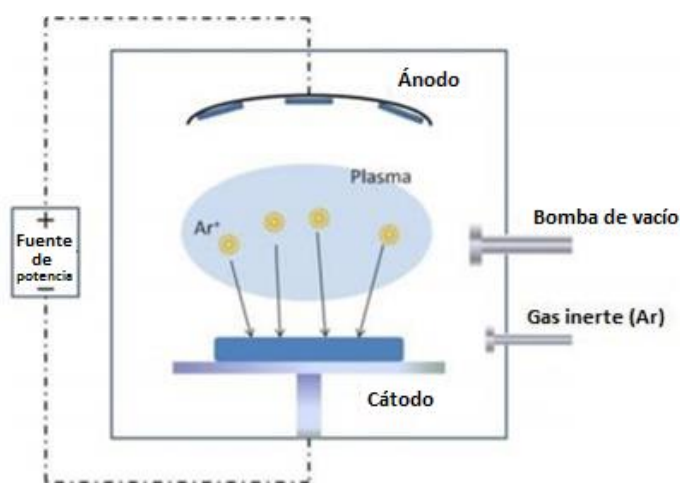


Figura 11 Diagrama esquemático de la técnica de pulverización catódica (Sputtering).

1.8 Heterounión

Una heterounión es la unión de dos materiales semiconductores con diferente ancho de banda prohibida y diferente conductividad. En general las heterouniones son ampliamente estudiadas al igual que sus diversas aplicaciones como diodo emisor laser, foto-detector, celdas solares entre otros. En la formación de una heterounión con un material de banda prohibida estrecha y un material de banda prohibida amplia, el alineamiento de energía de las bandas prohibidas es importante en la determinación de las características de la unión. En la Figura 12 se muestran los tres posibles casos: en (a) se observa el caso cuando el intervalo del material de banda prohibida amplia traslapa el intervalo del material de banda prohibida estrecha, este caso es llamado “Straddling” y se da en la mayoría de las heterouniones; la segunda posibilidad (b) se da cuando el material de banda prohibida amplia se escalona con el intervalo del material de banda prohibida estrecha, este es nombrado como “Staggered”; en el último caso (c) se desfasan por completo la banda prohibida ancha y la banda prohibida estrecha a este caso se le llama “broken gap” [23 39].

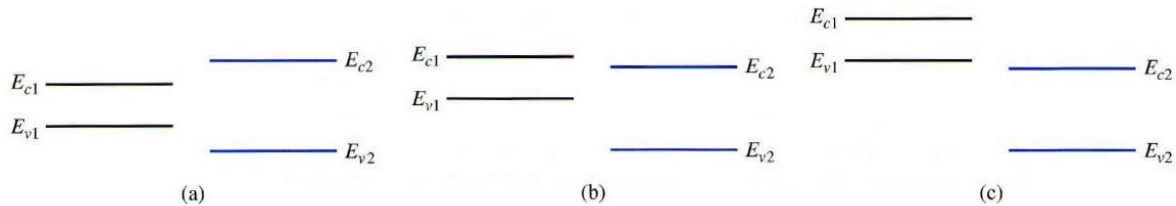


Figura 12 Relación de energía entre banda prohibida estrecha y banda prohibida amplia, a) Straddling, b) Staggered y c) broken gap.

El diagrama de bandas para dos semiconductores tipo-n y tipo-p antes de la unión se muestra en la Figura 13, en donde la función de trabajo (ϕ), la afinidad electrónica (χ) y el ancho de banda prohibida o band gap (E_g) son parámetros de gran interés para el análisis. En una heterounión ideal que utiliza semiconductores no dopados, el nivel de vacío es paralelo a las bandas de conducción y las bandas de valencia. La diferencia entre las afinidades electrónicas forma una punta, denomina “spike”, entre las bandas, la cual actúa

La unión metal semiconductor puede presentar dos tipos de contactos: contactos óhmicos

Cuando el semiconductor y el metal se ponen en contacto, se produce una transferencia de electrones desde el material cuya función trabajo es menor hacia el otro. La transferencia continúa hasta que se alcance el equilibrio, en esta situación una corriente de electrones en sentido contrario mantiene la condición de corriente nula en la unión.

Debido a que el material que perdió electrones queda cargado positivamente y el que ganó electrones negativamente se origina un potencial de contacto ϕ_0 . La diferencia de potencial cae sobre el semiconductor en la región de pre-contacto. Sólo en el semiconductor se puede generar una región de agotamiento de portadores con cargas fijas, de resistencia muy alta. Entonces en esa región las bandas se flexionan siguiendo la forma de la variación de la energía potencial; para representar esta situación en el diagrama de bandas en equilibrio partimos de la igualdad del nivel de Fermi y de las magnitudes que al ser una propiedad de los materiales, se mantienen más allá de la región de pre-contacto. En la Figura 15 se pueden observar los distintos casos de unión metal-semiconductor tipo n y tipo p [23].

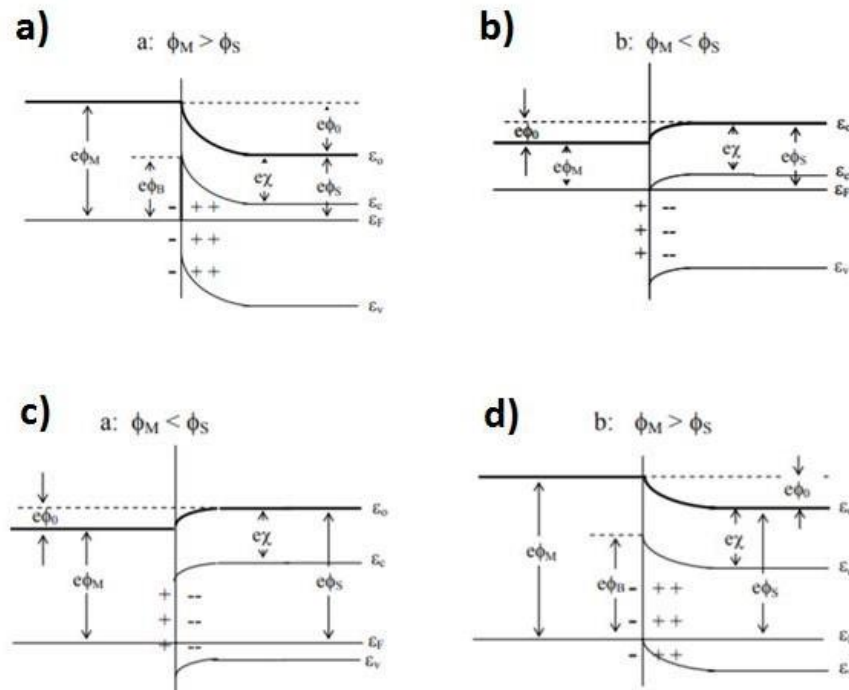


Figura 15 Estructura de bandas para distintos tipos de contactos a) unión metal-semiconductor tipo-N contacto Schottky, b) unión metal-semiconductor tipo-N contacto óhmico c) unión metal-semiconductor tipo- P contacto Schottky y d) unión metal-semiconductor tipo-P contacto óhmico.

1.10 El efecto fotovoltaico

La conversión solar fotovoltaica es un proceso de conversión directa en el cual se genera energía eléctrica a partir de la energía solar. La luz se conforma por paquetes de energía llamados fotones, en donde la energía depende solo de la frecuencia o de la longitud de onda. Cuando la luz incide sobre un material, la energía de los fotones en el rango visible es suficiente para excitar a los electrones desde un nivel de energía de valencia a un nivel de energía de conducción, en donde tienen la posibilidad de moverse. El efecto fotovoltaico se apoya con el experimento del efecto fotoeléctrico, explicado por Einstein en 1905, donde la luz azul o ultravioleta proporciona la suficiente energía para que los electrones escapen de la superficie de un metal o semiconductor [39]. En el caso de un dispositivo fotovoltaico, que básicamente consiste de una unión p-n, se convierte la energía solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. Con este proceso se generan pares electrón-hueco que serán arrastrados por el campo eléctrico interno debido a la unión, generando una corriente eléctrica que fluye por todo el dispositivo.

1.11 Celdas solares

Una celda solar se conforma por una unión p-n, la cual convierte la energía que proviene de la radiación solar en energía eléctrica, mediante el efecto fotovoltaico. La conversión de energía fotovoltaica en celdas solares consiste en dos pasos principales: 1.- Absorción de la luz para generar pares electrón-hueco. 2.- Separación de las cargas en la unión para generar corriente conectada en paralelo con un diodo como se muestra en la Figura 16.

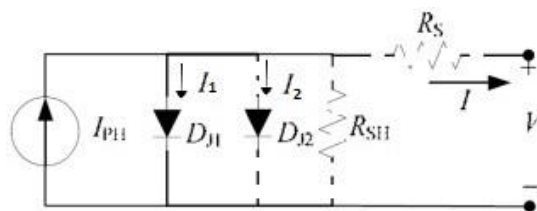


Figura 16 Modelo eléctrico simplificado de una celda fotovoltaica.

La línea sólida representa un circuito ideal, y las líneas punteadas representan parámetros eléctricos asociados a perturbaciones en la celda. Del análisis del circuito de la Figura 16 y considerando la línea sólida tenemos:

$$I_{PH} = I_1 + I \quad 1.1$$

Despejando la corriente tenemos:

$$I = I_{PH} - I_1 \quad 1.2$$

De tal manera que las características de corriente- voltaje (I-V) para una celda solar se describen mediante la ecuación de Schockley:

$$I = I_{PH} - I_1(e^{qv/K_B T} - 1) \quad 1.3$$

En donde:

K_B es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, q la carga del electrón (1.6×10^{-19} C), V el voltaje de las terminales de la celda, e I corriente de saturación del diodo.

La corriente foto-generada se relaciona fuertemente con el flujo incidente de fotones sobre la celda, y su dependencia sobre la longitud de onda de la luz incidente.

Un diodo en oscuridad se comporta como un diodo ideal:

$$I = -I_1(e^{qv/K_B T} - 1) \quad 1.4$$

La calidad de funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos se asocia a tres parámetros fundamentales: V_{oc} (voltaje en circuito abierto), I_{sc} (corriente en corto circuito) y FF (factor de llenado).

En el caso ideal la corriente de corto circuito I_{sc} es igual a la corriente foto-generada I_{PH} y el voltaje de circuito abierto V_{oc} está dado como:

$$V_{oc} = \frac{KT}{q} \ln [1 + I_{PH}/I] \quad 1.5$$

Por otra parte la potencia producida por la celda es:

$$P = VI \quad 1.6$$

Y la máxima potencia que se genera es:

$$P_{max} = I_{max} V_{max} \quad 1.7$$

De tal manera que se pueden definir el factor de llenado FF como:

$$FF = (I_{max} V_{max}) / (I_{sc} V_{oc}) = P_{max} / (I_{sc} V_{oc}) \quad 1.8$$

En la figura 17 podemos observar la curva I-V en iluminación, en la cual se observa que el factor de llenado se delimita por el área comprendida por las líneas punteadas de I_{max} y V_{max} [1 40].

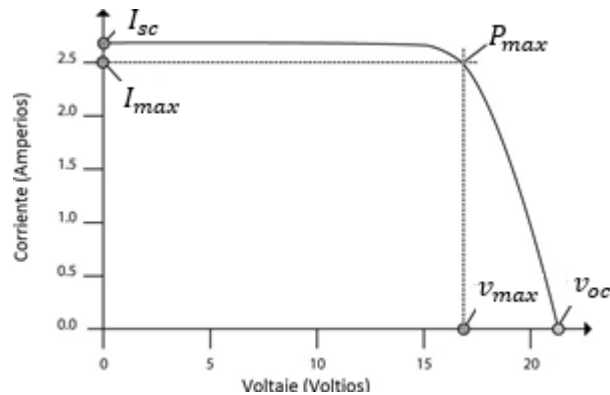


Figura 17 Curva I-V en iluminación.

1.12 Respuesta espectral

La respuesta espectral en las celdas solares es la razón de la densidad de corriente generada por la potencia radiativa incidente de cada longitud de onda, sus unidades son (A/W) y está dada por la siguiente ecuación:

$$SR(\lambda) = \frac{J_{sc}(\lambda)}{I(\lambda)} \quad 1.9$$

Por lo que:

$$I(\lambda) = \frac{P_{inc}}{A_S} \quad 1.10$$

En donde P_{inc} es la potencia incidente y A_S es el área superficial en la que incide la onda, por lo que se representa como la intensidad de luz sobre unidad de área (W/m²) y $J_{sc}(\lambda)$ es la densidad de corriente en corto circuito (A/m²).

La eficiencia cuántica (**QE**) es la relación entre el número de cargas colectadas por el número de fotones incidentes. Si todos los fotones de una longitud de onda se absorben en la celda solar, y cada uno genera 1 par de electrón-hueco, entonces la eficiencia cuántica para la radiación de esa longitud de onda sería del 100 por ciento, observe la Figura 18 [41 42].

$$QE(\lambda) = \frac{SR(\lambda)}{qA_S} * 100 \quad 1.11$$

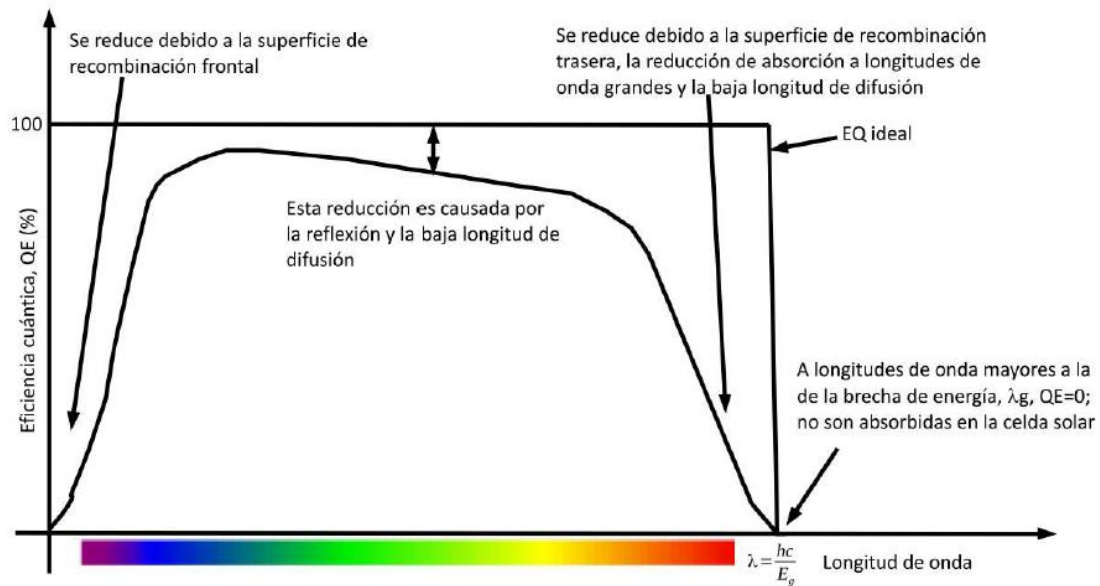


Figura 18 Gráfica de eficiencia cuántica.

REF [<http://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/quantum-efficiency>].

1.13 Estructura propuesta de la Heterounión Cu/SnS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag

La estructura pn que se propone estudiar en este trabajo de investigación es una heterounión formada a partir de un sustrato de cobre que al mismo tiempo se aprovecha como contacto eléctrico, una película p-SnS como capa absorbidora o capa activa y una película n-ZnO que actúa como ventana óptica. Posteriormente como contacto transparente una película de ZnO:Al. En la estructura se incluye una película de CdS que actúa como buffer para mejorar la interfaz de la unión p-n. En la Figura 19 se observa el diagrama de bandas de cada uno de los materiales para la estructura propuesta.

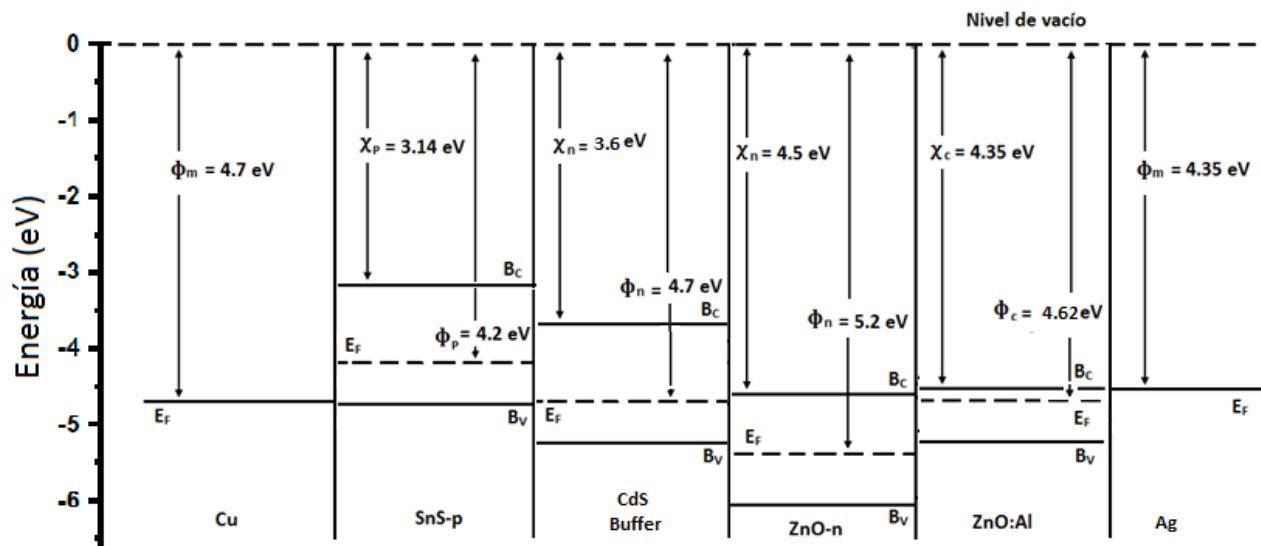


Figura 19 Diagrama de energía de bandas aislado para la estructura propuesta.

En base al diagrama de bandas se tiene un contacto óhmico entre el semiconductor tipo p (SnS) y el contacto (Cu) debido a que $\phi_m > \phi_p$ ($4.7 \text{ eV} > 4.2 \text{ eV}$), por lo cual es factible obtener la celda solar con la estructura propuesta [43 44 28 45 46 47].

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo se dará una explicación de las técnicas de caracterización que fueron empleadas para el análisis de las películas que conforman la celda solar propuesta; tales como: Difracción de Rayos-X (DRX) (para determinar las propiedades estructurales de los materiales); espectroscopia Raman (para el análisis de los modos vibracionales espectroscopia UV-VIS (para el análisis óptico de los materiales); microscopia electrónica de barrido (SEM) (para las propiedades morfológicas), espectroscopía de energía dispersiva de Rayos-X (EDS) (para el análisis composicional) y perfilometría (para obtener los espesores). Por otro lado, para llevar a cabo la caracterización de la celda solar se emplearon mediciones de corriente-voltaje en iluminación y oscuridad.

2.1 Difracción de Rayos-X (DRX)

La difracción de Rayos-X (DRX o XRD) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, en forma de polvos o películas delgadas. La difracción de Rayos-X proporciona información de la orientación de los planos cristalográficos.

Los Rayos-X fueron descubiertos por el físico alemán Röntgen en 1895 y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. En 1912 se descubrió la difracción de Rayos-X en cristales por von Laue y este descubrimiento proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia. Puesto que cada material cristalino presenta un patrón de difracción único, el método de difracción de Rayos-X es una técnica eficaz para identificar materiales cristalinos o en dado caso al no presentar difracción son considerados amorfos.

Cuando un haz de Rayos-X atraviesa un cristal, tiene lugar cierta dispersión del haz como resultado de su interacción con los electrones de los átomos o iones del cristal. Esta dispersión al ser analizada puede dar a conocer los diferentes planos de átomos o iones que se forman como resultado del carácter repetitivo de la estructura del cristal; en donde cada plano de átomos dispersa una pequeña parte del haz de Rayos-X [48].

Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal, se define como celda unitaria. La posición de un átomo dentro de la celda unitaria se describe normalmente usando coordenadas fraccionarias. La distancia entre planos cristalinos es un parámetro característico para cada material, que permite ser identificado a partir de su patrón de difracción de rayos X utilizando la ley de Bragg [49] Figura 20.

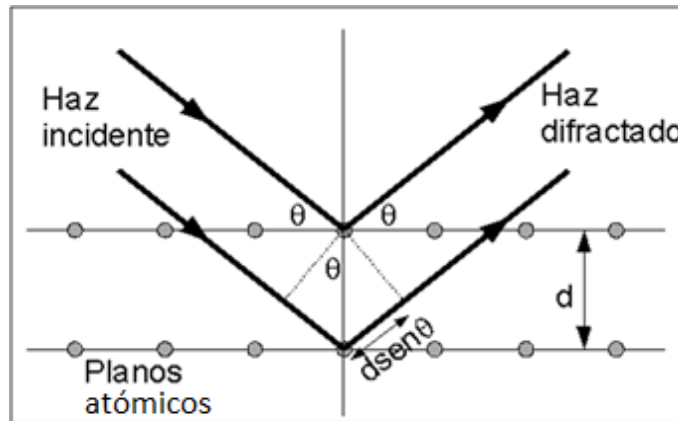


Figura 20 Difracción de Rayos-X.

W.L. Bragg visualizó la difracción de rayos X en término de reflexiones provenientes de planos de un cristal. La condición para que se produzca una interferencia constructiva del haz de rayos X como función de la distancia interplanar está dada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad 2.1$$

Donde:

n es el orden de la difracción (1,2,3..., n).

λ es la longitud de onda.

d_{hkl} es la distancia interplanar.

θ es el ángulo incidente.

En la Figura 21 se muestra el difractómetro Bruker modelo D8 utilizado para medir las películas depositadas, equipado con un tubo de rayos X de Cu ($K_{\alpha} = 1.54059\text{\AA}$), este equipo opera con 40 kV y 40 mA, cuenta con un goniómetro en configuración horizontal θ - 2θ , el detector de centelleo es de tipo puntual. Para el control del sistema de difracción se utiliza una computadora con sistema operativo Windows con el software requerido para el control del equipo [50]. Los archivos que proporciona la medición tienen extensión .raw y .txt los cuales pueden ser analizados en originPro o un software más completo como X'Pert High Score Plus en el cual se puede obtener las fichas cristalográficas del material a analizar.

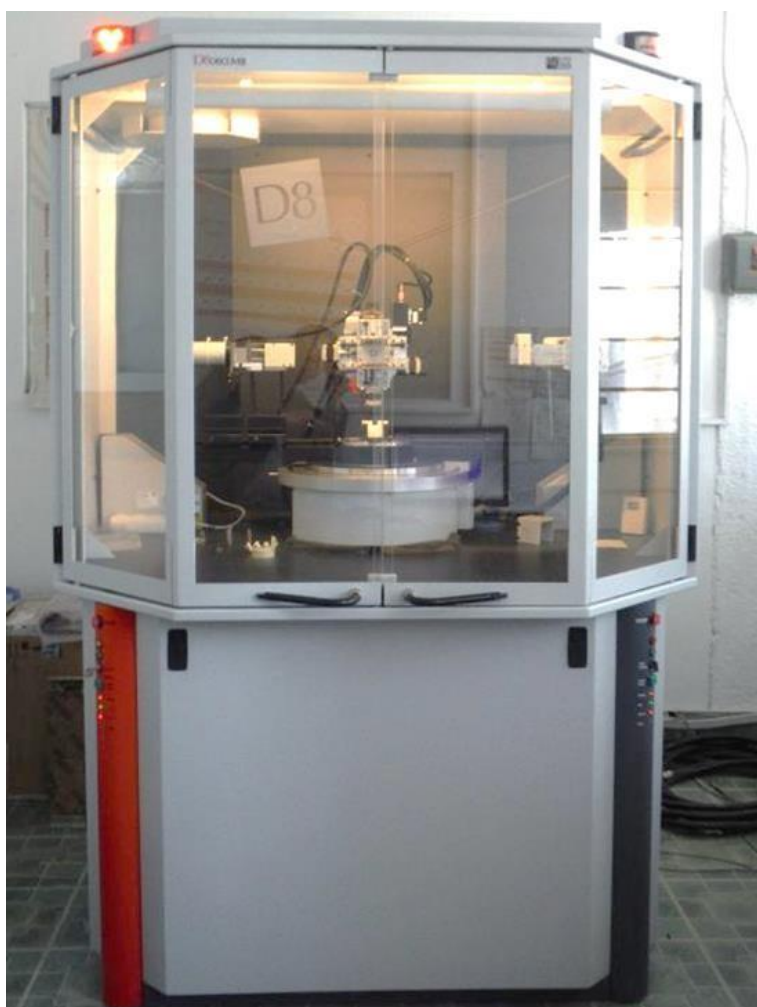


Figura 21 Difractómetro Bruker modelo D8 Discover.

2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica de caracterización para el análisis de la morfología de una superficie. Esta técnica de microanálisis detecta las señales emitidas después de que un haz de electrones finamente enfocado interacciona con la superficie de una muestra. En este proceso se producen varios tipos de señales desde la superficie, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones de Rayos-X característicos y otros fotones de diversas energías. En los instrumentos para microscopía electrónica de barrido los electrones retrodispersados y secundarios se detectan y se utilizan para construir imágenes.

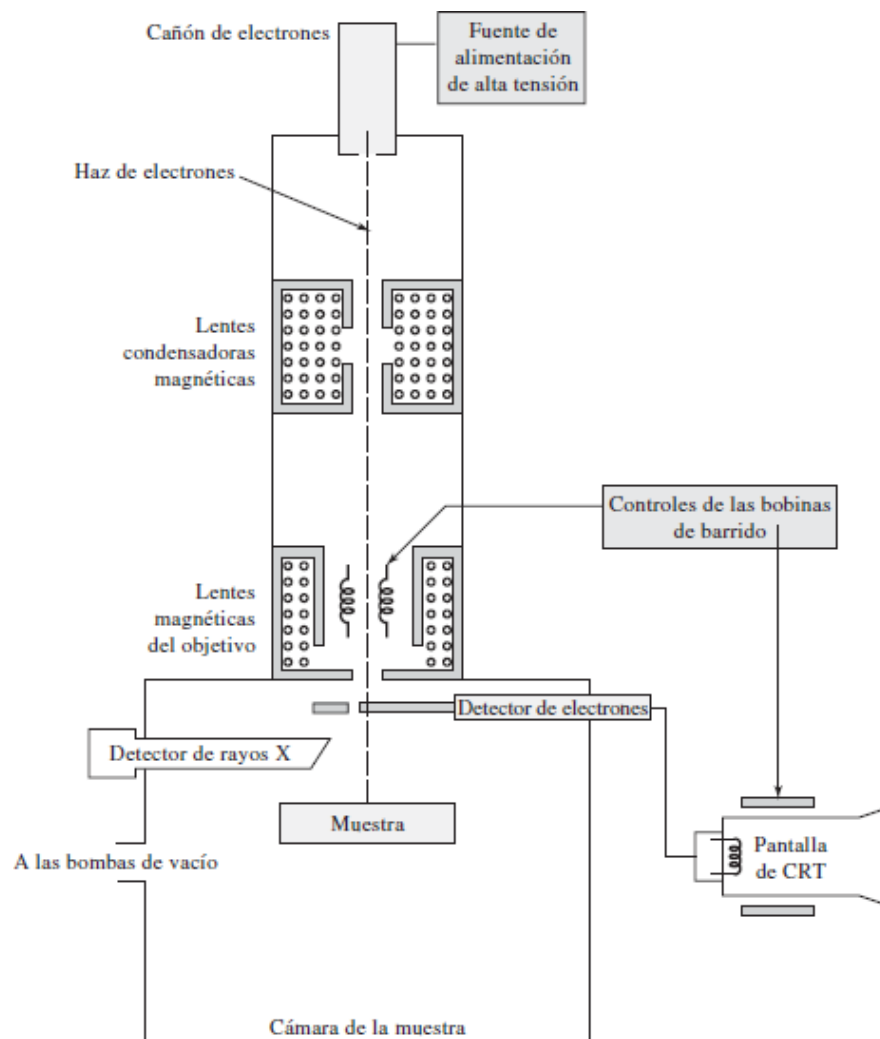


Figura 22 Esquema de un equipo SEM.

El barrido en el microscopio electrónico se efectúa mediante los dos pares de bobinas electromagnéticas ubicadas dentro de la lente del objetivo un par desvía el haz en la dirección x de la muestra, y el otro par lo desvía en la dirección y. El barrido se controla aplicando una señal eléctrica a un par de las bobinas de barrido. La imagen de la muestra se obtiene mediante un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con la pantalla del CRT (tubo de rayos catódicos). En la Figura 23 se puede observar un esquema de un microscopio electrónico de barrido, equipado con sistemas de detención de electrones y rayos-X.

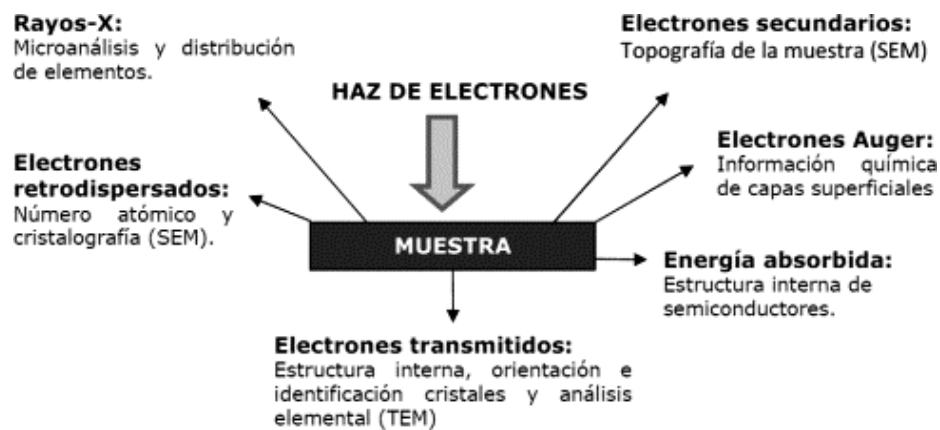


Figura 23 Diagrama de algunas de las señales que se generan con un microscopio electrónico de barrido.

La versatilidad de la microscopía electrónica de barrido en el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con la muestra. En la Figura 23 se puede observar un diagrama de algunas señales que pueden resultar en la medición. Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden clasificar en dos categorías: interacciones elásticas, que afectan las trayectorias de los electrones en el haz sin que se alteren de manera significativa sus energías, e interacciones inelásticas, que resultan de la transferencia total o parcial de la energía de los electrones al sólido. La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de alta resolución y proporciona una imagen más real de la superficie de la muestra con una energía menor a 50 eV. Por otro lado la señal de electrones retro-dispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV; por lo que es posible obtener una imagen con menos resolución, pero con mayor contraste de la morfología de la superficie [51].

En la Figura 24 se observa el microscopio de barrido de electrones (SEM) utilizado para la caracterización de las películas, un microscopio de emisión por campo, que permite ver detalles estructurales en el rango de nanómetros. El equipo cuenta también con un detector de energía dispersiva de rayos-X marca Oxford Instruments, modelo X-Max acoplado a la columna del microscopio.



Figura 24 SEM modelo JSM-7800F JEOL.

2.3 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X

La espectroscopía de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización que identifica cualitativa y cuantitativamente los elementos químicos que se encuentran presente en las muestras (a excepción de H y He), mediante los rayos-X emitidos como resultado de la interacción de los electrones del haz primario con los átomos de la muestra.

Los rayos X se producen como resultado de la ionización de un átomo por radiación de alta energía en la que se elimina un electrón de una capa interna. Para devolver el átomo ionizado a su estado fundamental, un electrón de una capa externa de mayor energía llena la capa interna vacante y, en el proceso, libera una cantidad de energía igual a la diferencia entre los niveles participantes. Este exceso de energía, que es único para cada transición atómica, será emitido por el átomo como un fotón de rayos-X o se absorberá y se emitirá como un electrón Auger. En la Figura 25 se mostró el esquema de la generación de rayos-X en un sistema EDS [⁵²].

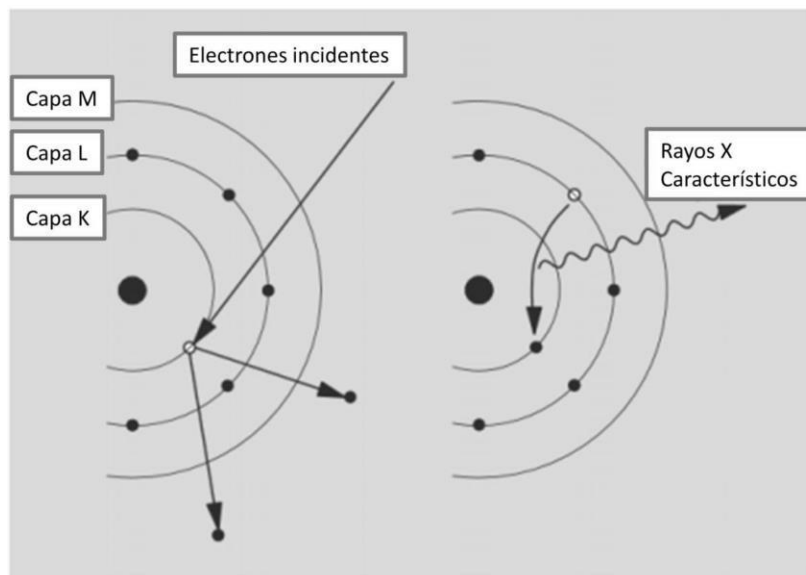


Figura 25 Esquema de la generación de rayos X en la espectroscopia de energía dispersiva.

El equipo que se utilizó para hacer las mediciones de EDS es el que se muestra en la Figura 24 ya que el microscopio de barrido de electrones con el que se realizó la caracterización de morfología permite realizar el análisis elemental por EDS.

2.4 Espectroscopía Raman

Raman es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia. Se basa en la dispersión inelástica de la luz monocromática. La dispersión Raman es resultado del mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se asocia con la absorción infrarroja. Por tanto la diferencia de la longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo medio.

En 1928, el físico hindú Chandrasekhara Venkata Raman descubrió que la longitud de onda visible de una pequeña fracción de radiación dispersada por ciertas moléculas difiere de la del haz incidente, además descubrió que los desplazamientos de longitud dependen de la estructura química de las moléculas causantes de la dispersión. En 1931 C.V. Raman fue galardonado con el premio Nobel de Física por este descubrimiento y por el estudio de este fenómeno.

El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes. La radiación difundida elásticamente tiene la misma frecuencia que el haz de excitación y se denomina dispersión Rayleigh.

En la Figura 26 se muestra el diagrama de niveles de energía para la dispersión Raman y Rayleigh. La flecha gruesa de la izquierda representa el cambio de energía de la molécula cuando interacciona con un fotón procedente de la fuente. El aumento de energía es igual a la energía del fotón $h\nu_{ex}$. La segunda flecha más fina, muestra el tipo de cambio que ocurriría si la molécula alcanzada por el fotón estuviera en el primer nivel vibracional. Las flechas centrales representan los cambios que originan la dispersión Rayleigh. Por último, los cambios de energía que producen la emisión Stokes y la anti-stokes se representan a la derecha [^{42 53}].

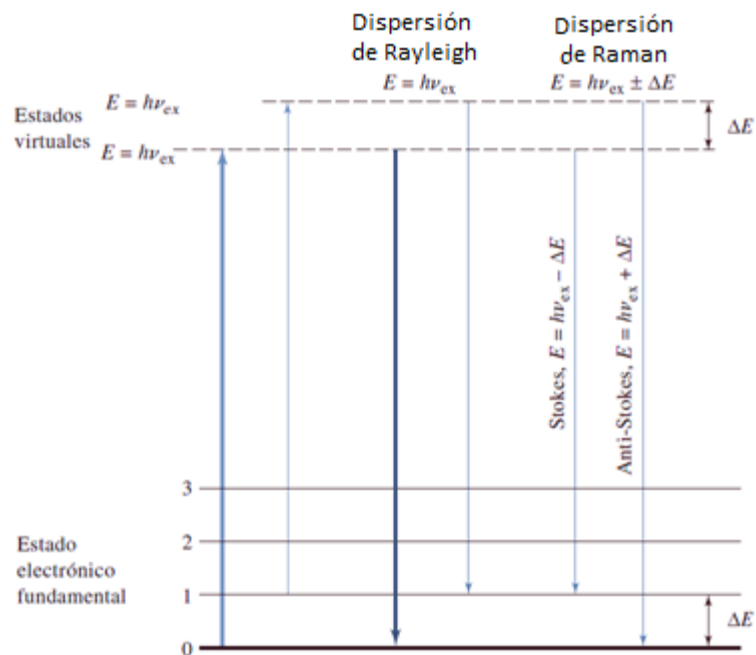


Figura 26 Dispersión de Raman y de Rayleigh.

En la Figura 27 se muestra el equipo Micro-Raman marca Horiba-Jobin Won, Modelo LabRam-HR que se utilizó para caracterizar las películas; el cual cuenta con una fuente laser de He- Ne con longitud de onda de 632.8 nm y una potencia de 150 mW.



Figura 27 Equipo Raman modelo Horiba LabRam HR.

2.5 Espectrometría UV-Visible

La espectrometría UV-Visible es una caracterización óptica en la región de radiación ultravioleta – visible. En general esta técnica trata de identificar la respuesta de un material respecto a la incidencia de radiación electromagnética, por ello no es destructiva ni invasiva. La espectroscopía de absorción basada en la radiación ultravioleta y visible es una de las herramientas más útiles con las que cuenta el científico para el análisis cuantitativo.

La energía que llega a la materia puede ser reflejada, transmitida o bien absorbida para transformarse en otro tipo de energía como calor, o energía eléctrica.

2.5.1 Absorbancia

La absorción es un proceso en el cual la radiación electromagnética es captada por algún material. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslucido, una parte de esta luz es absorbida por el cuerpo, por lo que, a mayor cantidad de luz absorbida, mayor será la absorbancia del cuerpo. La absorbancia a una determinada longitud de onda λ , se define como:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad 2.2$$

Donde P_0 y P se refieren a la potencia de radiación incidente y transmitida respectivamente. Como se ve, la absorbancia y la transmitancia son dos aspectos del mismo fenómeno. Por lo que la absorbancia también puede ser expresada como:

$$A = -\log_{10}(T) \quad 2.3$$

2.5.2 Transmitancia

La transmitancia óptica se refiere a la cantidad de luz que atraviesa un cuerpo, en una determinada longitud de onda. Cuando un haz de luz incide sobre un cuerpo traslúcido, una parte de esa luz es absorbida por el mismo, y otra fracción de ese haz de luz atravesará el cuerpo. Por lo que la transmitancia usando las ecuaciones 2.2 y 2.3 se define como:

$$T = \frac{P_0}{P} \quad 2.4$$

2.5.3 Reflectancia

La Reflectancia mide la cantidad de luz reflejada en una superficie, es un análisis cuantitativo que es expresado en porcentaje. La Reflectancia de la radiación es de cuatro tipos: Reflectancia especular, reflectancia difusa, reflectancia interna y reflectancia atenuada total. Hay reflexión especular cuando el medio reflectante es una superficie uniformemente pulida, en este caso, el ángulo de reflexión es idéntico al ángulo de incidencia de la radiación. La reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con una superficie no uniforme. En este tipo de muestras se produce una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay múltiples superficies planas y se encuentran orientadas en forma aleatoria, la radiación se refleja en todas direcciones [42 54].

2.5.4 Modelo de Kubelka Munk

La función de Kubelka Munk es una técnica cuantitativa para la medición de reflectancia difusa. Existen varios modelos que se han desarrollado para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos. La espectroscopia basada en la reflectancia difusa es una técnica en la que se hace incidir una longitud de onda a la muestra, donde se absorbe y se refleja la energía de manera distinta a la incidente; estos cambios de energía son convertidos en un equipo de cómputo, utilizando el modelo de Kubelka Munk que se describe en la siguiente ecuación [55]:

$$(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad 2.5$$

Donde:

R_{∞} : es la reflectancia difusa.

k : es el coeficiente de absorción.

s : es el coeficiente de dispersión.

2.5.5 Tauc Plot

El método de Tauc Plot es utilizado para determinar el band gap y el tipo de transición del material, utilizando la función de Kubelka Munk (ecuación 2.5). La ecuación para determinar el band gap se describe como:

$$F(R_{\infty})(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad 2.6$$

Donde:

$F(R_{\infty})$: es la función de Kubelka Munk.

h : es la constante de Plank.

ν : es la frecuencia de la luz.

A : es una constante de proporcionalidad.

E_g : es la energía de gap.

n : indica la transición, para lo cual $n = 1/2, 2, 3/2$ y 3 (directa permitida, indirecta permitida, directa prohibida e indirecta prohibida respectivamente), Figura 28.

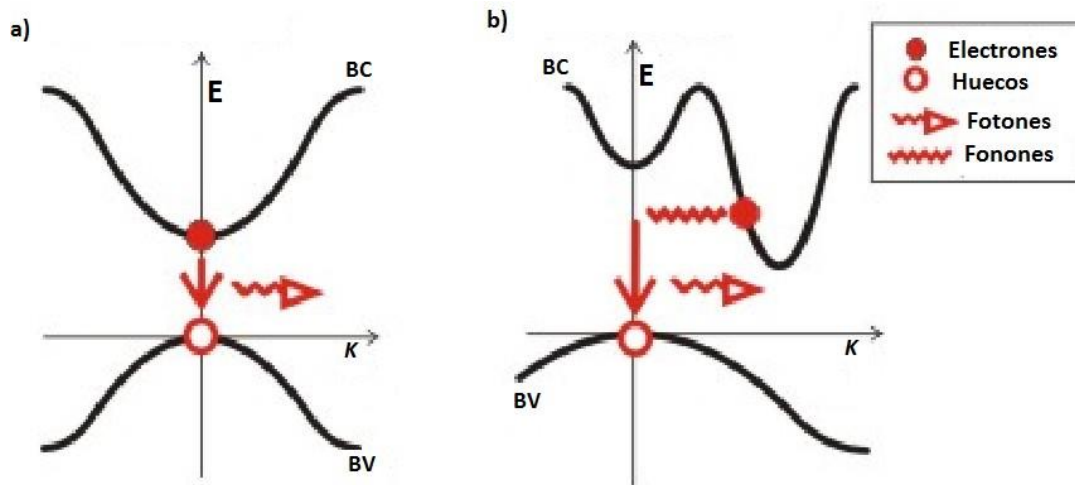


Figura 28 a) Band gap directo, b) Band gap indirecto.

El equipo que se utilizó para realizar las mediciones de reflectancia difusa fue un espectrómetro Cary Agilent 5000 UV-vis-NIR como se muestra en la Figura 29. El rango de medición espectral fue de 250 a 2500 nm.



Figura 29 Espectrómetro UV-Vis modelo Agilent Cary 5000.

2.6 Perfilometría

Esta técnica de análisis de superficies sirve para medir la rugosidad y el espesor de una película. La medición de las películas se llevó a cabo mediante el Perfilómetro Dektak 150 con una aguja de $12\mu\text{m}$. Este equipo es un instrumento avanzado para medir el espesor de películas delgadas, pues permite medir espesores de películas por debajo de $100\text{ \AA}$ y con dimensiones de hasta 5×4 pulgadas. En la Figura 30 se puede observar el equipo que se empleó para las mediciones.



Figura 30 Perfilómetro Bruker Dektak 150, Veeco.

2.7 Caracterización eléctrica: Hall-Van der Pauw

La caracterización eléctrica por efecto Hall nos ofrece información de las propiedades eléctricas (movilidad, resistividad, concentración de portadores y tipo de conductividad) de cada una de las capas que conforman una celda solar con el objetivo de analizar cómo optimizar cada capa para un mejor rendimiento en el dispositivo. Esta caracterización consiste en un método no destructivo de cuatro puntas, para determinar la movilidad de los portadores se mide el voltaje Hall (V_H) utilizando un campo magnético perpendicular a la muestra y una corriente a través de ésta. La combinación del flujo de corriente (I) y el campo magnético (B) causa una corriente transversal por lo que se mide una caída de potencial V_H a lo largo de la muestra [56]. En la Figura 31 se puede observar el equipo MMR technologies, Inc y Hall Vander Pauw Controllerm H-50 utilizado para la medición.



Figura 31 Equipo para la caracterización Hall-Van der Pauw.

2.8 Caracterización de corriente – voltaje (Curvas I-V)

Para la caracterización eléctrica de una celda solar es necesario la medición de la curva de corriente–voltaje (I-V). El equipo que se utilizó para realizar esta caracterización cuenta con una fuente de leds que ofrece una intensidad de iluminación de 20.2 W/m^2 que es muy baja con respecto a la radiación solar (1000 W/m^2). Para realizar la medición se aplicó un barrido de voltajes de -0.25 a 1 V con pasos de 0.01 V . Al aplicar el voltaje sobre la muestra el equipo arroja datos de la corriente medida, por lo que con estos valores se obtiene la curva corriente voltaje (curva I-V). En la Figura 32 se observa el equipo para caracterización corriente–voltaje.

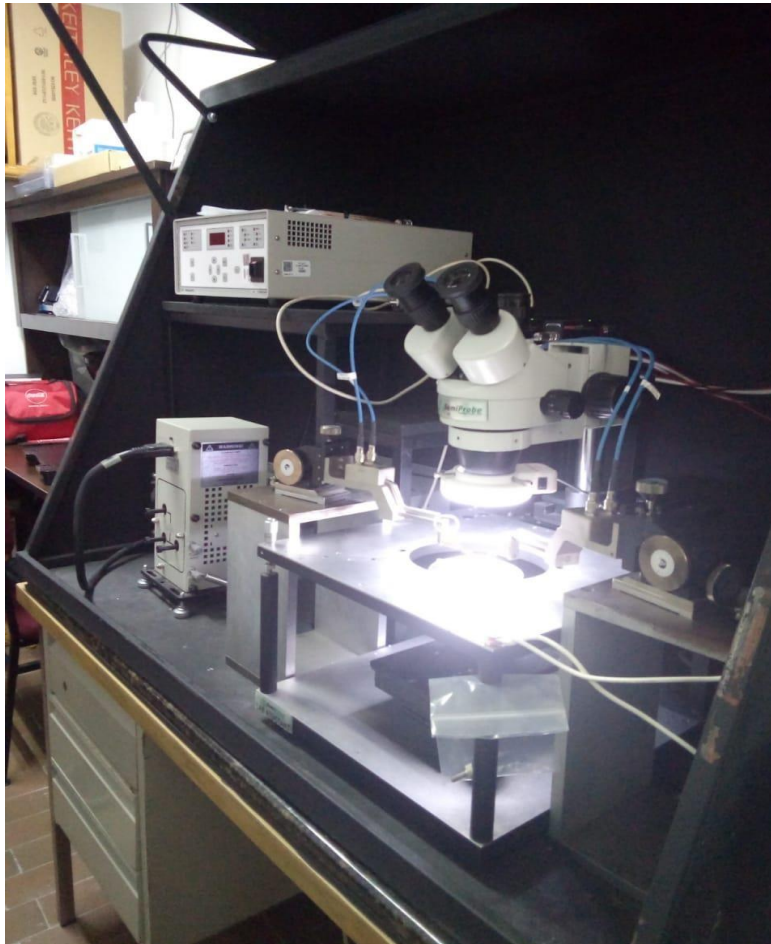


Figura 32 Equipo para la caracterización corriente – voltaje.

CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el desarrollo experimental para el depósito de cada una de las capas que conforman la celda solar propuesta (Cu/SnS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag). Para el caso de las capas de SnS y CdS se utilizó la técnica de CBD, mientras que para las de ZnO y ZnO:Al se empleó el método de sputtering. Por último los contactos se colocan manualmente con pintura de plata y se someten a tratamiento térmico a una temperatura de 200°C por 10 min para lograr un mejor depósito. En la Figura 33 se puede observar el esquema general de cada paso para la realización de las celdas y éstos serán explicados específicamente en los apartados de este capítulo.

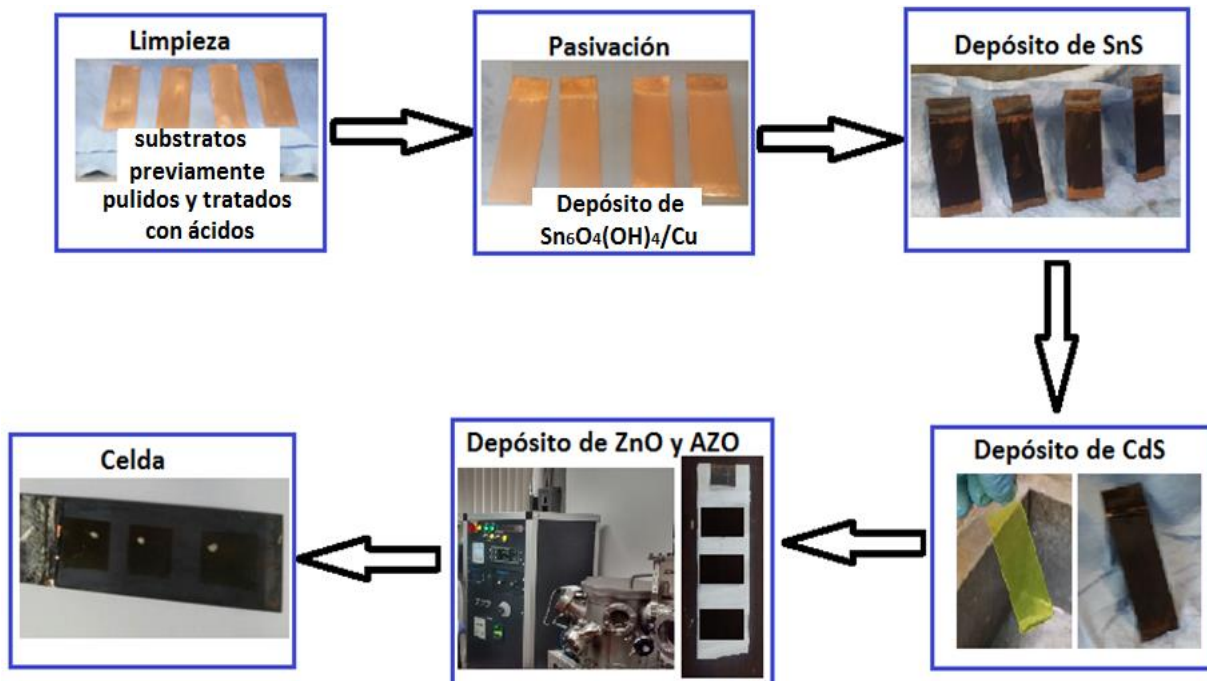


Figura 33 Esquema general de depósitos para la obtención de la celda.

3.1 Depósito de películas de SnS sobre sustratos de cobre

3.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para el depósito de películas delgadas de SnS son los que a continuación se describen: cloruro de estaño dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (MEYER 98.0-103.0%), como fuente de estaño; trietanolamina (TEA) $((\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N})$ (J.T. Baker 99.88%), como complejante; tioacetamida (TA) $(\text{CH}_3\text{CSNH}_2)$ (SIGMA-ALDRICH $\geq 99.0\%$), como fuente de azufre e hidróxido de amonio (NH_4OH) (J.T. Baker 28.0-30.0%), como modulador de pH.

3.1.1.1 Cloruro de estaño dihidratado

Para la obtención de las películas de SnS es necesario utilizar una fuente que aporte los iones estaño (Sn^{+2}), para lo cual se utiliza como reactivo el cloruro de estaño dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La masa molecular del reactivo es de 225.6 g/mol, con una densidad de 2.71 g/cm³ y punto de fusión de 38°C, este reactivo es comúnmente utilizado no sólo para la obtención de SnS, sino también para otros compuestos tales como SnO_2 , SnS_2 , Sn_2S_3 , CTS, CZTS, SnSe, entre otros [57 58 59 60 61 62]. En la Figura 34 se puede observar la estructura molecular desarrollada del compuesto de cloruro de estaño dihidratado. Para obtener las películas de SnS sobre cobre se utilizó 1 gr de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a 1M disuelto en 5 ml de acetona, lo que correspondería a una solución ~.

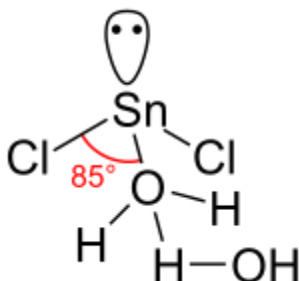


Figura 34 Estructura molecular desarrollada del $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.1.1.2 Trietanolamina

La importancia de este reactivo para la obtención del SnS es que se utiliza como agente complejante para los iones metálicos, es decir, compleja los iones de estaño (Sn^{+2}) para evitar su precipitación y que posteriormente se puedan unir con los iones de azufre (S^{-2}). La Trietanolamina (TEA) es un compuesto químico con fórmula $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, masa molecular de 149.19 g/mol y una densidad de 1.124 g/ml a temperatura ambiente. Este reactivo es ampliamente utilizado para lograr una buena adherencia y que el depósito sea más uniforme [63]. En la Figura 35 se puede observar la estructura molecular desarrollada del compuesto TEA. Para obtener las películas de SnS sobre substratos de cobre se utilizó Trietanolamina al 50%.

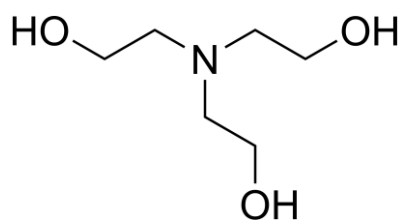


Figura 35 Estructura molecular desarrollada de la TEA.

3.1.1.3 Tioacetamida

Para la obtención de las películas de SnS es necesario utilizar una fuente que aporte los iones azufre (S^{-2}), para lo cual se utiliza como reactivo la Tioacetamida (TA). La TA es un reactivo químico con fórmula $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$, masa molar de 75.13 g/mol, densidad de 1.37 g/cm³ a 20°C y solubilidad de 163 g/l a temperatura ambiente [64]. En la Figura 36 se muestra la estructura molecular desarrollada de la TA. Para la obtención de las películas de SnS sobre substratos de cobre se utilizó Tioacetamida al 1 M.

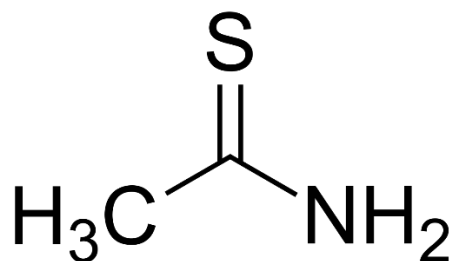


Figura 36 Estructura molecular desarrollada del TA.

3.1.1.4 Hidróxido de amonio

El hidróxido de amonio toma un papel muy importante en este proyecto de investigación debido a que con este reactivo se puede modular el pH en nuestra solución y de esta forma se liberan de manera controlada los iones azufre, esto ocurre debido a que para concentraciones bajas de OH^- (pH bajos), la concentración de iones calcógenos es menor, por lo tanto al aumentar el valor de pH, se produce una mayor complejación de los iones metálicos y aumenta la concentración de iones calcógeno [65 66 67]. El hidróxido de amonio es una base fuerte, su fórmula química es NH_4OH , se obtiene a partir de amoníaco (NH_3), tiene un peso molecular de 35.046 g/mol y es soluble en agua. La variación de hidróxido de amonio en este trabajo es de vital importancia debido a que tiene una alta influencia en el cambio de propiedades estructurales, morfológicas y ópticas. En la Figura 37 se puede observar la estructura molecular del NH_4OH . Para la obtención de las películas de SnS sobre substratos de cobre se ocupó hidróxido de amonio al 4 M y el pH fue variado de 8.44 a 11.26.

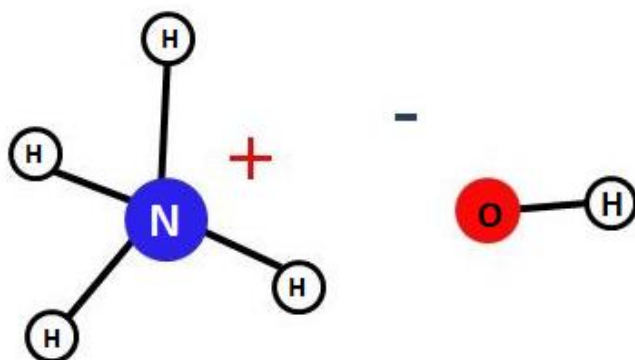


Figura 37 Estructura molecular del NH_4OH .

3.1.2 Limpieza del sustrato de cobre

El cobre es un material que suele oxidarse con facilidad por lo que se requiere de una limpieza especial y un depósito de óxido de estaño para pasivar la superficie y lograr el depósito de SnS. Los sustratos de cobre usados se obtuvieron de una lámina comercial de cobre electrolítico (C-1100), el cual tiene una excelente conductividad eléctrica y térmica, es maleable y resistente a la corrosión. La lámina de cobre fue cortada para obtener sustratos cuyas dimensiones fueron 75x25x0.5 mm que corresponden a las de un sustrato de vidrio comercial.

Los sustratos de cobre se lavaron con extran (detergente neutro, líquido, alcalino y libre de cloro) y agua desionizada. En la Figura 38 se puede observar los sustratos antes de la limpieza, pulido y pasivación de la superficie.

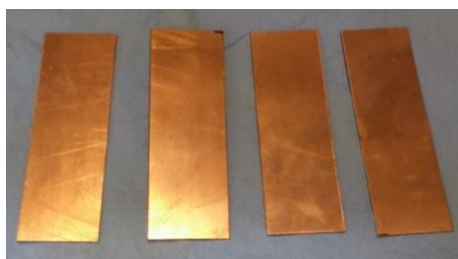


Figura 38 Sustratos de cobre antes de la limpieza.

Después de lavar los sustratos con agua desionizada y extran se someten a una limpieza con ácidos; **(1)** primero con ácido sulfúrico al 25% por 10 min para decapar la superficie, después se enjuagan con agua desionizada, **(2)** enseguida se sumergen en ácido nítrico al 40% por 10 min para abrillantar y eliminar impurezas del cobre. El contacto del cobre con el ácido nítrico convierte la solución en color azul verdoso ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) y se desprende un vapor de color café rojizo (gas NO_2), también aumenta la temperatura de la solución (por lo que es una reacción exotérmica). **(3)** Posteriormente se enjuagan con agua desionizada y

se colocan en acetona por 10 minutos, **(4)** por último se pulen con una lija de grano extra fino (No. 2000) para dejar la superficie tipo espejo y facilitar que se obtenga un mejor depósito. En la Figura 39 se puede observar el proceso para la limpieza de los substratos de cobre.

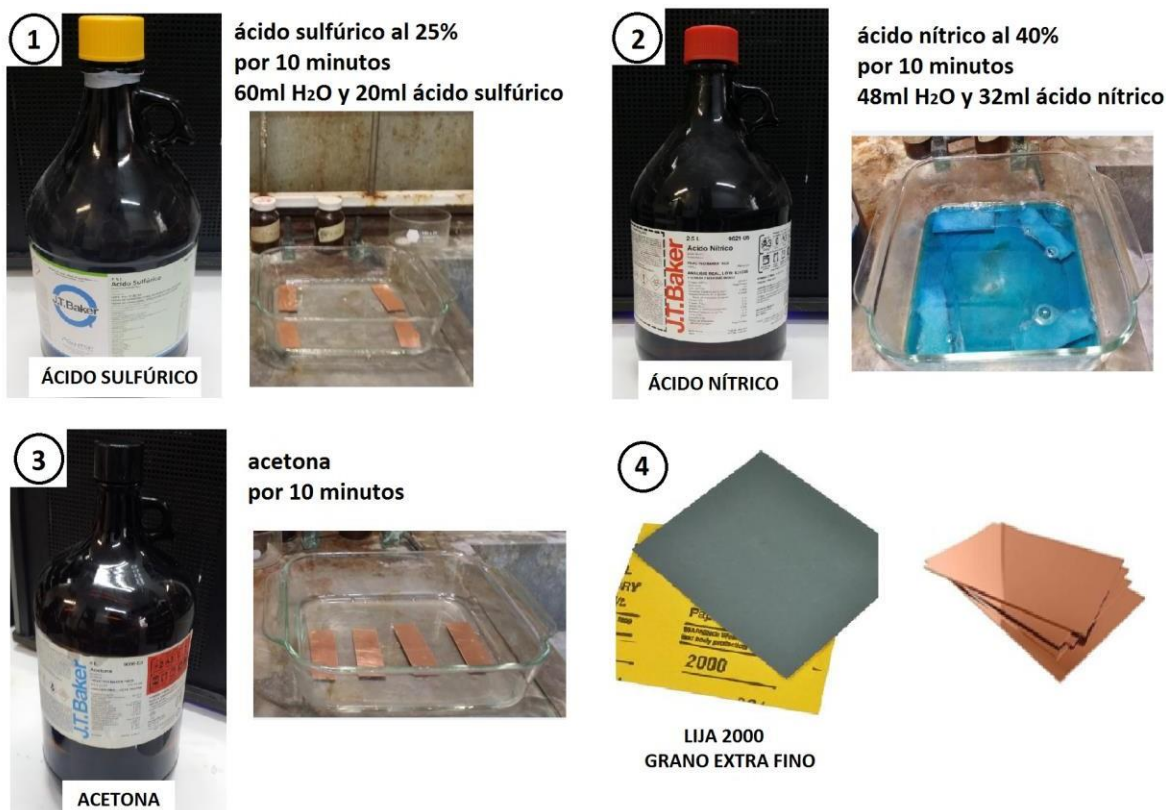


Figura 39 secuencia para la limpieza y pulido para los substratos de cobre.

3.1.3 Equipo de baño químico

El equipo que se utilizó para la obtención de las películas de sulfuro de estaño se muestra en la Figura 40, marca PolyScience, modelo SD20R-30-A11B, con control de temperatura y un enfriador de agua que garantiza una temperatura constante durante el proceso de depósito. El rango de temperatura en el cual se puede trabajar va de -30 °C hasta 170 °C, tiene una capacidad en volumen de 15 litros, y se pueden realizar hasta 9 experimentos con las mismas características al mismo tiempo.



Figura 40 Equipo de baño químico utilizado para el depósito de películas de SnS.

3.1.4 Depósito de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ por el método de baño químico

Previo al depósito de SnS sobre los substratos de cobre y una vez concluida la limpieza y el pulido de los substratos, se hace un depósito de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ con el propósito de pasivar la superficie, siguiendo los siguientes pasos: **(1)** se pesan 1.5 g de cloruro de estaño dihidratado y **(2)** se disuelven en acetona, **(3)** se agrega 12 ml de trietanolamina al 50% para complejar los iones de estaño, **(4)** posteriormente se agrega 83 ml de agua para obtener un volumen total de 100 ml y **(5)** se coloca en el equipo de baño químico a 70 °C durante una hora. **(6)** Al sacar el vaso de precipitado del equipo se puede observar que la solución tiende a precipitar, en el paso **(7)** se observan los depósitos de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ sobre cobre (se

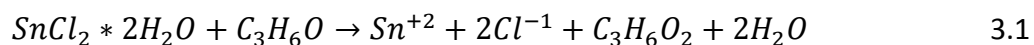
puede percibir un depósito de color blanco sobre el cobre). En la Figura 41 se puede observar el proceso de depósito de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ sobre cobre.



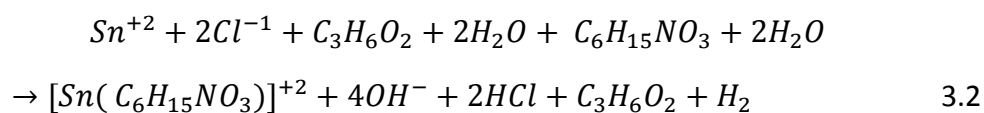
Figura 41 Secuencia para el depósito de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ sobre sustratos de cobre.

El depósito de películas de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ sobre sustratos de cobre mediante la técnica de baño químico se llevó a cabo de la siguiente manera:

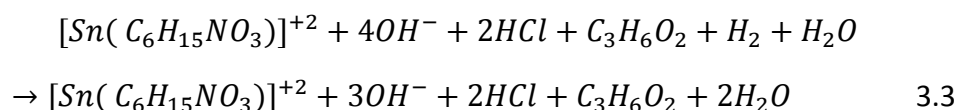
Cloruro de estaño di-hidratado en acetona.



Se agrega trietanolamina (TEA 12ml), en agua al 50%; esta solución tiene la función de complejante (compleja a los iones Sn):



Se agrega agua:



3.1.5 Depósito de SnS por el método de baño químico

El depósito de películas de SnS sobre sustratos de cobre se llevó a cabo mediante la técnica de baño químico (CBD) siguiendo los siguientes pasos: **(1)** Se pesa 1 g de cloruro de estaño di-hidratado y **(2)** se disuelve en 5 ml de acetona, **(3)** se agregan 12 ml trietanolamina para complejar los iones de estaño, **(4)** se agregan 70 ml de H₂O desionizada, **(5)** posteriormente se agrega la fuente de azufre (8 ml de tioacetamida) y **(6)** se ajusta el pH con hidróxido de amonio, todos los reactivos se mezclan en solución acuosa. Para ajustar el pH se cambia la cantidad de ml de hidróxido de amonio y a su vez se modifica la cantidad de agua para completar los 100 ml del volumen total. En la Figura 42 se puede observar el proceso de depósito.

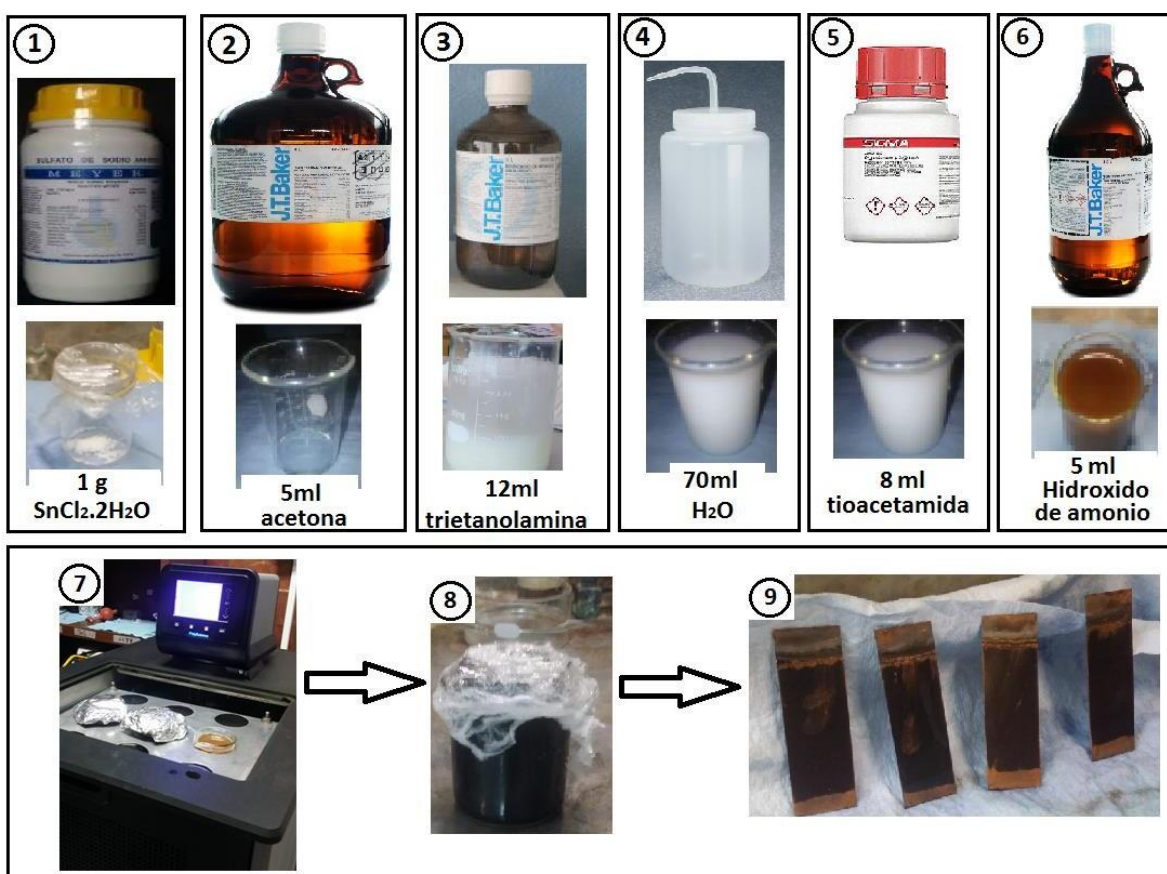


Figura 42 Secuencia para el depósito de SnS por la técnica de CBD.

3.1.6 Síntesis del mecanismo de depósito de las películas de SnS por el método de CBD

Las principales etapas durante el proceso de depósito por baño químico son: la nucleación y el crecimiento, por lo que los mecanismos de depósito sobre la superficie del sustrato son de ion por ion (producidas por reacciones secuenciales iónicas). Este mecanismo de manera general para las películas de SnS se puede describir como:



Si el producto iónico $[Sn^{2+}][S^{2-}]$ excede el producto de solubilidad ($K_{ps} = 1 \times 10^{-26}$) [68] del SnS, se formará una fase sólida que precipita, por lo que el precursor del calcogenuro puede ser controlado por parámetros tales como: temperatura, pH o concentración, de tal manera que la velocidad de crecimiento de SnS también puede ser controlada.

Si se tiene un buen control de los parámetros de crecimiento, se garantiza la formación de la película de SnS sobre el sustrato y se reduce el fenómeno de precipitación en la solución. La presencia de una superficie introduce un grado de homogeneidad que facilita a la nucleación, por esta razón los depósitos que se llevan a cabo a través de este proceso tienden a ocurrir principalmente sobre el sustrato u otras superficies, es por ello que en ocasiones el sustrato puede ser considerado como un catalizador para la reacción. Las fuerzas de atracción más importantes que ocurren en la adhesión del depósito a un sustrato son las fuerzas de Van der Waals que ocurren entre los iones en la solución y asegurarán la adherencia de éstos sobre el sustrato. Una vez que se han formado partículas estables durante el proceso de nucleación se facilita el crecimiento de la película. En la Figura 43 se puede observar el comportamiento del proceso de depósito ion por ion [68].

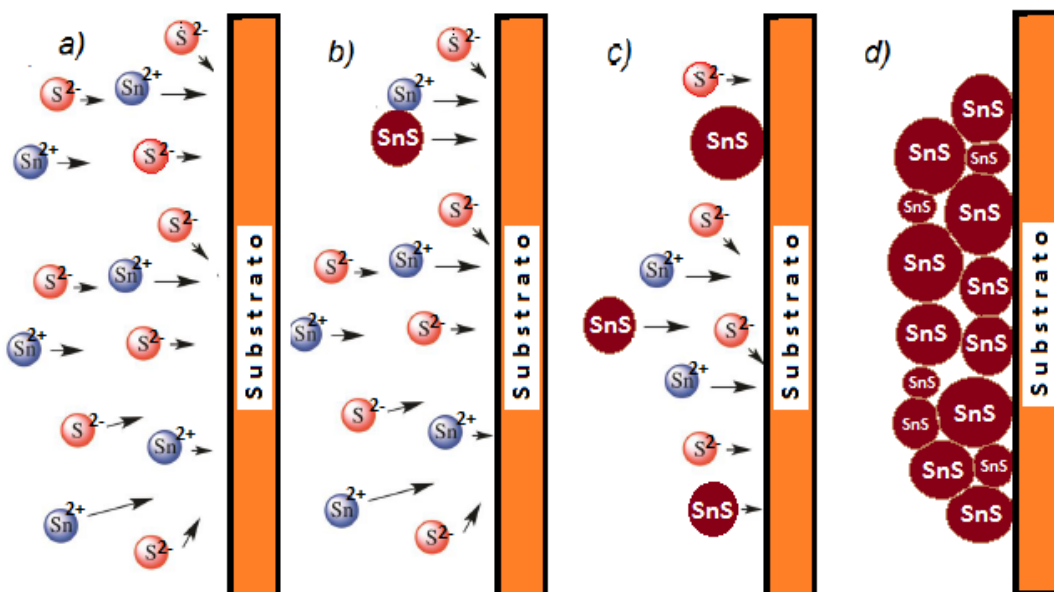
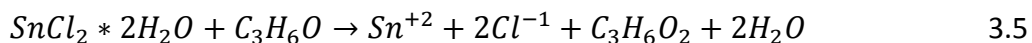


Figura 43 Etapas de depósito. a) Difusión de los iones de Sn^{2+} y S^{2-} hacia el sustrato. b) Nucleación de los iones formando SnS . c) Crecimiento de los núcleos de SnS debido a la absorción de los iones de Sn^{2+} y S^{2-} y nucleación de nuevos núcleos cristalinos. d) Crecimiento continuo y depósito de cristales de SnS .

El depósito de películas de SnS sobre sustratos de cobre mediante la técnica de baño químico se llevó a cabo de la siguiente manera:

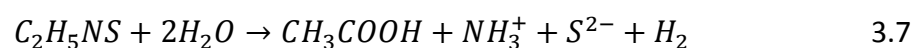
Cloruro de estaño di-hidratado en acetona.



Trietanolamina (TEA 12ml), en agua al 50%; esta solución tiene la función de complejante (compleja a los iones Sn):



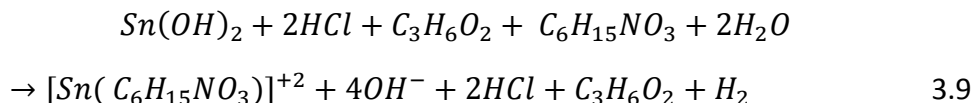
Tioacetamida (TA 8ml) que actúa como precursor de azufre, disuelto en agua a una concentración de 1M



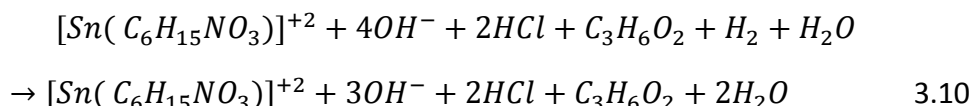
Para regular el pH de la solución se utiliza amonio disuelto en agua a una concentración de 4M:



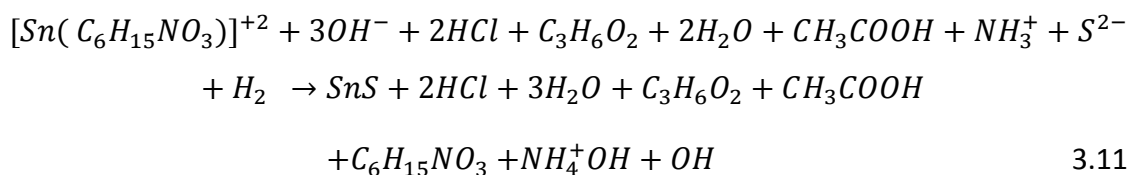
Una vez que se disuelve el cloruro de estaño di-hidratado en acetona (ecuación 3.2) se agrega la Trietanolamina (ecuación 3.3):



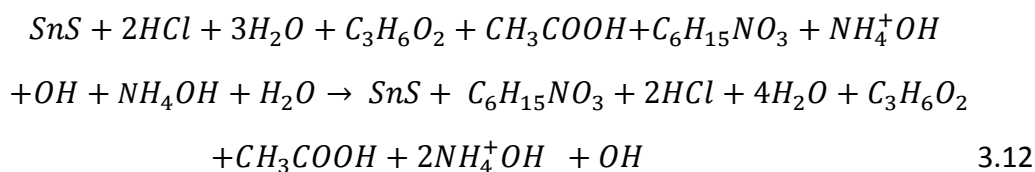
Se agrega agua:



En seguida se agrega TA (la fuente de azufre, ecuación 3.4):



Finalmente se agrega el hidróxido de amonio (Ecuación 3.5):



3.1.7 Experimentos de SnS sobre sustratos de cobre realizados

Se realizaron varios depósitos de SnS sobre cobre cambiando la temperatura (25, 35 y 70°C), el tiempo de depósito (1 a 24 h) y la concentración de precursores (molaridad de los precursores y variación de pH), y se observó que la variación del pH tiene un papel fundamental para el cambio de fase y obtención del material [69]. Tomando en cuenta estos

resultados se fijaron el tiempo y la temperatura de depósito (3 h y 70 °C, por ser las más óptimas para la obtención del material) y se realizó un barrido de pHs como se muestra en la siguiente tabla 1:

pH	Material obtenido
8.44	$\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$
9.25	$\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$
9.52	$\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$
10.04	$\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$
10.62	SnS
11.26	Sn_2S_3

Tabla 1 Variación del pH y material obtenido.

3.2 Depósito de películas de CdS sobre las películas de SnS

3.2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para el depósito de películas delgadas de CdS sobre las películas de SnS son los que a continuación se describen: nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (MEYER $\geq 98.5\%$) como fuente de Cd, citrato de sodio di-hidratado ($\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (MEYER), amonio acuoso (NH_4OH) (J.T. Baker 28.0-30.0%) y tiourea (NH_2CSNH_2) (J.T. Baker $\geq 99\%$) como fuente de azufre.

3.2.1.1 Nitrato de cadmio tetrahidratado

Para la obtención de las películas de CdS es necesario utilizar una fuente que aporte los iones cadmio (Cd^{+2}), para lo cual se utiliza como reactivo el nitrato de cadmio tetrahidratado ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). La masa molecular del reactivo es de 308.47 g/mol, su densidad es de 2.45 g/ml a temperatura ambiente, su punto de fusión es de 60°C y es comúnmente utilizado para obtener CdS [70 71]. En la Figura 44 se puede observar la estructura molecular desarrollada del reactivo. Para el depósito de las películas de CdS sobre SnS mediante la técnica de baño químico se emplearon 25 ml a 0.1 M.

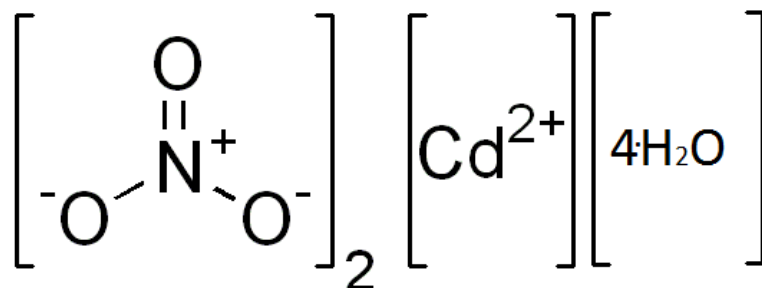


Figura 44 Estructura molecular desarrollada del $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

3.2.1.2 Citrato de sodio

La importancia de este reactivo para la obtención del CdS es que se utiliza como agente complejante para los iones metálicos, es decir, compleja los iones de estaño (Cd^{+2}) para evitar su precipitación y que posteriormente se unan con los iones de azufre (S^{-2}). El citrato de sodio es un compuesto químico con fórmula $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, masa molecular de 258.06 g/mol, densidad de 1.7 g/cm³ y un punto de fusión de 300°C. El citrato de sodio es uno de los agentes más comunes utilizados en la síntesis de metales y semiconductores [72]. En la Figura 45 se puede observar la estructura molecular desarrollada del citrato de sodio. Para obtener las películas de CdS sobre SnS se ocuparon 15 ml a 1M.

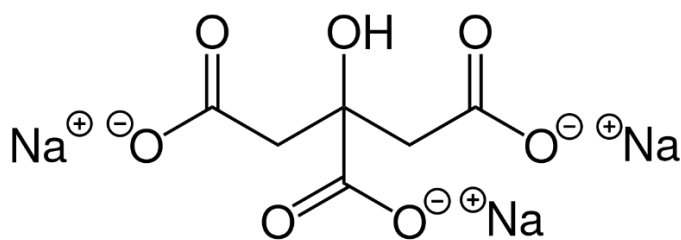


Figura 45 Estructura molecular desarrollada del citrato de sodio.

3.2.1.3 Tiourea

Para la obtención de las películas de CdS es necesario utilizar una fuente que aporte los iones azufre (S^{-2}), razón por la cual se emplea como reactivo la tiourea (TU). La Tiourea es un reactivo químico cuya fórmula es $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, su masa molar es de 76.12 g/mol con densidad de 1.4 g/cm³ y punto de fusión de 182°C. En la Figura 46 que muestra la estructura molecular desarrollada de la TU. Para la obtención de las películas de CdS sobre SnS se ocupó 5ml de

Tiourea a 1 M.

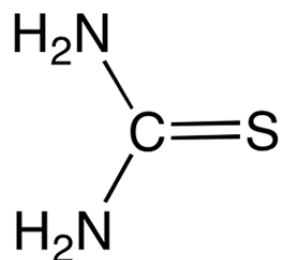


Figura 46 Estructura molecular desarrollada de la TU.

3.2.2 Depósito de CdS por el método de baño químico

El depósito de películas de CdS sobre las películas de SnS se llevó a cabo mediante la técnica de baño químico (CBD) siguiendo los siguientes pasos: **(1)** a 25 ml de nitrato de cadmio tetrahidratado (0.1M), **(2)** se añade 15 ml de citrato de sodio (1M), **(3)** en seguida se agregan 2 ml de hidróxido de amonio puro (al 28.9%), **(4)** posteriormente se agregan 5 ml de tiourea (1M), **(5)** finalmente se agrega 53 ml de agua para completar los 100 ml del volumen total. En la Figura 47 se puede observar el proceso de depósito.

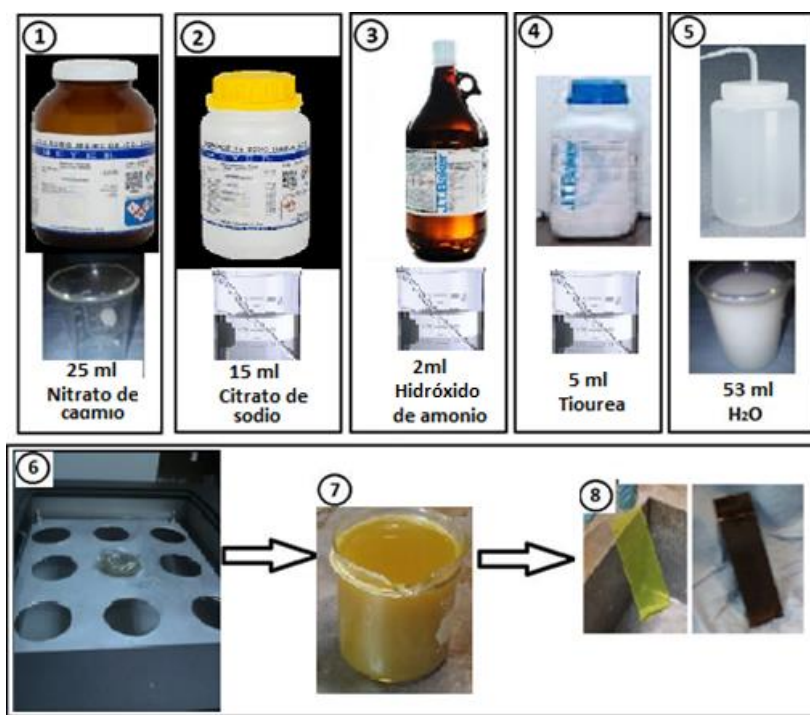


Figura 47 Proceso para el depósito de CdS por la técnica de CBD.

3.2.3 Síntesis del mecanismo de depósito de las películas de CdS por el método de CBD

Al igual que el SnS el mecanismo de depósito para las películas de CdS es de ion por ion (producidas por reacciones secuenciales iónicas). Este mecanismo para las películas de CdS se puede describir como:



Por lo que si el producto iónico $[Cd^{2+}][S^{2-}]$ excede el producto de solubilidad ($K_{ps} = 8 \times 10^{-28}$) [68] del CdS, éste formará precipitados. En la Figura 48 se puede observar el comportamiento del proceso de depósito ion por ion.

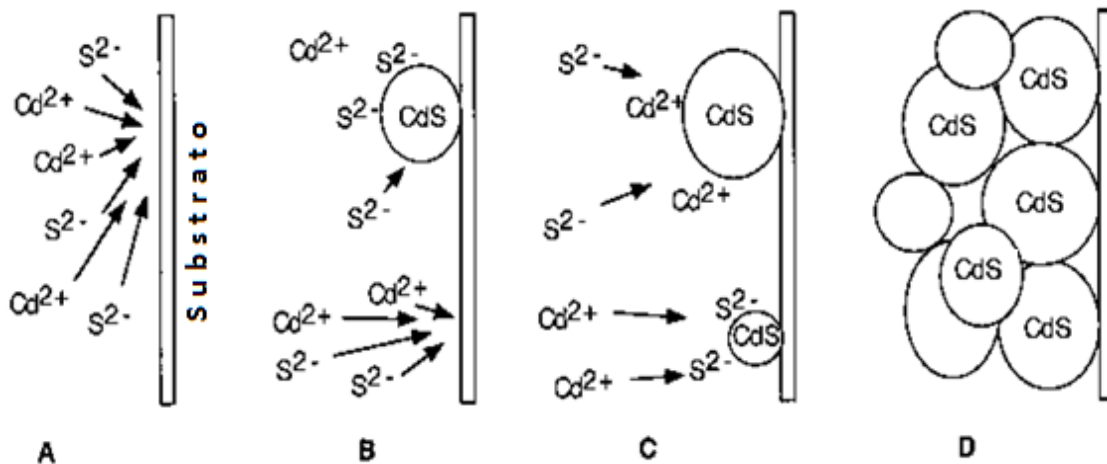


Figura 48 Etapas de depósito. a) Difusión de los iones de Cd^{2+} y S^{2-} sobre el sustrato. b) Nucleación de los iones formando CdS. c) Crecimiento de los núcleos de CdS debido a la absorción de los iones de Cd^{2+} y S^{2-} y nucleación de nuevos núcleos cristalinos. d) Crecimiento continuo y depósito de cristales de CdS.

Nitrato de cadmio tetrahidratado diluido en agua (fuente de cadmio):



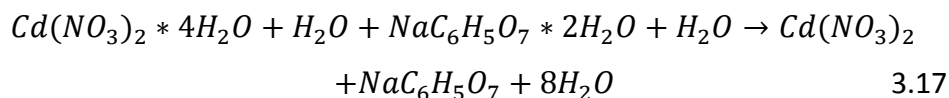
Citrato de sodio dihidratado diluido en agua:



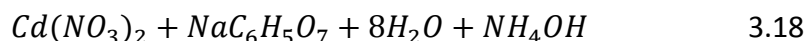
Tiourea diluida en agua (fuente de azufre):



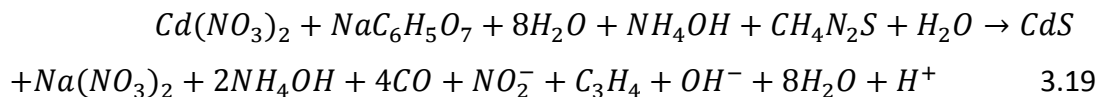
Se disuelve la solución de citrato de sodio dihidratado (ecuación 3.12) en la solución de nitrato de cadmio tetrahidratado (ecuación 3.11):



Se agrega hidróxido de amonio:



Se agrega tiourea (fuente de azufre, ecuación 3.13):



Se agrega agua para completar 100 ml:



3.3 Depósito de películas de ZnO y ZnO:Al

Para el depósito de la capa ventana (ZnO) y el TCO (ZnO:Al) se empleó la técnica de erosión catódica (R.F. sputtering), para lo cual se usó cinta de aislar (teflón) para limitar el área de

depósito en los substratos formando tres cuadrados de aproximadamente 1 cm x 1 cm para tener tres celdas en un substrato, como se muestra en la Figura 49.



Figura 49 Celda en proceso de depósito de ZnO y ZnO:Al.

Parámetros de depósito para las películas de ZnO

Para el depósito de las películas de ZnO sobre la estructura (Cu/SnS/CdS) previamente realizada se ocupan los siguientes parámetros 80 W, 24 mTorr durante 2 h.

Parámetros de depósito para las películas de ZnO:Al

En cuanto al depósito de las películas de ZnO:Al (TCO) sobre la estructura (Cu/SnS/CdS/ZnO) los parámetros de depósito son: 145 W, 12 mTorr durante 3h. En la Figura 50 se puede observar el depósito de las tres celdas después de quitarle el teflón.



Figura 50 Celda con el depósito de ZnO y ZnO:Al.

3.4 Depósito de los contactos de Plata

Como electrodos frontales para la celda solar se utilizó un punto de pintura de plata colocado manualmente. Para poder mejorar la adherencia del contacto se colocó el sustrato en una

plancha a 200 °C durante 10 min. El objetivo de estos contactos es recolectar las cargas fotogeneradas y obtener una mejor respuesta. En la figura 51 se pueden observar las celdas en proceso de depósito de los contactos de plata.



Figura 51 Celda en proceso de depósito de los contactos de plata.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se aborda la presentación y análisis de resultados obtenidos. El objetivo del trabajo es analizar si la estructura propuesta resulta viable como dispositivo fotovoltaico. En primera instancia se analiza la obtención de los materiales así como sus propiedades ópticas y eléctricas. En segunda instancia se analiza la información que nos ofrece el análisis de las curvas de corriente-voltaje de la estructura propuesta.

4.1 Caracterizaciones de películas de SnS sobre sustratos de cobre

4.1.1 Caracterización de difracción de rayos-X (DRX) para SnS

Para corroborar la obtención de películas de SnS sobre los sustratos de cobre se realizó una caracterización estructural mediante la difracción de rayos-X. En la Figura 52 se muestra el patrón DRX para la película de SnS depositada sobre un sustrato de cobre, obtenida a un pH de 10.62. Es posible observar picos en los ángulos 22.01° , 26.01° , 27.47° , 30.47° , 31.53° , 39.04° , 41.68° , 45.49° y 54.25° que corresponden a los planos de difracción (110), (120), (021), (101), (111), (131), (200), (002) y (061), respectivamente. Estos resultados muestran que la película de SnS obtenida a pH=10.62 exhibe una estructura ortorrómbica, de acuerdo con el PDF 00-039-0354. En cuanto a los picos localizados en los ángulos 43.23° y 50.42° corresponden al sustrato de cobre (PDF-01-085-1326), con estructura cristalina cúbica simple.

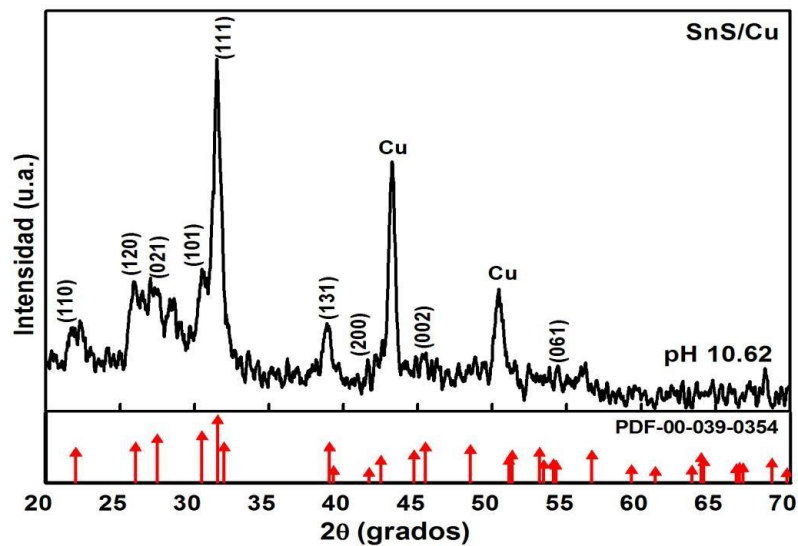


Figura 52 DRX de la película de SnS sobre cobre a pH= 10.62.

En caso de pHs más bajos que 10.62 se logra obtener películas de hidromarchita ($\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$). En la Figura 53 se puede observar el patrón DRX para las películas de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ obtenidas a un pH de 8.44, esta estructura también se obtuvo a pHs de 9.25, 9.52 y 10.04. En el difractograma es posible observar picos en los ángulos 25.06° , 26.87° , 29.77° , 31.87° , 35.68° , 37.11° , 39.54° , 46.96° , 51.39° , 52.86° , 54.31° y 58.93° que corresponden a los planos de difracción (112), (211), (202), (212), (310), (311), (004), (313), (420), (332), (314) y (501), respectivamente. Estos resultados muestran que se obtiene $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ a pHs más bajos, con estructura tetragonal, de acuerdo con el PDF 01-084-5157.

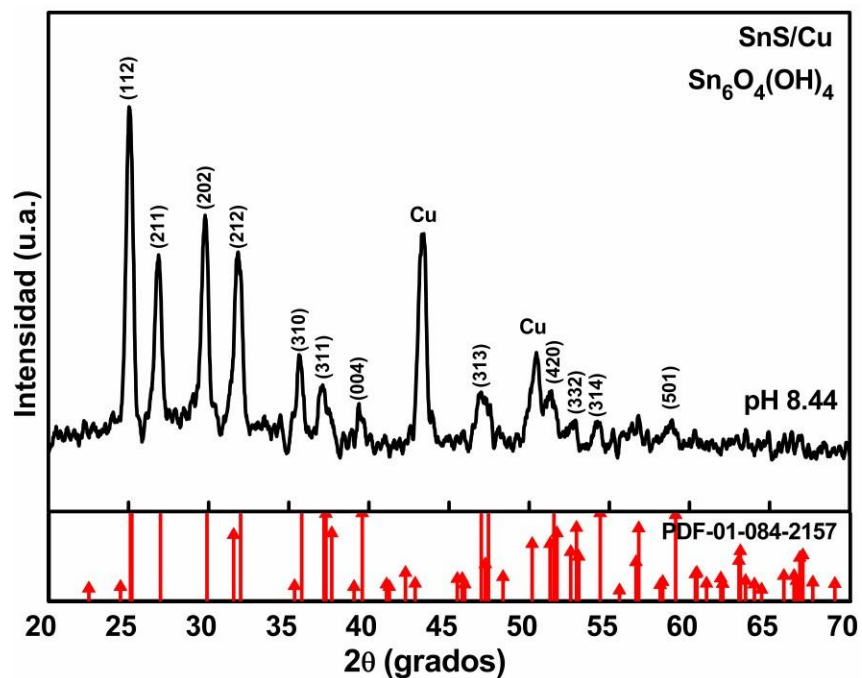


Figura 53 DRX de las película de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ sobre cobre a $\text{pH} = 8.44$.

En caso de pHs más altos que 10.62 se logran obtener películas con una mezcla de fases entre SnS y Sn_2S_3 . La Figura 54 muestra el patrón DRX de la película obtenida a un pH de 11.26, y comparada con el PDF 01-075-2183.

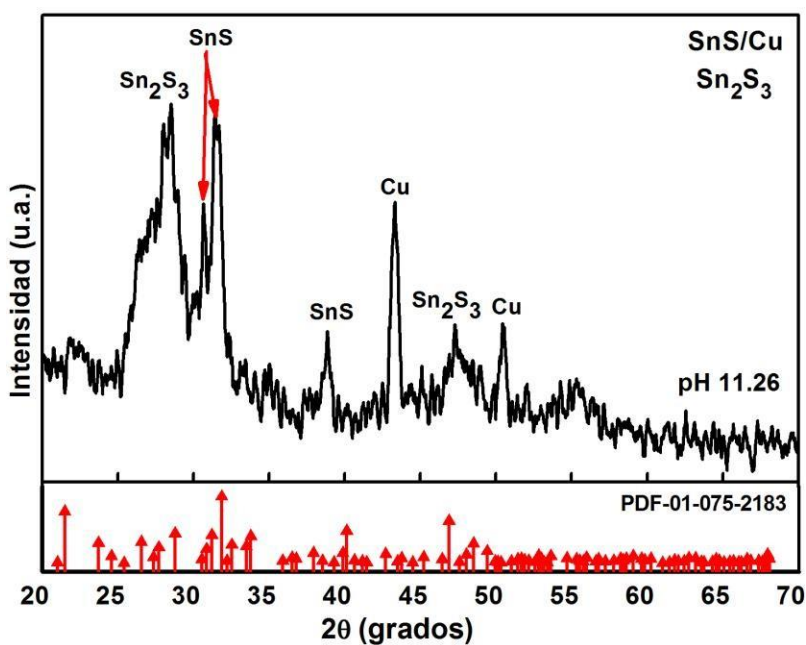


Figura 54 DRX de las películas de Sn_2S_3 sobre cobre.

En la Figura 55 se puede observar el comportamiento estructural para todas las muestras realizadas variando el pH (8.44, 9.25, 9.52, 10.04, 10.62 y 11.26) [69].

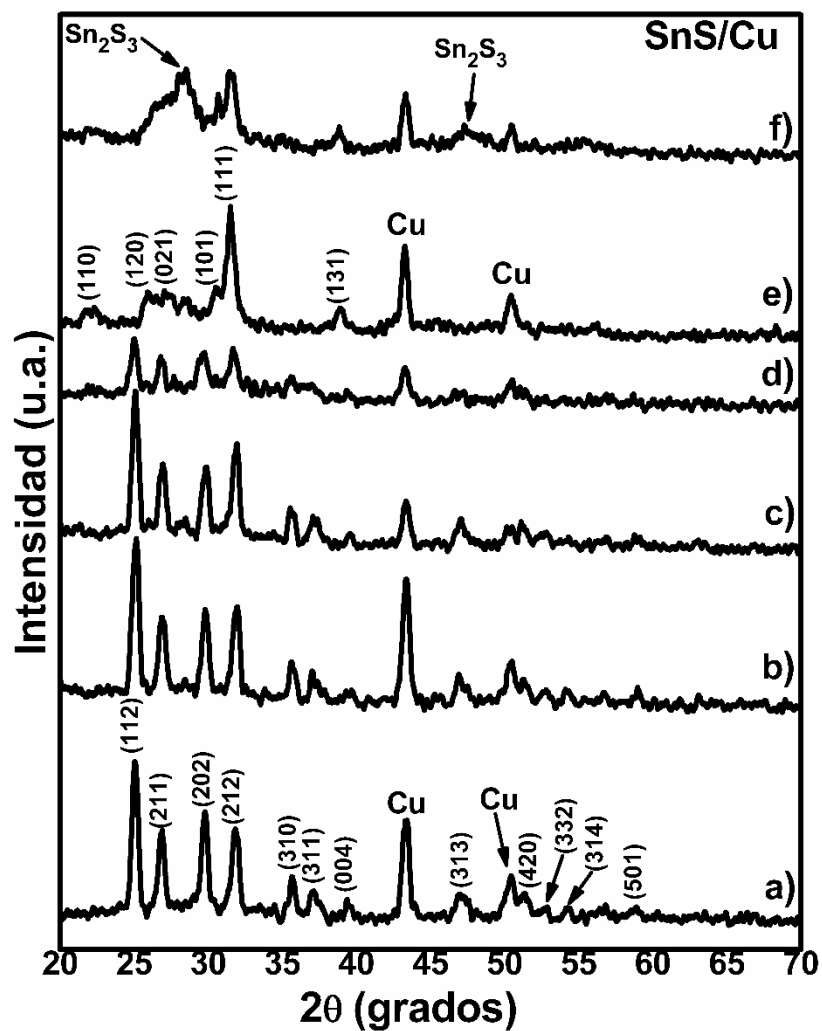


Figura 55 Patrones de difracción de las películas de SnS sobre substratos de cobre a diferentes valores de pH, (a) 8.44, (b) 9.25, (c) 9.52, (d) 10.04, (e) 10.62 y (f) 11.26.

El tamaño del cristal fue calculado de los resultados de DRX usando la ecuación de Debye-Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 4.1$$

Donde K es una constante de proporcionalidad ($K= 0.9$), λ es la longitud de onda de la fuente de rayos X ($\text{Cu } k\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$), β es la altura máxima del ancho medio (FWHM) y θ es en ángulo correspondiente al máximo de intensidad de reflexión (ángulo de Bragg) [73]. En la Tabla 2 se puede observar el tamaño de cristal para diferentes pHs, en donde el tamaño de cristal promedio para las películas depositadas fue de 15.14 nm.

pH	Tamaño del cristal (nm)
8.44	18.52
9.25	17.07
9.52	16.04
10.04	8.79
10.62	15.56
11.26	14.87

Tabla 2 Tamaño de cristal de las películas depositadas.

4.1.2 Caracterización morfológica para películas de SnS sobre sustratos de cobre

La variación en la morfología de películas de SnS depositadas sobre sustratos de cobre es bastante visible conforme el pH aumenta. En la Figura 56 se observan las micrografías para las películas de SnS sobre sustratos de cobre a diferentes pHs.

La evolución de la morfología comienza con una textura granular de forma piramidal a pH= 8.44 (Figura 56 a) y termina con una textura granular fina de formas variadas formando aglomerados de diferentes tamaños a pH= 11.26 (Figura 56 f). La morfología típica del SnS se logra obtener a pH=10.62, en donde se observa granos alargados, comúnmente denominados como arroces “rice-shape” [9]. En el caso de los pHs de 9.25 y 9.52 se observa como la textura piramidal típica de la hidromarchita comienza a mezclarse con algunas hojuelas “flakes” que se deben al incremento del azufre debido al aumento del pH [74 75]. Para el pH=10.04 se tiene una completa transformación donde es posible observar el cambio de hojuelas a arroces.

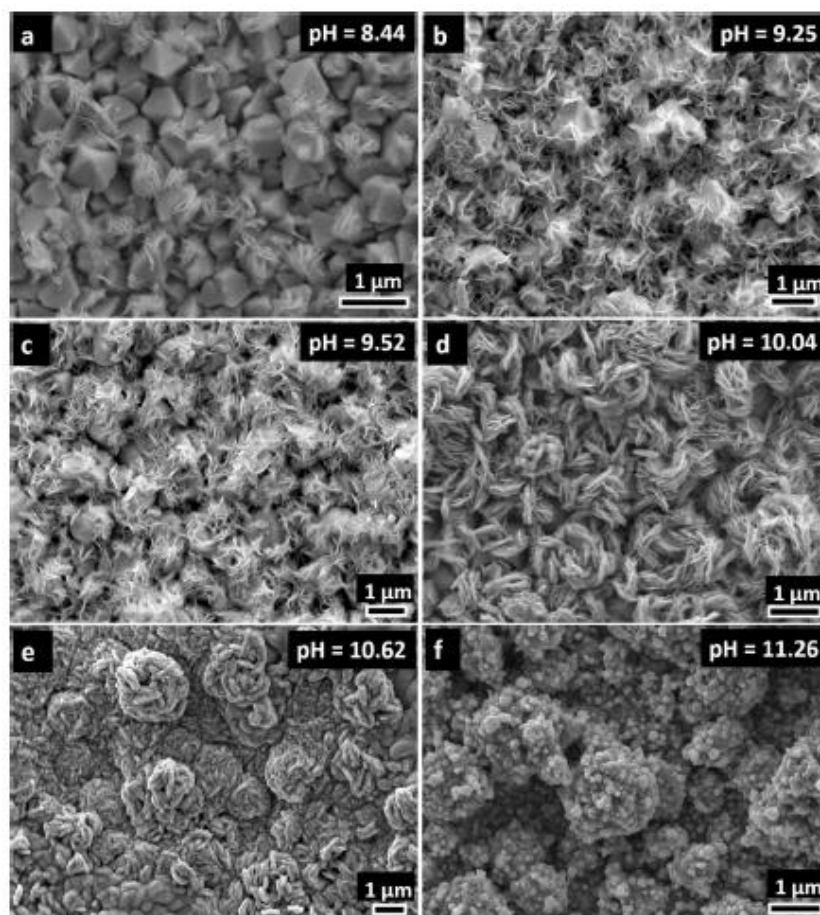


Figura 56 Micrografías SEM de películas de SnS sobre sustratos de cobre a diferentes pHs [69].

4.1.3 Análisis composicional (EDS) para películas de SnS sobre sustratos de cobre

Con el propósito de estudiar la relación atómica entre estaño y azufre (Sn/S) de las muestras de SnS depositadas sobre sustratos de cobre a diferentes pHs, se realizaron mediciones de espectroscopía de energía dispersiva de rayos-X (EDS). En la Figura 57 se observan los espectros EDS para las películas de SnS, en la región 2 a 4.5 eV se muestra la presencia de azufre y estaño. Se puede observar que entre mayor sea el pH, la intensidad de la señal del azufre aumenta. Asimismo, la variación en la intensidad de las señales de cobre muestra claramente que las películas tienen diferentes espesores. La presencia de carbono (C), nitrógeno (N) y oxígeno (O) se debe a los reactivos empleados para el depósito.

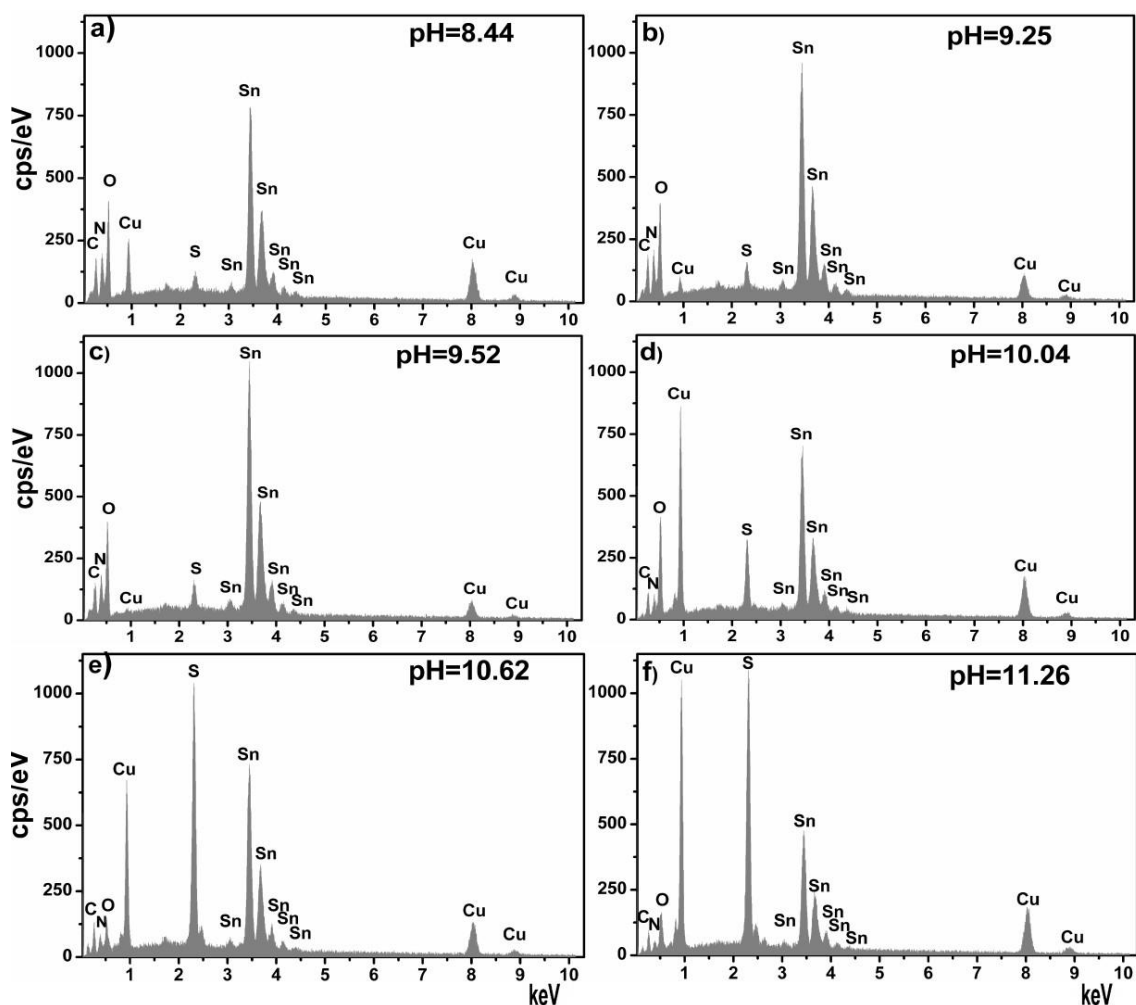


Figura 57 Espectros EDS de películas de SnS sobre sustratos de cobre a diferentes pHs.

En la tabla 3 se observan los porcentajes de cada elemento, así como la razón atómica entre estaño y azufre (Sn/S), para las películas de SnS depositadas sobre sustratos de cobre. Para el SnS obtenido con un pH= 10.62 se puede notar de los porcentajes para estaño (40.39%) y azufre (59.61) que no es estequiométrico y que su razón atómica es (Sn/S)= 0.67. Películas no estequiométricas del SnS también han sido reportadas por otros autores [^{17 76 77 78}].

pH	Sn (at.%)	S (at.%)	Sn/S
8.44	92.14	7.86	11.72
9.25	89.81	10.19	8.81
9.52	89.55	10.45	8.56
10.04	70.48	29.52	2.38
10.62	40.39	59.61	0.67
11.26	34.87	65.13	0.53

Tabla 3 Porcentajes y razón atómica para las películas depositadas a diferentes pHs.

4.1.4 Espectroscopía Raman de películas de SnS sobre sustratos de cobre

En la Figura 58 se muestran los espectros Raman en el rango de 60 a 380 cm^{-1} para las muestras obtenidas a diferentes pHs. Para los pHs de 8.44, 9.25 y 9.52; se pueden observar cuatro señales localizadas en 130, 186, 228 y 264 cm^{-1} , correspondientes a $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ [⁷⁴]. En el caso de pH = 10.04 comienza la transformación de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ a SnS por lo que en pH= 10.62 se pueden observar los modos vibracionales TO y LO que corresponden al SnS localizados en 83, 90, 94, 97, 109, 166, 175, 179, 185, 189, 193, 217, 222 y 257 cm^{-1} [^{79 55 30 80}]. En el caso de pH= 11.26 se muestran modos vibracionales correspondientes Sn_2S_3 71 y 308 cm^{-1} .

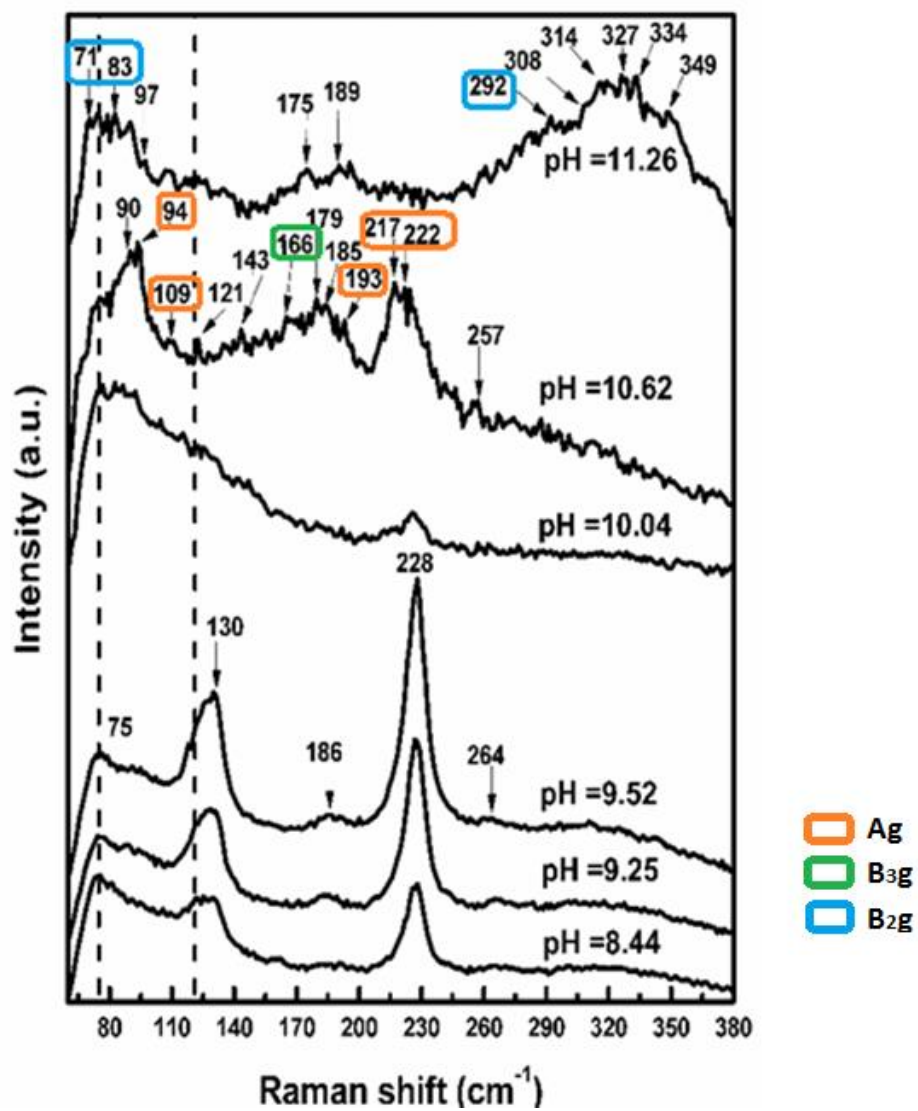


Figura 58 Raman de películas de SnS sobre sustratos de cobre a diferentes pHs [69].

4.1.5 Caracterización óptica de películas de SnS sobre sustratos de cobre

Una de las propiedades más importantes a analizar en los materiales semiconductores son las propiedades ópticas, tales como, transmitancia o reflectancia (especular o difusa), coeficiente de absorción y los valores de la brecha de energía prohibida. Las propiedades ópticas dependen de la estructura cristalina, la morfología, la composición, etc. En el caso de las películas de SnS sobre sustratos de cobre se realizaron mediciones de reflectancia difusa en el rango de 350 nm a 2500 nm.

El porcentaje y la forma de las curvas de reflectancia varía con respecto al valor de pH, de tal forma que para la película obtenida a un pH de 11.26 presenta un porcentaje de reflectancia alrededor de un 20% (corresponde a la película de Sn_2S_3), mientras que para la de pH de 10.62 que corresponde al SnS es alrededor de un 45% y en cuanto a las demás que corresponden a la hidromarchita varían de un 40 hasta un 75%. En la Figura 59 se muestran los porcentajes de reflectancia versus la longitud de onda para las películas de SnS depositadas sobre sustratos de cobre a diferentes pHs.

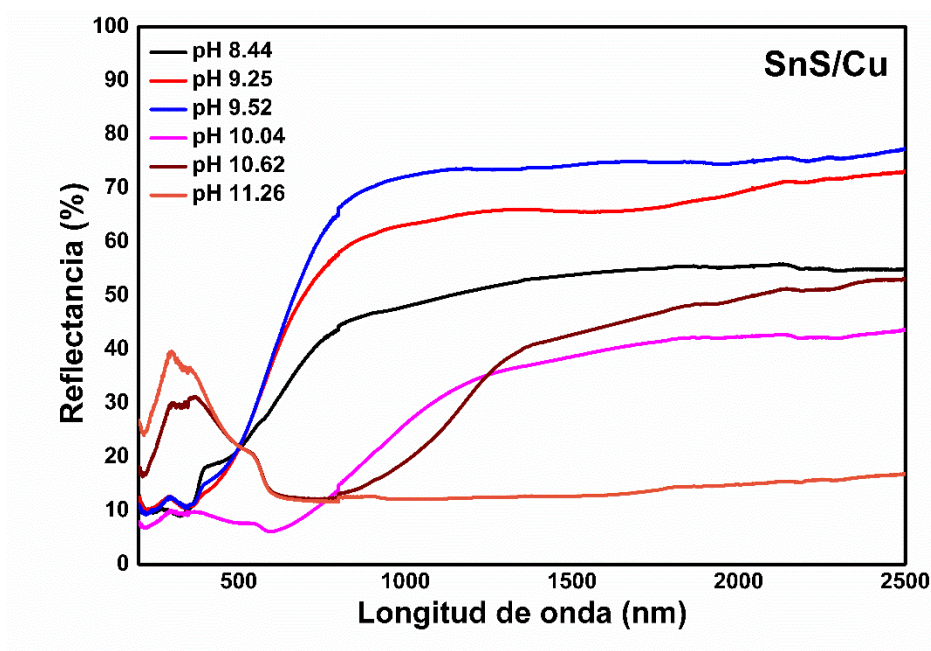


Figura 59 Reflectancia difusa de las películas de SnS sobre sustratos de cobre.

Normalmente se realizan mediciones ópticas de reflectancia especular (R_s) y transmitancia (T_s) de películas depositadas sobre sustratos de vidrio, sin embargo en esta investigación las películas de SnS fueron depositadas sobre placas de cobre y no es posible obtener transmitancia, por lo que se realiza la medición de reflectancia difusa (que nos permite obtener información sobre la dispersión y la absorción de la luz reflejada), de esta manera se puede obtener la brecha de energía prohibida utilizando la función de Kubelka Munk ($F(R)$).

La función de Kubelka Munk está relacionada con los coeficientes de absorción (K) y dispersión (S), como ya se mostró en la ecuación 2.5 [55].

$F(R)$ corresponde al coeficiente de absorción (α) (obtenido al medir transmitancia). En la Figura 60 se observa la función de Kubelka Munk versus la longitud de onda para las películas de SnS depositadas sobre sustratos de cobre a diferentes pHs, se puede notar un corrimiento en la absorción desde longitudes de onda cortas ~ 650 nm hasta longitudes de ~ 1250 nm a medida que el pH aumenta de 8.44 a 10.62. La importancia de estos resultados es que se pueden relacionar con el cambio de material (hidromarchita a SnS). En el caso de pH = 11.26 no fue posible observar la caída hacia la longitud de onda y esto es debido a la mezcla de fases secundarias tales como Cu_2S , CTS y Sn_2S_3 [69].

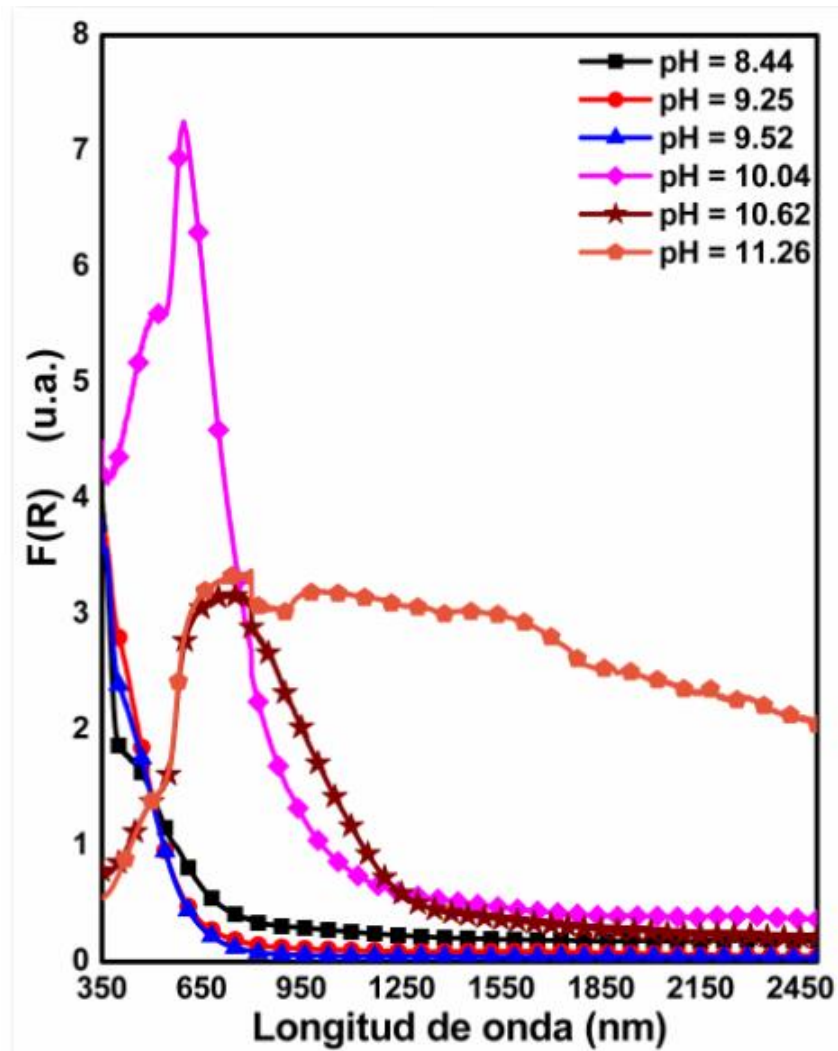


Figura 60 $F(R)$ versus longitud de onda de las películas de SnS sobre substratos de cobre [69].

La banda de energía prohibida para las películas de SnS depositadas sobre substratos de cobre fue determinada mediante el método de Tauc Plot usando la función de Kubelka Munk anteriormente descrita y la ecuación 2.6 descrita en la sección 2.5.5.

La diferencia entre las bandas ópticas directa e indirecta es la posición del máximo y mínimo de energía de las bandas de valencia y de conducción, es decir, para las transiciones directas el máximo de la banda de valencia está localizado en la misma posición del vector (k) que el mínimo de la banda de conducción mientras que para transiciones indirectas el máximo y mínimo de la banda de valencia y conducción, se encuentran posicionadas diferente [81 69].

En la Figura 61 se muestran los corrimientos de las bandas de energía en donde se puede observar que a mayores concentraciones de pH la brecha de energía prohibida disminuye.

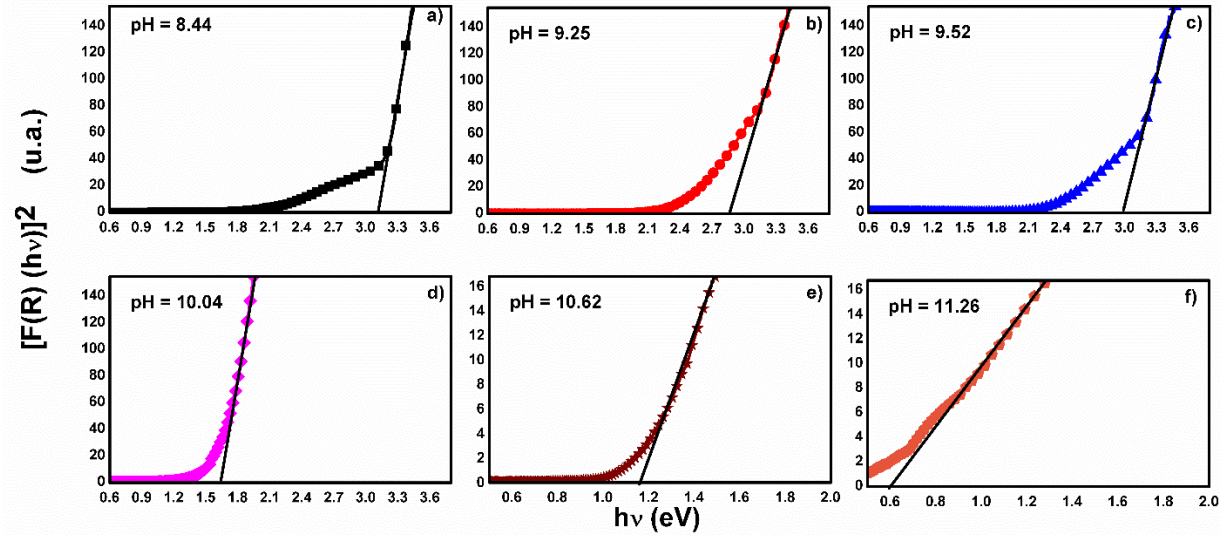


Figura 61 $F(R)$ versus longitud de onda de las películas de SnS sobre sustratos de cobre. Los band gap de 3.11, 3.04 y 2.90 corresponden a los pHs de 8.44, 9.25 y 9.52 respectivamente que están asociados con las películas de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, sin embargo no hay trabajos previos que reporten el band gap de películas de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, solo se han reportado band gaps de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ para nano-cristales y son alrededor de 2.3 y 3.2 eV [82]. Para las muestras obtenidas con pHs de 8.44 y 9.52 se pueden observar dos partes lineales, por lo que una de ellas corresponde al gap del $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ y la otra podría asociarse a los niveles de impurezas en el material [81]. El pH de 10.04 presenta un band gap de 1.66 eV y esto se debe a la transformación de la $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ en SnS, lo cual tiene relación con los resultados presentados de DRX. En el caso del pH de 10.62 se tiene un gap de 1.17 eV que se asocia con el SnS. La brecha de energía para el SnS se encuentra entre 1.08 a 1.70 eV por lo que el obtenido se encuentra dentro de rango [83 84 85]. Finalmente para el pH de 11.26 que corresponde al Sn_2S_3 el band gap es de 0.61 eV. El band gap del Sn_2S_3 se encuentra dentro 0.95 a 2.20 eV por lo que el band gap que se obtuvo se encuentra fuera de rango y esto se debe las fases secundarias debido a que se tiene una mezcla de Cu_2S , CTS y Sn_2S_3 [29 86 87 88 89 90].

En esta investigación se revela que todas las muestras exhiben una banda prohibida óptica directa, es decir con una transición de $n = 1/2$. El valor de n se puede determinar graficando $\ln(\alpha h\nu)$ versus $\ln(h\nu - E_g)$ y calculando su pendiente (Ecuación 4.2) [91], en este caso n se calculó de 0.42 que es muy cercano a 0.5, este valor corresponde a transiciones directas, por otro lado, si n obtiene casi 2 es posible para obtener transiciones indirectas que no ocurren en nuestro caso. En la Figura 62 se puede observar la gráfica de $\ln(\alpha h\nu)$ versus $\ln(h\nu - E_g)$.

$$m = \frac{(y_2 - y_1)}{(x_2 - x_1)} \quad 4.2$$

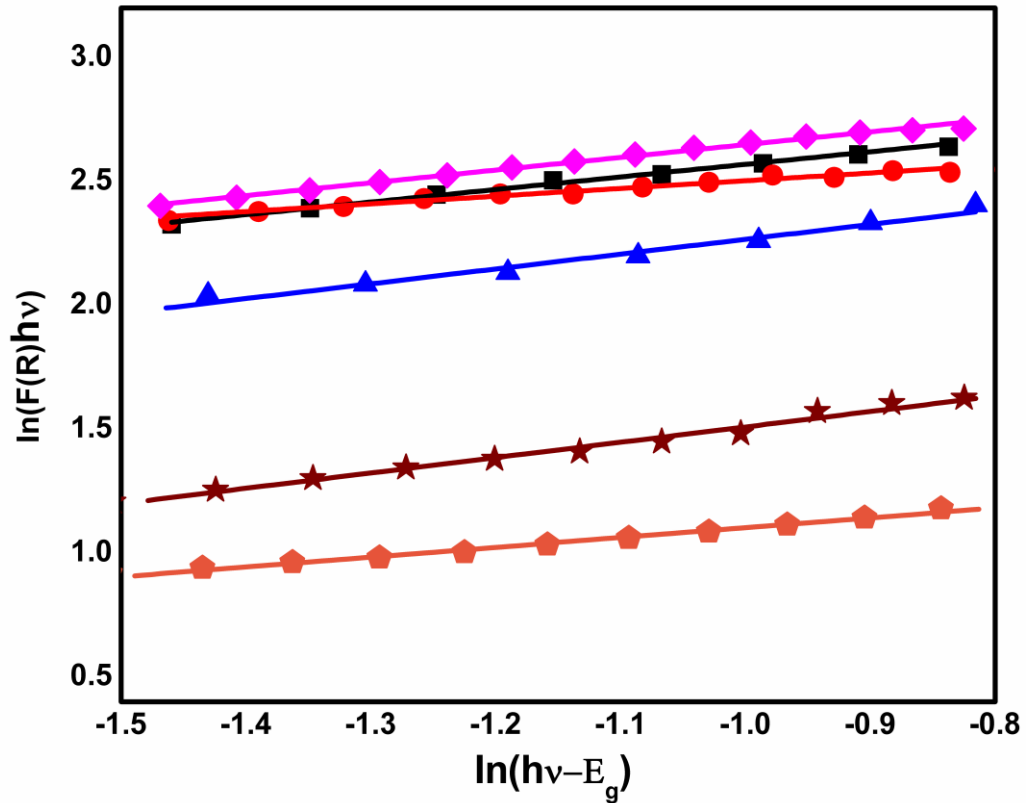


Figura 62 $\ln(\alpha h\nu)$ versus $\ln(h\nu - E_g)$.

4.1.6 Resultados de perfilometría para las películas de SnS sobre sustratos de cobre

Los espesores para las películas de SnS sobre sustratos de cobre a diferentes valores de pH se pueden observar en la tabla 4. Los espesores reportados para películas de SnS depositadas sobre sustratos de vidrio por diferentes técnicas son alrededor de 55 a 960 nm [^{92 93 77 94}]. En este trabajo el espesor para la película de SnS depositada sobre un sustrato de cobre por la técnica de baño químico (obtenida a pH de 10.62), fue alrededor de 1713 nm, lo cual puede ser un beneficio debido a que se requieren películas de mayor espesor para utilizarlas como capa absorbidora en una celda solar.

pH	Espesor (nm)
8.44	1585
9.25	1460
9.52	807
10.04	2069
10.62	1713
11.26	1312

Tabla 4 Espesores de películas de SnS sobre sustratos de cobre.

4.2 Caracterizaciones de películas de CdS, ZnO y ZnO:Al

4.2.1 Caracterización morfológica (SEM) para las películas de CdS, ZnO y ZnO:Al

En cuanto a los resultados morfológicos para las demás películas que conforman la estructura de la celda solar propuesta se pueden observar en la Figura 63. La morfología del CdS se conforma por una aglomeración de esferas rugosas con una dimensión alrededor de 0.2 μm . Para el caso de las películas de ZnO y ZnO:Al se puede observar una morfología granular bastante uniforme con dimensiones alrededor de 20 y 30 nm, respectivamente.

Esta morfología es típica en el material, otros investigadores han dopado ZnO con Fe y conservan esta misma forma [95].

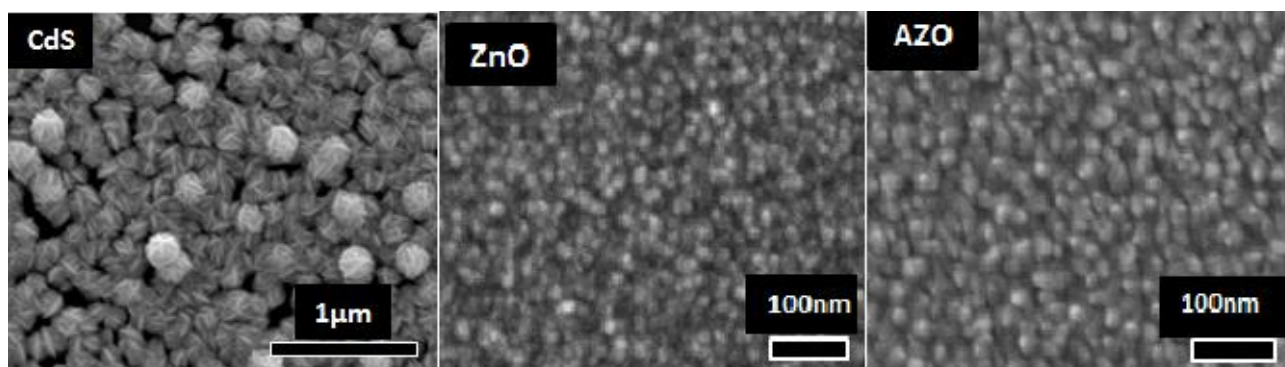


Figura 63 Micrografías SEM de las películas de CdS, ZnO y AZO.

4.2.2 Caracterización óptica de películas de CdS, ZnO y ZnO:Al

En cuanto a la brecha de energía prohibida para los demás materiales que conforman la celda solar se realizaron mediciones de transmitancia en la región ultravioleta, visible y cercano infrarrojo (UV-Vis-NIR), lo que corresponde a un intervalo de longitud de onda de 350 a 2500 nm. En la Figura 64 se muestran las transmitancias para el CdS, ZnO y ZnO:Al. Para el caso de la película de CdS (Figura 64 a) se realizaron dos mediciones una con tiempo de depósito de 30 min y otra con un tiempo de depósito de una hora, (mismos parámetros de temperatura y concentración de precursores), por lo que se puede observar que la transmitancia varía de un 70 a 90% dependiendo el espesor de la película, los cuales son valores dentro de rango para este material [96]. Para la capa de ZnO (Figura b) se puede observar que su porcentaje de transmitancia es alrededor de 90% y para el ZnO:Al (Figura c) de 80%, valores apropiados para su uso como capa ventana en una celda solar.

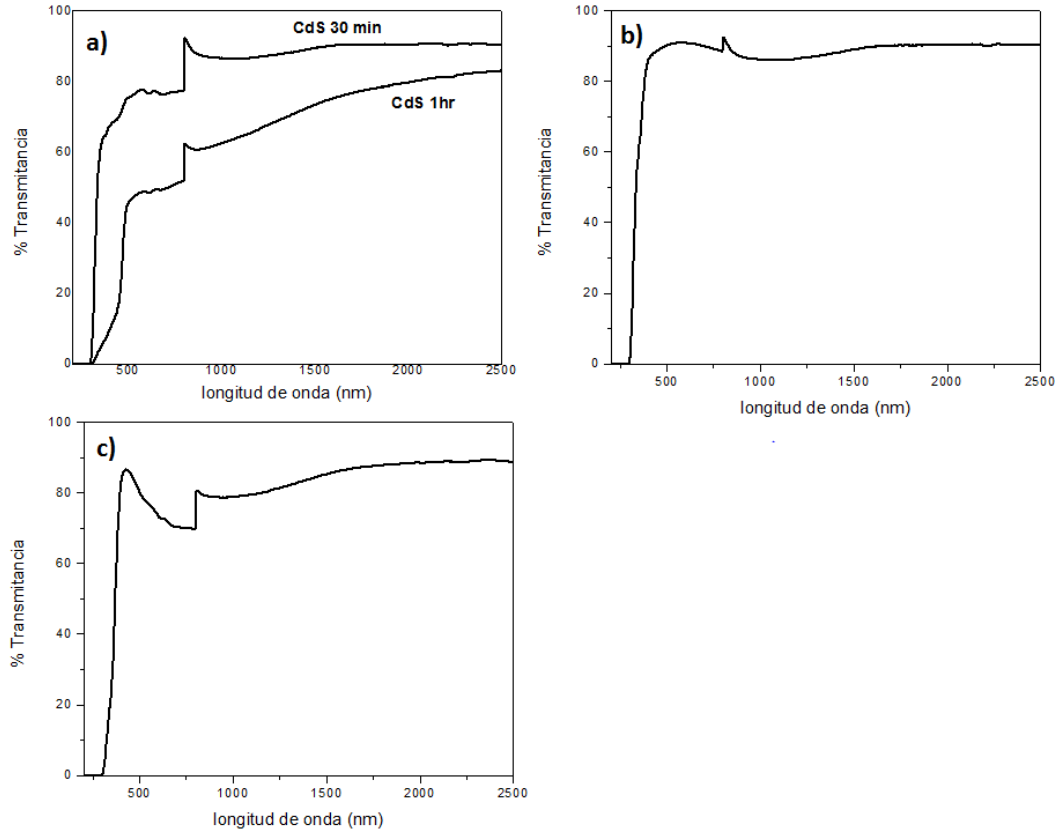


Figura 64 Transmitancia de las películas de CdS, ZnO y AZO.

Para obtener el band gap es necesario obtener el coeficiente de absorción (α) por lo que se hace uso de la ley de Beer – Lambert, partiendo de la ecuación 4.3 [97]:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha t} \quad 4.3$$

De esta manera despejando podemos sacar α despejando:

$$\log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha t \log_{10}(e) \quad 4.4$$

$$\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha t \log_{10}(e) \quad 4.5$$

Asignamos que:

$$A = \log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad 4.6$$

Entonces:

$$A = \alpha t \log_{10}(e) \quad 4.7$$

Despejando α queda:

$$\alpha = \frac{A}{t \log_{10}(e)} \quad 4.8$$

$$\alpha = 2.3026 \frac{A}{t} \quad 4.9$$

La relación entre “A” y “%T” de acuerdo a [42]:

$$A = 2 - \log_{10}(\%T) \quad 4.10$$

Tenemos que:

$$\log_{10}(100) = 2 \quad 4.11$$

Entonces:

$$A = \log_{10}(100) - \log_{10}(\%T) \quad 4.12$$

$$A = \log_{10}\left(\frac{100}{\%T}\right) \quad 4.13$$

Sustituyendo la ecuación 4.13 en la ecuación 4.11 se tiene:

$$\alpha = \frac{2.3026}{t} \log_{10}\left(\frac{100}{\%T}\right) \quad 4.14$$

En donde se considera el porcentaje de transmitancia medido y el espesor obtenido de la película.

Una vez que se tiene el coeficiente de absorción para obtener el band gap se utiliza la expresión Tauc:

$$\propto (h\nu) = a(h\nu - E_g)^n \quad 4.15$$

Donde a es una constante de proporcionalidad, E_g la brecha de energía prohibida, h la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz y n indica el tipo de transición. Para $n = \frac{1}{2}$, 2, $\frac{3}{2}$ y 3, las transiciones son directas permitidas, indirectas permitidas, directas prohibidas e indirectas prohibidas, respectivamente.

En la Figura 65 se puede observar los band gaps para CdS, ZnO y ZnO:Al. En el caso de la película de CdS se obtuvo un band gap de 2.49, en la literatura se han reportado band gap en el rango de 2.47 a 3.12 eV [98]. Para el caso de ZnO y ZnO:Al se obtuvieron band gap de 3.23 y 3.34 eV lo cual está dentro de rango, comúnmente se obtiene gap de 3.3 eV y depende del elemento con el cual se impurifica suele variar el gap [33].

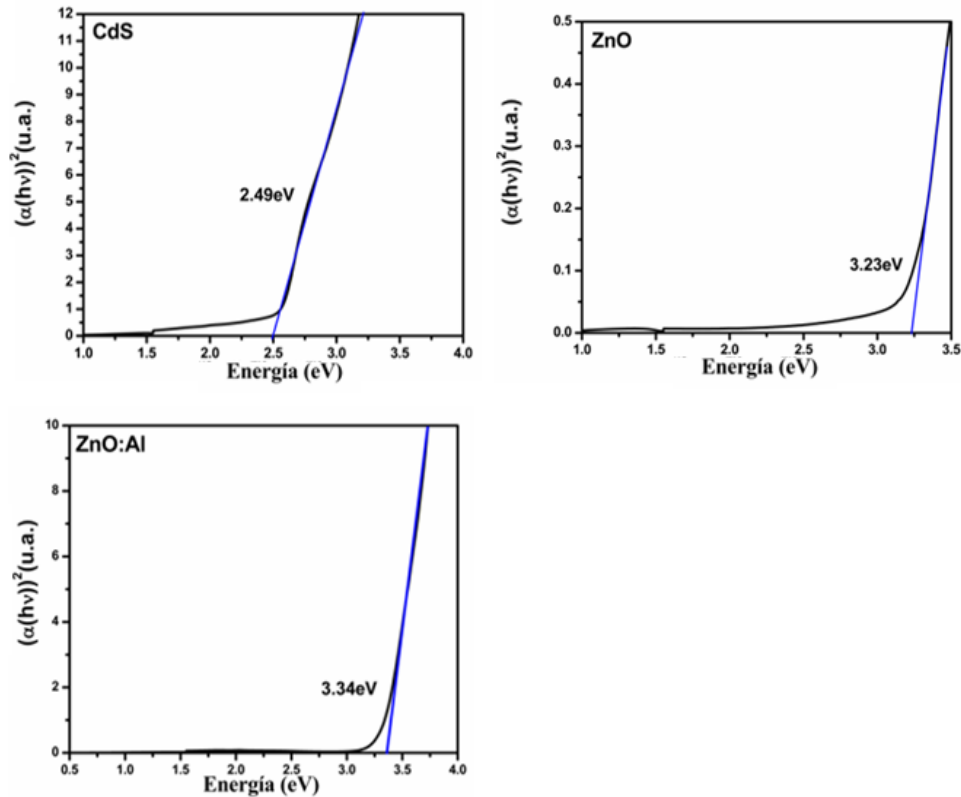


Figura 65 Band gap de las películas de CdS, ZnO y AZO.

4.2.3 Resultados de perfilometría para las películas de CdS, ZnO y ZnO:Al

Las películas delgadas de CdS, ZnO y ZnO:Al fueron depositadas en sustratos de vidrio con las mismas condiciones y parámetros descritos en el tercer capítulo, esto con el fin de realizar sus caracterizaciones. En la tabla 5 se puede observar los espesores de dichas capas.

Material	Espesor (nm)
CdS	196
ZnO	114
ZnO:Al	238

Tabla 5 Espesores de las demás capas de la estructura.

4.3 Caracterizaciones eléctricas y celdas solares realizadas

4.3.1 Caracterización eléctrica: efecto Hall

Las propiedades eléctricas se determinaron a partir del efecto Hall, en la Tabla 6 se puede observar los valores de movilidad, concentración de portadores y resistividad de las capas que conforman la estructura.

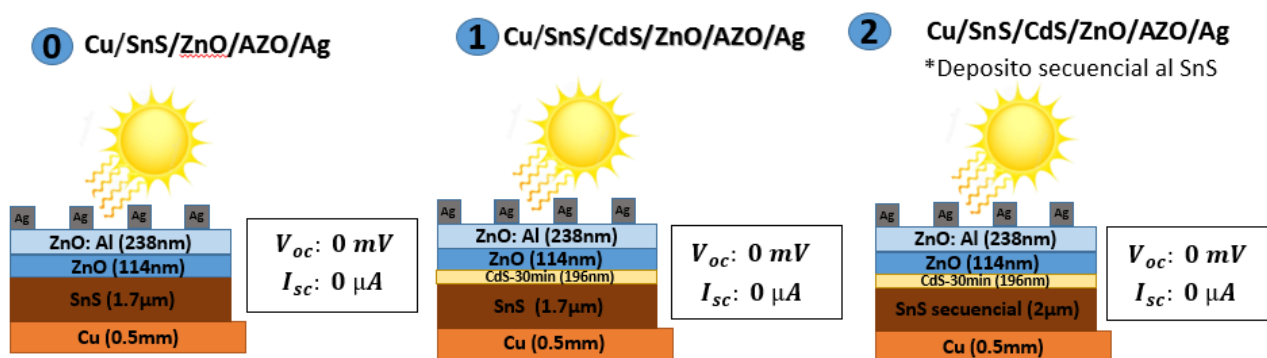
<i>capa</i> <i>Parámetro</i>	SnS	CdS	ZnO	ZnO:Al
Concentración (cm^{-3})	6×10^{18}	---	---	-2.19×10^{18}
Resistividad ($\Omega \cdot cm$)	77.35	---	---	43.73
Movilidad ($cm^2/V \cdot s$)	1.2×10^3	---	---	0.07

Tabla 6 Propiedades eléctricas obtenidas del efecto Hall.

Para la capa de SnS se puede observar que la movilidad es muy elevada y esto fue debido a que cuando se colocaron los contactos de indio se perforo la muestra, por lo que los valores presentados en la tabla 6 corresponden al cobre. En cuanto a las capas de CdS y ZnO no fue posible obtener la medición debido a las limitaciones del equipo, por lo que se puede concluir que se obtuvo películas de CdS y ZnO altamente resistivas [99]. Para la película de ZnO:Al presenta una conductividad tipo n, en cuanto a los valores de resistividad y movilidad difieren con los reportados debido a que este material presenta una resistividad al orden de $10^{-3}\Omega.cm$ y movilidades mayores a $12cm^2/V.s$ [100]. Se cree que esta discrepancia es debida a que se realizaron los cortes de 1 cm X 1 cm después del depósito por lo que daño la película depositada.

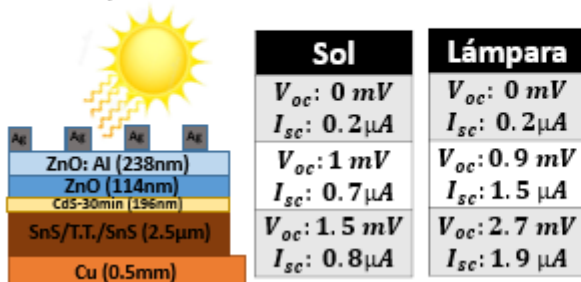
4.3.2 Algunas celdas solares realizadas

Se realizaron varias celdas solares cambiando las especificaciones de cada una de las capas con el objetivo de mejorar sus propiedades eléctricas y lograr el efecto foto eléctrico voltaico. En la Figura 66 se pueden observar algunas celdas solares realizadas (V_{oc} y I_{sc} medido con un multímetro en presencia de una lámpara de 300W a 47cm de distancia versus el sol medio día).



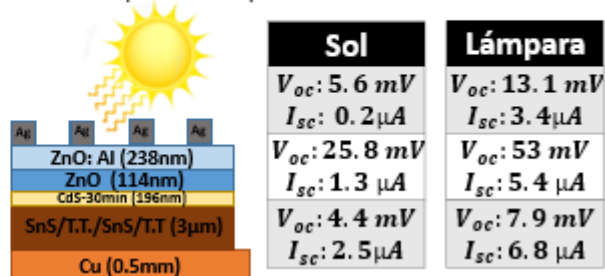
3 Cu/SnS/CdS/ZnO/AZO/Ag

*Tratamiento térmico (1hr, 100°C) al SnS antes del deposito secuencial.



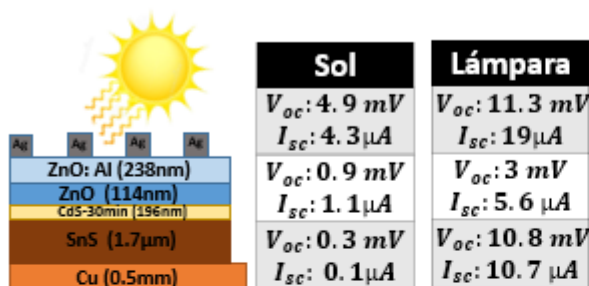
4 Cu/SnS/CdS/ZnO/AZO/Ag

*Tratamiento térmico (1hr, 100°C) al SnS antes y después del deposito secuencial.



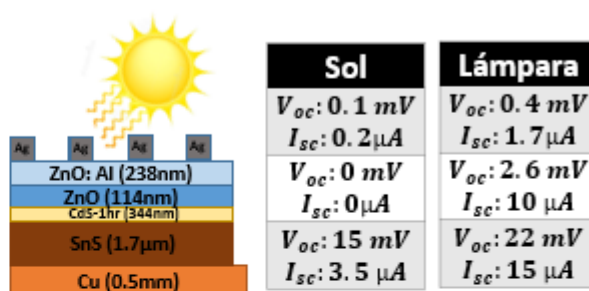
5 Cu/SnS/CdS/ZnO/AZO/Ag

* CdS - 30 minutos de deposito.



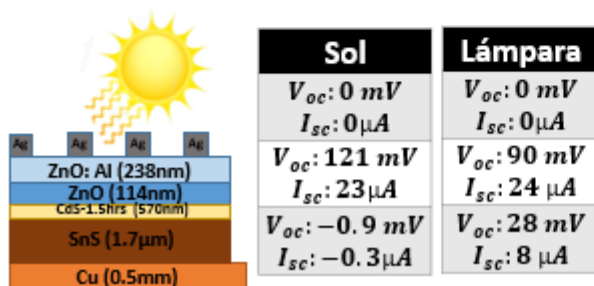
6 Cu/SnS/CdS/ZnO/AZO/Ag

* CdS - 60 minutos de deposito.



7 Cu/SnS/CdS/ZnO/AZO/Ag

* CdS - 90 minutos de deposito.



8 Cu/SnS/CdS/ZnO/AZO/Ag

* CdS - 120 minutos de deposito.

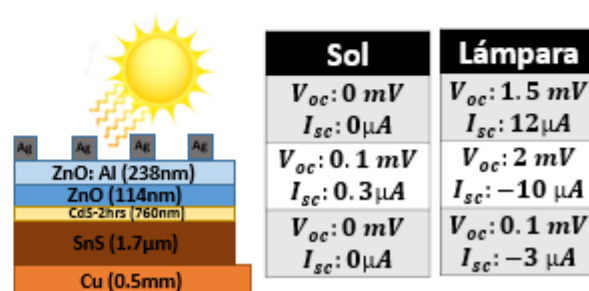


Figura 66 Algunas celdas realizadas.

4.3.3 Caracterización Corriente – Voltaje

La estructura que presentó mejores resultados de V_{oc} y I_{sc} , y tuvo un comportamiento fotovoltaico fue la tipo 7 de la Figura 66, Cu/SnS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag (con CdS depositado a 90 min), lo cual se confirmó a través del comportamiento rectificante, valido para uniones p-n que se exhibe en la Figura 67 a). Las demás estructuras realizadas no dieron este comportamiento (véase Figura 67 b).

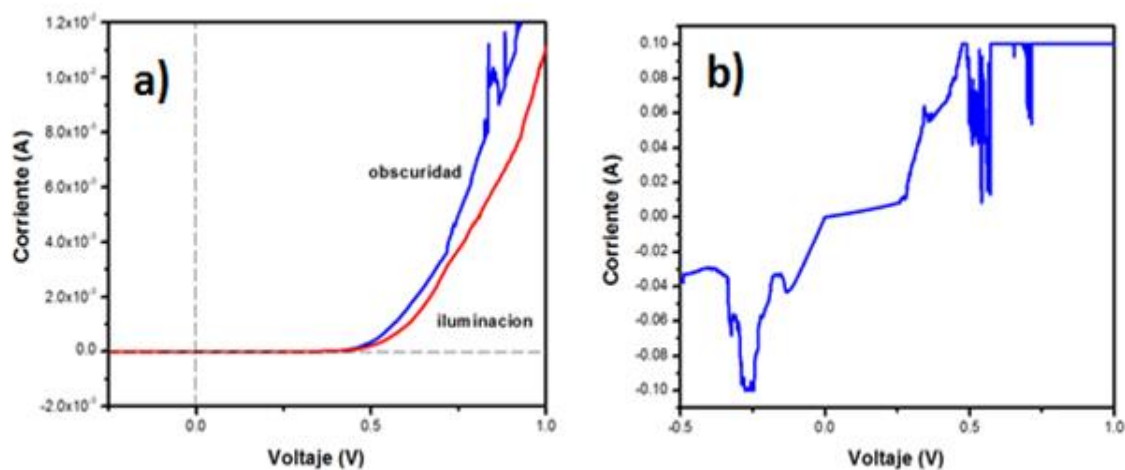


Figura 67 Medición corriente – voltaje a) otras celdas, b) celda tipo 7.

En cuanto a los resultados obtenidos de V_{oc} y I_{sc} para la celda tipo 7, de 192 mV y 0.6 μ A, respectivamente, en la Figura 68 se puede observar el desfase que existe al medir la celda bajo condiciones de oscuridad e iluminación. Este es el comportamiento típico de una celda fotovoltaica.

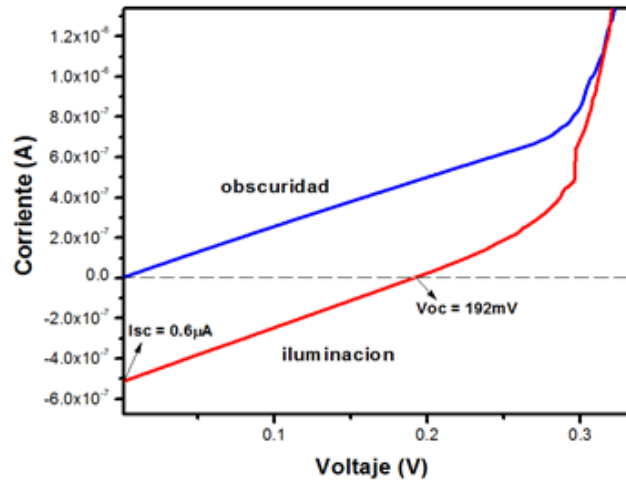


Figura 68 Medición corriente – voltaje en oscuridad e iluminación.

Sin embargo, los resultados no son del todo robustos debido a que se tiene un valor muy bajo de la corriente de corto circuito. Esto puede atribuirse a varias razones como la alta resistencia en el semiconductor tipo n y/o TCO, un mal acople interfazial en la unión p-n, o el tamaño de grano en el semiconductor tipo p. En la Figura 69 se puede observar la medición de corriente – voltaje en iluminación para la celda tipo 7 y sus características de V_{oc} , I_{sc} , V_{max} , I_{max} y P_{max} , a partir de las cuales se obtiene el factor de llenado o factor de forma (FF) dado por la ecuación 4.16.

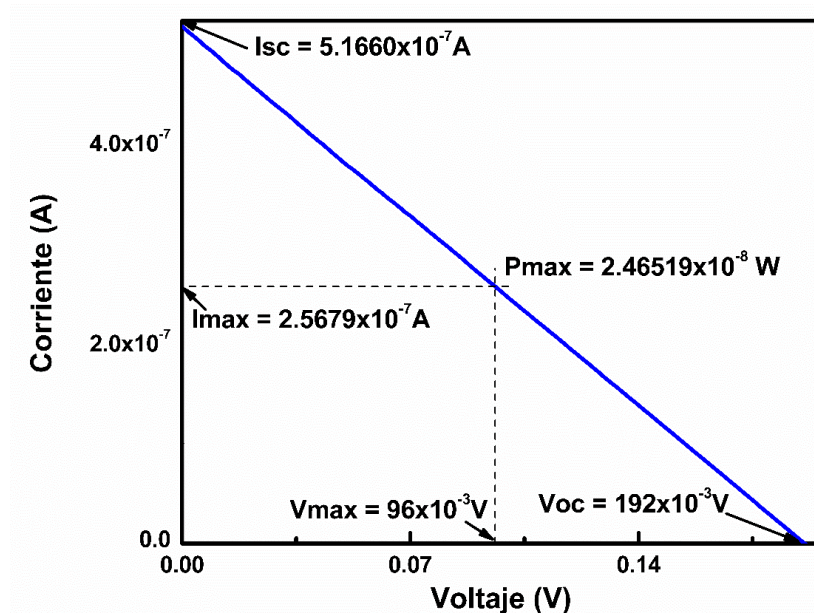


Figura 69 Medición corriente – voltaje y determinación de P_{max} .

$$FF = \frac{V_{max} * I_{max}}{V_{oc} I_{sc}} = \frac{P_{max}}{V_{oc} I_{sc}} \quad 4.16$$

En la Figura 70 se puede observar la potencia máxima para la celda tipo 7, la cual es de $2.46 \times 10^{-8} W$, por lo que utilizando la ecuación 4.16 el FF de esta celda es de 25%.

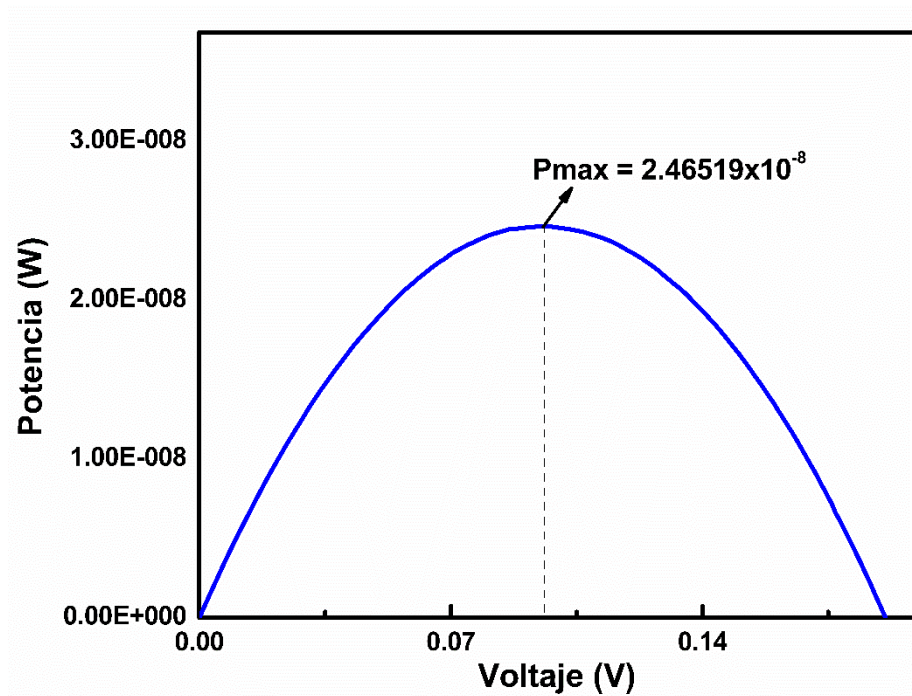


Figura 70 Potencia vs voltaje para la celda tipo 7.

Por lo que la eficiencia para la celda tipo 7 según la ecuación 4.17:

$$\eta = \frac{V_{oc} * I_{sc} * FF}{P_{IN}} \quad 4.17$$

Permite obtener una $\eta = 0.0034\%$, la cual es muy baja comparada con la eficiencia reportada en la literatura para el SnS [101 102].

En la Figura 71 se puede observar la celda solar tipo 7 que fue medida con una lámpara de 300W a 47 cm, dando como V_{oc} 136 mV.

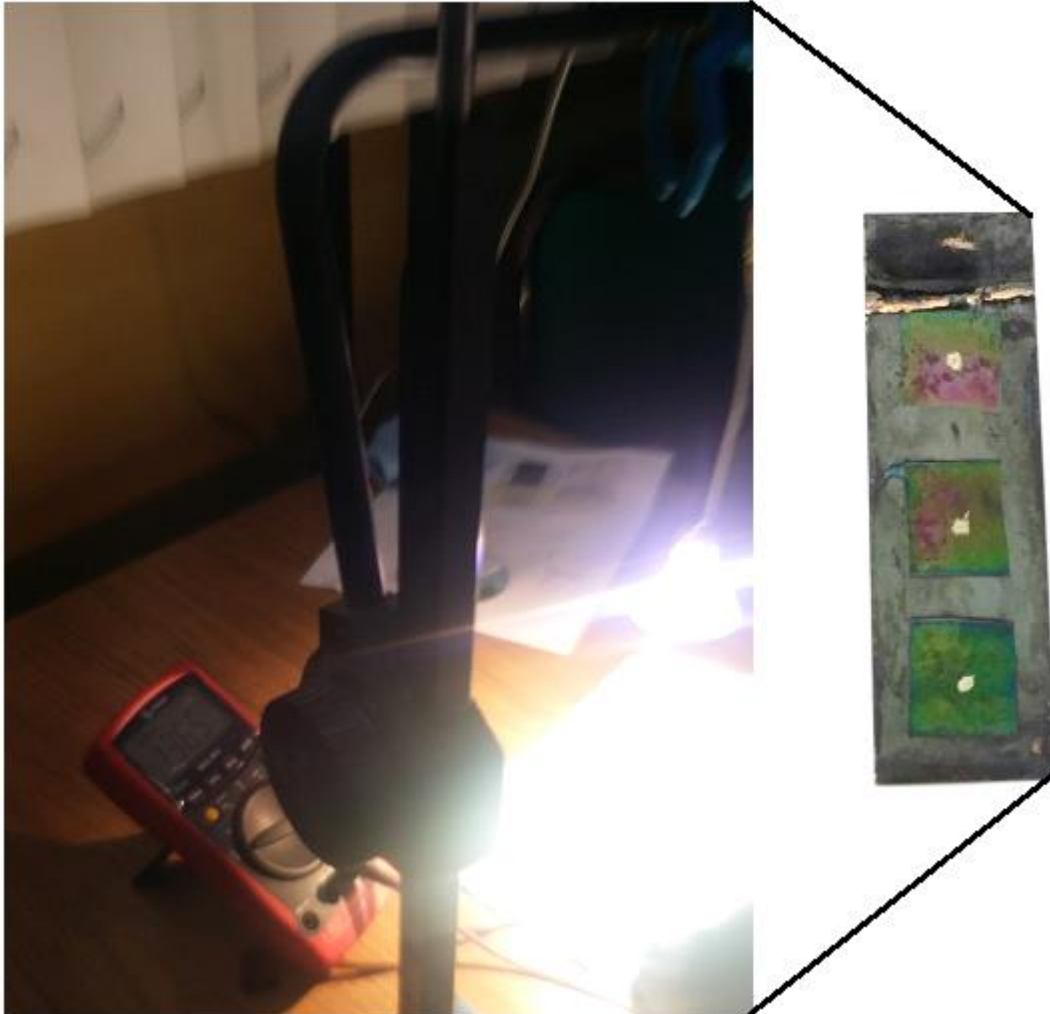


Figura 71 Celda solar tipo 7.

CONCLUSIONES

Películas de SnS sobre sustratos de cobre:

- Los resultados experimentales muestran que es posible obtener películas de SnS sobre sustratos de cobre por la técnica de baño químico (CBD) con parámetros de depósito de 3 h a 70°C.
- La variación del pH es fundamental para la obtención del SnS, a pHs entre 8.44 y 10.04 el material obtenido, usando los mismos parámetros de depósito, es $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$; mientras que para pH alrededor de 10.62 se logra obtenerse el SnS.
- Las micrografías de las películas de SnS muestran una transformación morfológica de textura granular tipo piramidal a textura tipo granos de arroz, “rice shape”, que son comunes en el SnS, debido al cambio de pH en las muestras.
- En base a los resultados de rayos-X (XRD) los picos identificados para la muestra con pH = 10.62 corresponden al SnS con una estructura ortorrómbica y crecimiento preferencial en la dirección (111).
- Los resultados obtenidos del análisis de Raman, para pHs entre 8.44 a 10.04, exhiben modos vibracionales que corresponden a $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (130, 186, 228 y 264 cm^{-1}); mientras que para un pH = 10.62 se tienen modos fonónicos que corresponden al SnS; y para un pH=11.26 se tiene una mezcla de modos vibracionales que corresponden al SnS y al Sn_2S_3 , estos resultados muestran concordancia con los correspondientes a XRD.
- Los resultados de EDS muestran que la razón atómica (Sn/S) de las películas de SnS sobre sustratos de cobre varían conforme el pH aumenta, a mayor pH mayor cantidad de azufre.
- Para pH = 10.62 la razón atómica (Sn/S) = 0.67 que se obtiene de los resultados de EDS muestran que la película de SnS obtenida no es estequiométrica.

- A partir de los resultados obtenidos de las caracterizaciones ópticas, para las películas de SnS sobre sustratos cobre, se muestra que la banda de energía cambia conforme se varía el pH.
- Usando el método de Kubelka Munk se obtiene un valor de banda de energía prohibida para $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ de alrededor de 3 eV, mientras que para el SnS se obtuvo 1.17 eV y para el Sn_2S_3 0.61 eV; los dos primeros valores concuerdan con lo reportado en la literatura, no así el último debido a la mezcla de fases.
- Se obtuvo un espesor alrededor de 1.7 μm para las películas depositadas con un pH de 10.62 que corresponde a SnS, el cual es bastante útil para aplicaciones fotovoltaicas, debido a que se requiere que la capa absorbidora tenga mayor espesor.

Películas de CdS, ZnO y ZnO:Al

- Las películas de CdS depositadas sobre las películas de SnS actúan como capa buffer, ayudando a obtener un mejor acople entre la unión p-n lo que permitió obtener el efecto foto-voltaico en la celda tipo 7.
- Se obtuvo un espesor alrededor de 196 nm para las películas de CdS, 114 nm para las películas de ZnO y 238 nm para las de ZnO:Al.
- Se obtuvo un gap de 2.49eV para las películas de CdS, 3.22eV para las de ZnO y 3.34eV para las de ZnO:Al, la banda de energía prohibida de estas películas se calculó mediante la medición de transmitancia y concuerda con los valores reportados en la literatura.

Celda solar

- La estructura Cu/SnS/CdS /ZnO/ZnO:Al/Ag que presentó un mejor efecto fotovoltaico fue la celda tipo 7 que corresponde a una capa de CdS depositada a 1.5 h. Para esta celda se obtuvo un $V_{oc} = 192$ mV y un $I_{sc} = 0.5\mu\text{A}$, obteniéndose un FF de 25% y una eficiencia de 0.0034%.

TRABAJO A FUTURO

Para obtener mejores resultados en el efecto fotovoltaico de las celdas solares con la estructura propuesta en este proyecto de tesis (Cu/SnS/CdS /ZnO/ZnO:Al/Ag), se requiere de una investigación en donde se mejoren las propiedades eléctricas (movilidad, concentración de portadores, resistividad) de cada una de las capas con el objetivo de optimizar la colección de portadores de carga en la estructura.

Una propuesta para mejorar los resultados obtenidos es realizar tratamientos térmicos a la capa absorbadora (SnS), antes de depositar la capa buffer (CdS), con el objetivo de incrementar el tamaño de cristal en las películas de SnS depositadas sobre sustratos de cobre, debido a que estructuras que obtienen eficiencias más altas reportan tamaños de cristal en orden de micrómetros [¹⁰³], y en nuestro caso para pH = 10.62 se logró un tamaño de cristal en el orden de 15.56 nm.

Otra propuesta para mejorar los resultados obtenidos es modificar el espesor de la capa buffer, explorando valores inferiores y superiores a los 196 nm obtenidos en este trabajo, a fin de mejorar el acople en la heterounión y facilitar así el transporte de cargas evitando defectos en la interfaz.

Otra mejora para optimizar la celda (máquinas de contactos), es buscar técnicas más robustas para la colocación de los contactos de plata, de tal manera que no se dañen los depósitos anteriores y que se logre un mejor depósito.

CONGRESOS Y PUBLICACIONES

Congresos:

- **Growth of copper thin films as a back contact by sputtering for solar cells applications in substrate configuration**, M. M. Oropeza-Saucedo, R. Romano-Trujillo, E. Rosendo, T. Díaz-Becerril, G. García, R. Galeazzi, C. Morales, G. F. Pérez-Sánchez, in the Photovoltaics, Solar Energy Materials and Technologies Symposium at the XXVI International Materials Research Congress, in Cancun Mexico from August 20th to 25th, 2017.
- **Tin sulfide films deposited on copper substrates by CBD for solar cell applications**, M. M. Oropeza-Saucedo, R. Romano-Trujillo, E. Rosendo, N. R. Silva-González, A. Coyopol, M. Gracia-Jiménez, T. Díaz-Becerril, R. Galeazzi, F. G. Nieto-Caballero, G. García, C. Morales, international conference Nanotech 2019, Puerto Vallarta, Jalisco México from October 21th to 25th, 2019.

Publicaciones:

- **Influence of pH values on tin sulfide films deposited on copper substrates by CBD**, M. M. Oropeza-Saucedo, R. Romano-Trujillo, E. Rosendo, N. R. Silva-González, A. Coyopol, M. Gracia-Jiménez, T. Díaz-Becerril, R. Galeazzi, F. G. Nieto-Caballero, G. García, C. Morales, Journal of Material Science: Materials in Electronics, 2019, **30**, 16439-16445 <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02018-0>

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Garcia-Angelmo, A. R.; Romano-Trujillo, R.; Campos-Álvarez, J.; Gomez-Daza, O.; Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Thin Film Solar Cell of SnS Absorber with Cubic Crystalline Structure: Thin Film Solar Cell of SnS Absorber with Cubic Crystalline Structure. *Phys. Status Solidi A* **2015**, *212* (10), 2332–2340. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532405>.
- (2) Izaki, M.; Omi, T. Transparent Zinc Oxide Films Prepared by Electrochemical Reaction. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68* (17), 2439–2440. <https://doi.org/10.1063/1.116160>.
- (3) PELICULAS SEMICONDUCTORAS POLICRISTALINAS PARA APLICACIONES.Pdf.
- (4) Bouroushian, M. *Electrochemistry of Metal Chalcogenides*; Monographs in Electrochemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-03967-6>.
- (5) Fulop, G.; Doty, M.; Meyers, P.; Betz, J.; Liu, C. H. High-efficiency Electrodeposited Cadmium Telluride Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40* (4), 327–328. <https://doi.org/10.1063/1.93085>.
- (6) Miller, B.; Heller, A.; Robbins, M.; Menezes, S.; Chang, K. C.; Thomson, J. Solar Conversion Efficiency of Pressure Sintered Cadmium Selenide Liquid Junction Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124* (7), 1019–1021. <https://doi.org/10.1149/1.2133472>.
- (7) Cao, Y.; Denny, M. S.; Caspar, J. V.; Farneth, W. E.; Guo, Q.; Ionkin, A. S.; Johnson, L. K.; Lu, M.; Malajovich, I.; Radu, D.; Rosenfeld, H. D.; Choudhury, K. R.; Wu, W. High-Efficiency Solution-Processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Thin-Film Solar Cells Prepared from Binary and Ternary Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (38), 15644–15647. <https://doi.org/10.1021/ja3057985>.
- (8) Lhuillier, E.; Pedetti, S.; Ithurria, S.; Nadal, B.; Heuclin, H.; Dubertret, B. Two-Dimensional Colloidal Metal Chalcogenides Semiconductors: Synthesis, Spectroscopy, and Applications. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (1), 22–30. <https://doi.org/10.1021/ar500326c>.
- (9) Hartman, K.; Johnson, J. L.; Bertoni, M. I.; Recht, D.; Aziz, M. J.; Scarpulla, M. A.; Buonassisi, T. SnS Thin-Films by RF Sputtering at Room Temperature. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (21), 7421–7424. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.186>.
- (10) Ran, F.-Y.; Xiao, Z.; Hiramatsu, H.; Hosono, H.; Kamiya, T. Growth of High-Quality SnS Epitaxial Films by H_2S Flow Pulsed Laser Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (7), 072106. <https://doi.org/10.1063/1.4866009>.
- (11) Revathi, N.; Bereznev, S.; Iljina, J.; Safonova, M.; Mellikov, E.; Volobujeva, O. PVD Grown SnS Thin Films onto Different Substrate Surfaces. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2013**, *24* (12), 4739–4744. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1468-8>.
- (12) Baek, I.-H.; Pyeon, J. J.; Song, Y. G.; Chung, T.-M.; Kim, H.-R.; Baek, S.-H.; Kim, J.-S.; Kang, C.-Y.; Choi, J.-W.; Hwang, C. S.; Han, J. H.; Kim, S. K. Synthesis of SnS Thin Films by Atomic Layer Deposition at Low Temperatures. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (19), 8100–8110. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01856>.
- (13) Calixto-Rodriguez, M.; Martinez, H.; Sanchez-Juarez, A.; Campos-Alvarez, J.; Tiburcio-Silver, A.; Calixto, M. E. Structural, Optical, and Electrical Properties of Tin Sulfide Thin Films Grown by Spray Pyrolysis. *Thin Solid Films* **2009**, *517* (7), 2497–2499. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.026>.
- (14) Ghosh, B.; Das, M.; Banerjee, P.; Das, S. Fabrication and Optical Properties of SnS Thin Films by SILAR Method. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254* (20), 6436–6440. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.04.008>.
- (15) Sato, N.; Ichimura, M.; Arai, E.; Yamazaki, Y. Characterization of Electrical Properties and Photosensitivity of SnS Thin Films Prepared by the Electrochemical Deposition Method. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85* (2), 153–165. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.04.014>.
- (16) Huang, C.-C.; Lin, Y.-J.; Chuang, C.-Y.; Liu, C.-J.; Yang, Y.-W. Conduction-Type Control of SnS_x Films Prepared by the Sol–Gel Method for Different Sulfur Contents. *J. Alloys Compd.* **2013**, *553*, 208–211. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.134>.

- (17) Chalapathi, U.; Poornaprakash, B.; Park, S.-H. Chemically Deposited Cubic SnS Thin Films for Solar Cell Applications. *Sol. Energy* **2016**, *139*, 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.09.046>.
- (18) Shockley–Queisser Detailed Balance Efficiency Limit for Nanowire Solar Cells.Pdf.
- (19) Bashkirov, S. A.; Gremenok, V. F.; Ivanov, V. A.; Lazenka, V. V.; Bente, K. Tin Sulfide Thin Films and Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO Heterojunctions for Photovoltaic Applications. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (17), 5807–5810. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.04.030>.
- (20) Xu, J.; Yang, Y. Study on the Performances of SnS Heterojunctions by Numerical Analysis. *Energy Convers. Manag.* **2014**, *78*, 260–265. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.10.062>.
- (21) Ichimura, M.; Takagi, H. Electrodeposited ZnO/SnS Heterostructures for Solar Cell Application. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47* (10), 7845–7847. <https://doi.org/10.1143/JJAP.47.7845>.
- (22) Abundance of the Elements.Pdf.
- (23) NEAMEN, D. SEMICONDUCTOR PHYSICS AND DEVICES.Pdf.
- (24) Verma, A.; Asthana, P. Modeling of Thin Film Solar Photovoltaic Based on ZnO/Sns Oxide-Absorber Substrate Configuration. **2014**, *4* (6), 8.
- (25) Jiang, F.; Shen, H.; Gao, C.; Liu, B.; Lin, L.; Shen, Z. Preparation and Properties of SnS Film Grown by Two-Stage Process. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257* (11), 4901–4905. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.143>.
- (26) Kumagai, Y.; Burton, L. A.; Walsh, A.; Oba, F. Electronic Structure and Defect Physics of Tin Sulfides: SnS, Sn₂S₃, and SnS₂. *Phys. Rev. Appl.* **2016**, *6* (1), 014009. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.6.014009>.
- (27) Burton, L. A.; Walsh, A. Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (45), 24262–24267. <https://doi.org/10.1021/jp309154s>.
- (28) Koteeswara Reddy, N.; Devika, M.; Gopal, E. S. R. Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2015**, *40* (6), 359–398. <https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1053601>.
- (29) Burton, L. A.; Whittles, T. J.; Hesp, D.; Linhart, W. M.; Skelton, J. M.; Hou, B.; Webster, R. F.; O'Dowd, G.; Reece, C.; Cherns, D.; Fermin, D. J.; Veal, T. D.; Dhanak, V. R.; Walsh, A. Electronic and Optical Properties of Single Crystal SnS₂: An Earth-Abundant Disulfide Photocatalyst. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (4), 1312–1318. <https://doi.org/10.1039/C5TA08214E>.
- (30) Ballipinar, F.; Rastogi, A. C. Tin Sulfide (SnS) Semiconductor Photo-Absorber Thin Films for Solar Cells by Vapor Phase Sulfurization of Sn Metallic Layers Using Organic Sulfur Source. *J. Alloys Compd.* **2017**, *728*, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.295>.
- (31) Khadraoui, M.; Benramdane, N.; Mathieu, C.; Bouzidi, A.; Miloua, R.; Kebbab, Z.; Sahraoui, K.; Desfeux, R. Optical and Electrical Properties of Thin Films Grown by Spray Pyrolysis. *Solid State Commun.* **2010**, *150* (5–6), 297–300. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.10.032>.
- (32) Natsume, Y.; Sakata, H. Zinc Oxide Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating. *Thin Solid Films* **2000**, *372* (1–2), 30–36. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01056-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01056-7).
- (33) Espitia, P. J. P.; Soares, N. de F. F.; Coimbra, J. S. dos R.; de Andrade, N. J.; Cruz, R. S.; Medeiros, E. A. A. Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. *Food Bioprocess Technol.* **2012**, *5* (5), 1447–1464. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0797-6>.
- (34) Gartland, P. O.; Berge, S.; Slagsvold, B. J. Photoelectric Work Function of a Copper Single Crystal for the (100), (110), (111), and (112) Faces. *Phys. Rev. Lett.* **1972**, *28* (12), 738–739. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.738>.
- (35) Davis y ASM International - 2001 - Copper and Copper Alloys.Pdf.
- (36) Jilani, A.; Abdel-wahab, M. S.; Hammad, A. H. Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating. In *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*; Nikitenkov, N. N., Ed.; InTech, 2017. <https://doi.org/10.5772/65702>.
- (37) Nair, M. T. S.; Nair, P. K. Simplified Chemical Deposition Technique for Good Quality SnS Thin Films.

- Semicond. Sci. Technol.* **1991**, 6 (2), 132–134. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/6/2/014>.
- (38) Kluth, O.; Schöpe, G.; Rech, B.; Menner, R.; Oertel, M.; Orgassa, K.; Werner Schock, H. Comparative Material Study on RF and DC Magnetron Sputtered ZnO:Al Films. *Thin Solid Films* **2006**, 502 (1–2), 311–316. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.313>.
- (39) Sze, S. M.; Ng, K. K. *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2007.
- (40) THESIS COMPARATIVE ANALYSIS OF Cu(InGa)Se₂ SOLAR CELLS.Pdf.
- (41) Méndez, J. L. S. Caracterización de la respuesta espectral de celdas solares orgánicas nanodispersas basadas en polímeros P3HT-TESIS. 98.
- (42) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de analisis instrumental*, 6th ed.; Thomson Brooks/Cole: Belmont, CA, 2007.
- (43) Work Function of Polycrystalline Ag, Au and Al.Pdf.
- (44) Godowski y Onsgaard - 2013 - Work Function of Vicinal Copper Surfaces.Pdf.
- (45) Deinert, J.-C. Zinc Oxide Surfaces and Interfaces: Electronic Structure and Dynamics of Excited States. 217.
- (46) Kim, T. W.; Choo, D. C.; No, Y. S.; Choi, W. K.; Choi, E. H. High Work Function of Al-Doped Zinc-Oxide Thin Films as Transparent Conductive Anodes in Organic Light-Emitting Devices. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253 (4), 1917–1920. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.03.032>.
- (47) Gupta, S.; Patidar, D.; Saxena, N. S.; Sharma, K. Electrical Study of Thin Film Al/n-CdS Schottky Junction. 9.
- (48) Waseda et al. - 2011 - X-Ray Diffraction Crystallography.Pdf.
- (49) Suryanarayana y Norton - 1998 - X-Ray Diffraction.Pdf.
- (50) Manual de operación del difractómetro de rayos X D8 ADVANCE, BRUCKER AXS. 30.
- (51) Principios-Practica-Microscopia-Electronica-Book.Pdf.
- (52) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Lyman, C. E.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J. R. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; Springer US: Boston, MA, 2003. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9>.
- (53) Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed.; Academic Press: Amsterdam ; Boston, 2003.
- (54) Tony Owen, Fundamentos de La Espectroscopia UV-Vis Moderna.Pdf.
- (55) Bhorde, A.; Pawbake, A.; Sharma, P.; Nair, S.; Funde, A.; Bankar, P.; More, M.; Jadkar, S. Solvothermal Synthesis of Tin Sulfide (SnS) Nanorods and Investigation of Its Field Emission Properties. *Appl. Phys. A* **2018**, 124 (2), 133. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1529-6>.
- (56) Green, R.; Instruments, K. Hall Effect Measurements in Materials Characterization. 12.
- (57) Köse, H.; Aydın, A. O.; Akbulut, H. Sol-Gel Synthesis of Nanostructured SnO₂ Thin Film Anodes for Li-Ion Batteries. *Acta Phys. Pol. A* **2012**, 121 (1), 227–229. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.121.227>.
- (58) Zhang et al. - 2010 - Novel Synthesis and High Visible Light Photocataly.Pdf.
- (59) Godoy-Rosas, R.; Barraza-Félix, S.; Ramírez-Bon, R.; Ochoa-Landín, R.; Pineda-León, H. A.; Flores-Acosta, M.; Ruvalcaba-Manzo, S. G.; Acosta-Enriquez, M. C.; Castillo, S. J. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Sn₂S₃ AS NANOPARTICLES, POWDERS AND THIN FILMS, USING SOFT CHEMISTRY REACTIONS. 7.
- (60) Becerra et al. - 2014 - One-Step Diffusion Membrane Assisted CBD Synthesis.Pdf.
- (61) Vanalakar, S. A.; Yeo, S. J.; Patil, P. S.; Kim, J. Y.; Kim, J. H. Structural, Optical, Surface Morphological and Electrical Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Synthesized by Drop Casting Technique. *Z. Für Phys. Chem.* **2014**, 228 (9). <https://doi.org/10.1515/zpch-2014-0562>.
- (62) Burton, M. R.; Boyle, C. A.; Liu, T.; McGettrick, J.; Nandhakumar, I.; Fenwick, O.; Carnie, M. J. Full Thermoelectric Characterization of Stoichiometric Electrodeposited Thin Film Tin Selenide (SnSe). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12 (25), 28232–28238. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06026>.
- (63) Role of Complexing Agent in Chemical Bath Deposition of Thin Films A Review .Pdf.

- (64) Ficha de Datos de Seguridad Tioacetamida.Pdf.
- (65) Mane, R. S.; Lokhande, C. D. Chemical Deposition Method for Metal Chalcogenide Thin Films. *Mater. Chem. Phys.* **2000**, 31.
- (66) Biswas, S.; Pramanik, P.; Basu, P. K. A Solution Growth Technique for the Preparation of Zinc Sulfide Thin Film. *Mater. Lett.* **1986**, 4 (2), 81–84. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(86\)90054-6](https://doi.org/10.1016/0167-577X(86)90054-6).
- (67) Lokhande, C. D.; Ennaoui, A.; Patil, P. S.; Giersig, M.; Muller, M.; Diesner, K.; Tributsch, H. Process and Characterisation of Chemical Bath Deposited Manganese Sulphide (MnS) Thin Films. *Thin Solid Films* **1998**, 6.
- (68) Hodes, G. *Chemical Solution Deposition Of Semiconductor Films*, 0 ed.; CRC Press, 2002. <https://doi.org/10.1201/9780203909096>.
- (69) Oropeza-Saucedo, M. M.; Romano-Trujillo, R.; Rosendo, E.; Silva-González, N. R.; Coyopol, A.; Gracia-Jiménez, J. M.; Díaz-Becerril, T.; Galeazzi, R.; Nieto-Caballero, F. G.; García, G.; Morales, C. Influence of PH Values on Tin Sulfide Films Deposited on Copper Substrates by CBD. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, 30 (17), 16439–16445. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02018-0>.
- (70) Phuruangrat, A.; Thongtem, T.; Thongtem, S. Characterization of Cadmium Sulfide Nanorods Prepared by the Solvothermal Process. *Mater. Lett.* **2009**, 63 (17), 1562–1565. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.04.020>.
- (71) Iqbal, M.; Ali, A.; Nahyoon, N. A.; Majeed, A.; Pothu, R.; Phulpoto, S.; Thebo, K. H. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutant with Nanosized Cadmium Sulfide. *Mater. Sci. Energy Technol.* **2019**, 2 (1), 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.mset.2018.09.002>.
- (72) Serrano, T.; Gómez, I.; Colás, R.; Cavazos, J. Synthesis of CdS Nanocrystals Stabilized with Sodium Citrate. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, 338 (1–3), 20–24. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.12.017>.
- (73) Yue, G. H.; Peng, D. L.; Yan, P. X.; Wang, L. S.; Wang, W.; Luo, X. H. Structure and Optical Properties of SnS Thin Film Prepared by Pulse Electrodeposition. *J. Alloys Compd.* **2009**, 468 (1–2), 254–257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.01.047>.
- (74) Khanderi et al. - 2015 - Hydrolysis of Bis(Dimethylamido)Tin to Tin (II) Oxide.Pdf.
- (75) Xia, D. L.; Xu, J.; Shi, W. Q.; Lei, P.; Zhao, X. J. Synthesis and Properties of SnS Thin Films by Chemical Bath Deposition. *Key Eng. Mater.* **2012**, 509, 333–338. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.509.333>.
- (76) Chalapathi, U.; Poornaprakash, B.; Park, S.-H. Effect of Post-Deposition Annealing on the Growth and Properties of Cubic SnS Films. *Superlattices Microstruct.* **2017**, 103, 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.01.034>.
- (77) Selim, M. S.; Gouda, M. E.; El-Shaarawy, M. G.; Salem, A. M.; Abd El-Ghany, W. A. Effect of Thickness on Optical Properties of Thermally Evaporated SnS Films. *Thin Solid Films* **2013**, 527, 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.019>.
- (78) Kevin, P.; Lewis, D. J.; Raftery, J.; Azad Malik, M.; O'Brien, P. Thin Films of Tin(II) Sulphide (SnS) by Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition (AACVD) Using Tin(II) Dithiocarbamates as Single-Source Precursors. *J. Cryst. Growth* **2015**, 415, 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.07.019>.
- (79) Sohila, S.; Rajalakshmi, M.; Ghosh, C.; Arora, A. K.; Muthamizhchelvan, C. Optical and Raman Scattering Studies on SnS Nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **2011**, 509 (19), 5843–5847. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.141>.
- (80) Cruz, J. S.; Leyva, K. M.; Mathews, N. R.; Mendoza, A.; Mathew, X. PHYSICAL PROPERTIES OF VACUUM EVAPORATED TIN SULFIDE THIN FILMS. 13.
- (81) Optical Processes in Semiconductors by Jacques Pankove.Pdf.
- (82) Xiao et al. - 2014 - Highly Stable Sub-5 Nm Sn 6 O 4s.Pdf.
- (83) Ran et al. - 2014 - Growth of High-Quality SnS Epitaxial Films by H s.Pdf.
- (84) Henry, J.; Mohanraj, K.; Kannan, S.; Barathan, S.; Sivakumar, G. Structural and Optical Properties of SnS

- Nanoparticles and Electron-Beam-Evaporated SnS Thin Films. *J. Exp. Nanosci.* **2015**, *10* (2), 78–85. <https://doi.org/10.1080/17458080.2013.788226>.
- (85) Sun, L.; Haight, R.; Sinsermsuksakul, P.; Bok Kim, S.; Park, H. H.; Gordon, R. G. Band Alignment of SnS/Zn(O,S) Heterojunctions in SnS Thin Film Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103* (18), 181904. <https://doi.org/10.1063/1.4821433>.
- (86) Jia, Z.; Chen, Q.; Chen, J.; Wang, T.; Li, Z.; Dou, X. The Photovoltaic Properties of Novel Narrow Band Gap Cu₂SnS₃ Films Prepared by a Spray Pyrolysis Method. *RSC Adv.* **2015**, *5* (37), 28885–28891. <https://doi.org/10.1039/C5RA01610J>.
- (87) Nomura, T.; Maeda, T.; Wada, T. Preparation of Narrow Band-Gap Cu₂Sn(S,Se)₃ and Fabrication of Film by Non-Vacuum Process. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2013**, *52* (4S), 04CR08. <https://doi.org/10.7567/JJAP.52.04CR08>.
- (88) Chen, Q.; Dou, X.; Ni, Y.; Cheng, S.; Zhuang, S. Study and Enhance the Photovoltaic Properties of Narrow-Bandgap Cu₂SnS₃ Solar Cell by p–n Junction Interface Modification. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *376* (1), 327–330. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.015>.
- (89) Singh, D. J. Optical and Electronic Properties of Semiconducting Sn₂S₃. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109* (3), 032102. <https://doi.org/10.1063/1.4959104>.
- (90) Whittles, T. J.; Burton, L. A.; Skelton, J. M.; Walsh, A.; Veal, T. D.; Dhanak, V. R. Band Alignments, Valence Bands, and Core Levels in the Tin Sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃: Experiment and Theory. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (11), 3718–3726. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00397>.
- (91) Xiao, J.; Wu, Q. L.; Liu, P.; Liang, Y.; Li, H. B.; Wu, M. M.; Yang, G. W. Highly Stable Sub-5 Nm Sn₆O₄(OH)₄ Nanocrystals with Ultrahigh Activity as Advanced Photocatalytic Materials for Photodegradation of Methyl Orange. *Nanotechnology* **2014**, *25* (13), 135702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/13/135702>.
- (92) Reddy, T. S.; Kumar, M. C. S. Co-Evaporated SnS Thin Films for Visible Light Photodetector Applications. *RSC Adv.* **2016**, *6* (98), 95680–95692. <https://doi.org/10.1039/C6RA20129F>.
- (93) El-Nahass, M. M.; Zeyada, H. M.; Aziz, M. S.; El-Ghamaz, N. A. Optical Properties of Thermally Evaporated SnS Thin Films. *Opt. Mater.* **2002**, *20* (3), 159–170. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00030-7](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00030-7).
- (94) Gupta, Y.; Ravikant, C.; Palakkandy, A. Mitigating Reasons for the Poor Performance of N-CdS/p-SnS Solar Cells. *Glob. Chall.* **2018**, *2* (7), 1800017. <https://doi.org/10.1002/gch2.201800017>.
- (95) Khayatian, A.; Asgari, V.; Ramazani, A.; Akhtarianfar, S. F.; Kashi, M. A.; Safa, S. Diameter-Controlled Synthesis of ZnO Nanorods on Fe-Doped ZnO Seed Layer and Enhanced Photodetection Performance. *Mater. Res. Bull.* **2017**, *94*, 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.05.023>.
- (96) Ashok, A.; Regmi, G.; Romero-Núñez, A.; Solis-López, M.; Velumani, S.; Castaneda, H. Comparative Studies of CdS Thin Films by Chemical Bath Deposition Techniques as a Buffer Layer for Solar Cell Applications. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2020**, *31* (10), 7499–7518. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03024-3>.
- (97) Parnis, J. M.; Oldham, K. B. Beyond the Beer–Lambert Law: The Dependence of Absorbance on Time in Photochemistry. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2013**, *267*, 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2013.06.006>.
- (98) Patidar, D.; Rathore, K. S.; Saxena, N. S.; Sharma, K.; Sharma, T. P. Energy Band Gap Studies of CdS Nanomaterials. *J. Nano Res.* **2008**, *3*, 97–102. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.3.97>.
- (99) Raimondi, D. L.; Kay, E. High Resistivity Transparent ZnO Thin Films. *J. Vac. Sci. Technol.* **1970**, *7* (1), 96–99. <https://doi.org/10.1116/1.1315841>.
- (100) Cornelius, S.; Vinnichenko, M.; Shevchenko, N.; Rogozin, A.; Kolitsch, A.; Möller, W. Achieving High Free Electron Mobility in ZnO:Al Thin Films Grown by Reactive Pulsed Magnetron Sputtering. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94* (4), 042103. <https://doi.org/10.1063/1.3074373>.

- (101) Burton, L. A.; Walsh, A. Band Alignment in SnS Thin-Film Solar Cells: Possible Origin of the Low Conversion Efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (13), 132111. <https://doi.org/10.1063/1.4801313>.
- (102) Ichimura, M. Calculation of Band Offsets at the CdS/SnS Heterojunction. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2009**, *93* (3), 375–378. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.008>.
- (103) Ramakrishna Reddy, K. T.; Koteswara Reddy, N.; Miles, R. W. Photovoltaic Properties of SnS Based Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90* (18–19), 3041–3046. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.012>.

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/335212472>

Influence of pH values on tin sulfide films deposited on copper substrates by CBD

Article in *Journal of Materials Science Materials in Electronics* · August 2019

DOI: 10.1007/s10854-019-02018-0

CITATIONS

0

READS

114

11 authors, including:



Maria MONTSERRAT Oropeza Saucedo

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

1 PUBLICATION 0 CITATIONS

SEE PROFILE



E. Rosendo

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

101 PUBLICATIONS 396 CITATIONS

SEE PROFILE



R. Silva-González

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

45 PUBLICATIONS 503 CITATIONS

SEE PROFILE



A. Coyopol

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

41 PUBLICATIONS 104 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



PhD. Thesis [View project](#)



Colloidal synthesis of semiconductor nanoparticles [View project](#)



Influence of pH values on tin sulfide films deposited on copper substrates by CBD

M. M. Oropeza-Saucedo¹ · R. Romano-Trujillo¹ · E. Rosendo¹ · N. R. Silva-González² · A. Coyopol¹ · J. M. Gracia-Jiménez² · T. Díaz-Becerril¹ · R. Galeazzi¹ · F. G. Nieto-Caballero¹ · G. García¹ · C. Morales¹

Received: 21 March 2019 / Accepted: 12 August 2019
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

In this work, SnS films were deposited on copper substrates under different pH values by chemical bath deposition. The pH values were varied from 8.44 to 11.26 and SnS films were obtained at 10.62. Films of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ were obtained for pH values lower than 10.62 and mixed phases of SnS and Sn_2S_3 were formed at pH 11.26. The deposition parameters were 70 °C for 3 h for all samples. Structural, morphological and optical properties were analyzed by XRD, SEM and UV–Vis–NIR respectively. In addition, vibrational modes for $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ and SnS films were identified by Raman spectroscopy from 60 to 380 cm^{-1} . SnS films exhibited an orthorhombic structure and a crystal size of 15 nm. The morphology of the films was transformed from pyramidal to rice shape as the pH was increased. Gap value for $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ films was found to be 3.11 eV and for SnS was 1.17 eV, however, for mixed SnS and Sn_2S_3 films the gap value was 0.61 eV. The thickness of SnS films was around 1.7 micrometers, which is an appropriate value for solar cells applications as absorber material.

1 Introduction

Tin sulfide (SnS) is a semiconductor compound from the IV–VI groups. SnS exhibits a p-type conductivity and its band gap generally is between 1.1 and 1.7 eV. Furthermore, SnS is an abundant, non-toxicity and inexpensive material, and due to these characteristics is an attractive compound for solar cells applications. Some properties of SnS are its large absorption coefficient ($\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$) and high mobility ($\mu > 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), also this material can be obtained in orthorhombic, cubic and zinc-blende structure [1–4]. A wide variety of deposition methods for SnS have been developed such as sputtering [5], pulsed laser ablation [6], spray pyrolysis [7], electron beam evaporation [8], thermal evaporation [4], hot wall deposition [9], electrodeposition [10] and others such as chemical bath deposition [11]. Physical, optical, structural, morphological and electrical properties can be varied depending on the deposition technique. Deposition

temperature influences on the stoichiometric of SnS as was found by Kevin et al. [12], by another hand the thickness produces effects on the optical properties for films obtained by thermally evaporated SnS as was reported by Selim and coworkers [13]. Nanocrystals of SnS have been obtained by Michalska et al. between 500 and 800 °C by ball milling technique [14]. Burton shows the coexistence of the Sn(II) and Sn(IV) valences and how this promotes the formation of SnS, Sn_2S_3 and SnS_2 crystals by CVT [15]. Chemical bath deposition (CBD) method is convenient, relatively inexpensive and simple to use for the large area deposition of tin sulfide films. Its versatility allows to modulate the thickness of the films by sequential immersions and allows to use a great variety of substrates [16–19]. In this work, we report at first time the deposition of SnS films on copper substrates by CBD. The copper substrates and pH variations influence on the formation of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ films or SnS films. Hydro-marchite ($\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$) also called tin oxy-hydroxide is mostly obtained as nanocrystalline powders, and typically used as precursor to obtain tin oxide (SnO_2) nanoparticles [20, 21] and for applications in water treatment [22, 23]. The importance of tin oxy-hydroxide films in this work is its capacity to passivate the surface of copper substrates. In this investigation the transformation of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ into SnS films was observed. The obtaining of SnS films on

✉ R. Romano-Trujillo
roman.romano@gmail.com

¹ Centro de Investigación en Dispositivos Semiconductores, Instituto de Ciencias, BUAP, 14 Sur y Av. San Claudio, C. U. Edificio IC-6, C.P. 72570 Puebla, Mexico

² Instituto de Física, BUAP, 14 Sur y Av. San Claudio, C. U. Edificio IF2, C.P. 72570 Puebla, Mexico

copper substrates suggests using it for solar cells in substrate configuration.

2 Experimental

SnS thin films were deposited by CBD on copper substrates previously cleaned and polished. The bath solution was prepared in a volume of 100 ml. We dissolve 1 g of stannous chloride di-hydrated ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Meyer) in 5 ml of acetone, 12 ml of triethanolamine (J.T. Baker 99.88%) at 50% in volume were added in order to protect the Sn^{2+} ions, then 8 ml of thioacetamide 1 M (Sigma-Aldrich $\geq 99\%$) were mixed and the pH was fixed adding ammonium hydroxide 4 M (J.T. Baker 28.0–30.0%). Copper substrates of $7.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$ and 1 mm in thickness, were chemically treated with sulfuric acid, nitric acid and acetone sequentially. Finally, copper substrates, were mechanically polished to obtain a mirror surface. The substrates were immersed in the bath solution for 3 h at 70°C , and then the films were rinsed and naturally dried at room temperature ($\sim 25^\circ\text{C}$). The obtained films were characterized by X-ray diffraction using a diffractometer Bruker D8 Discover $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), the diffractometer was operated with 40 kV and 40 mA. The measurement parameters were 1° of incidence angle in a range of 20 – 70 degrees for two theta with a step size of 0.02 . Morphological and compositional analysis were carried out by using a Jeol JSM-7800F field emission

scanning electron microscope, which is equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS). Micro-Raman spectroscopy was performed using a LabRAM-HR HORIBA-JOBIN-YVON with a laser He-Ne of 632.8 nm and irradiance of 4.7 mW/cm^2 . The diffuse reflectance was obtained using a spectrometer Varian (Agilent) CARY-5000 and the measurements were taken from 350 to 2500 nm . Profilometry measurements were done using a Veeco (Bruker) DEK-TAK 150 profilometer with a stylus of $12 \text{ }\mu\text{m}$.

3 Results

XRD results of SnS films deposited on copper substrates are shown in Fig. 1. It is possible to observe the transformation from $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ films to SnS films as the pH is varied from 8.44 (Fig. 1a) to 11.26 (Fig. 1f) by chemical bath deposition. The films obtained at pH = 8.44, 9.25, 9.52 and 10.04 are associated with $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ as it can be observed in Fig. 1a–d, respectively. The peaks related with $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ films are located at $2\theta = 25.06^\circ, 26.87^\circ, 29.77^\circ, 31.87^\circ, 35.68^\circ, 37.11^\circ, 39.54^\circ, 46.96^\circ, 51.39^\circ, 52.86^\circ, 54.31^\circ, 58.93^\circ$ which are associated with the crystalline planes (112), (211), (202), (212), (310), (311) (004), (313) (420), (332), (314) and (501) respectively, in accordance

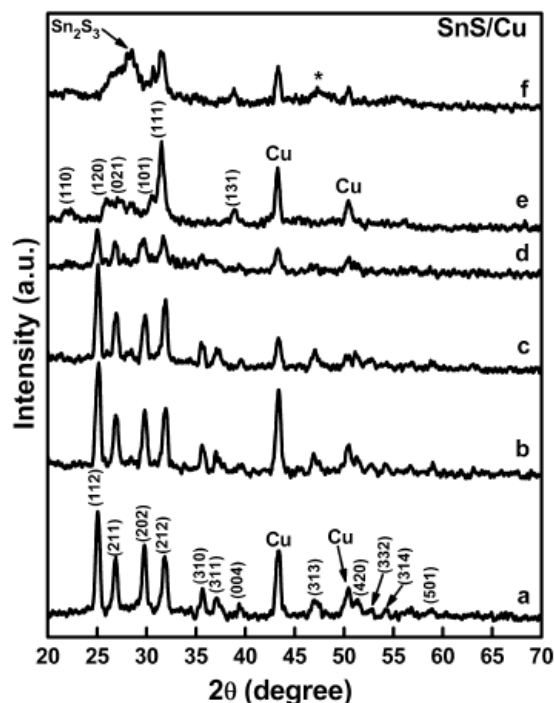


Fig. 1 XRD patterns of SnS/Cu films deposited under different pH values. (a) 8.44, (b) 9.25, (c) 9.52, (d) 10.04, (e) 10.62 and (f) 11.26

with ICDD card no. 01-084-2157. The transformation of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ films into SnS films occurs at pH = 10.04 as can be seen in Fig. 1d, where it was observed that the peaks intensities corresponding to $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ were decreased, and a complete transformation is obtained at pH = 10.62 as shown in Fig. 1e. In addition, for pH 11.26 different peaks to SnS appear, as can be observed in Fig. 1f. The peak located at $2\theta = 28.55^\circ$ is related with Sn_2S_3 (ICDD 01-075-2183) and the peak located at $2\theta = 47.23^\circ$ (marked*) is related with $\text{Cu}_{40.4}\text{Sn}_{11}$ according to ICDD card no. 04-007-1295.

Figure 2 shows the XRD pattern of SnS thin films deposited on copper substrates by chemical bath deposition at pH value of 10.62. It is possible to observe that the peaks related with SnS are highly matched with the crystalline planes in accordance with ICDD card no. 00-039-0354. This result shows that the SnS films exhibit an orthorhombic structure. The peaks located at $2\theta = 43.23^\circ$ and 50.42° correspond to copper diffraction from the substrate (pattern no. 01-085-1326). The diffraction peaks from the substrate remain for all pH values in the chemical bath deposition.

The crystallite size (D) was calculated from XRD results of SnS films at pH = 10.62 (Fig. 2) using the Debye–Scherrer equation as follows:

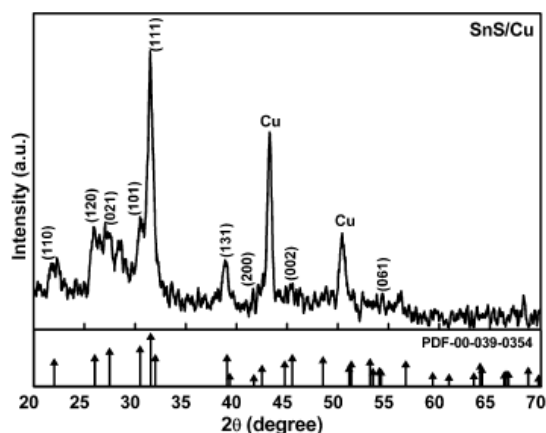


Fig. 2 XRD pattern of SnS thin films deposited on copper substrates at pH value of 10.62

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

where K is a proportional constant ($K=0.9$), λ the X-ray wavelength ($1.5418 \text{ \AA}$ for $\text{CuK}\alpha$), β is the full width at half maximum (FWHM) and θ is the Bragg's angle (in degrees). The crystallite size was found to be around 15 nm [24].

SEM images in Fig. 3 show the morphology of the SnS films on copper substrates. The influence of the pH variation on the morphology of SnS films is clearly noticeable in the SEM images. The evolution of the morphology started with pyramidal shapes at $\text{pH}=8.44$ (Fig. 3a) and finished with agglomerated spherical grains at $\text{pH}=11.26$ (Fig. 3f). The typical morphology of SnS was achieved at $\text{pH}=10.62$ as shown in Fig. 3e, it is possible to observe an elongated grains shape or also called by other authors "rice-shaped" [3]. The observed pyramidal morphology in Fig. 3a is attributed to $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ according to XRD results. In Fig. 3b and c is observed that the pyramids are deformed, and some flakes appear however these flakes do not correspond to SnS. A complete morphology transformation is observed in Fig. 3d and e where it is possible to observe a change from flakes to rice-shaped, and this last morphology corresponds to SnS as was supported by XRD analysis. Increasing the pH value from 10.62 to 11.26 promotes a morphology transformation from rice-shaped into agglomerated spherical grains, this change in morphology can be related with the coexistence of both phases SnS and Sn_2S_3 as shown in XRD analysis.

The energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) results are shown in Table 1 for samples obtained under different pH values. The atomic percentage for Sn was varied from 92.14 to 34.87% while for S was varied from 7.86 to 65.13%. The high content of Sn for samples at $\text{pH}=8.44$ is due to the deposited films correspond to $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ and the Sn concentration is

decreased as the pH is increased. According to XRD analysis SnS films were obtained at $\text{pH}=10.62$ and the atomic percentage is 40.39% for Sn and 59.61% for S. The ratio $[\text{Sn}/\text{S}]=0.67$ revealed non-stoichiometric SnS films, however, our results show that it is possible to modulate the stoichiometry of SnS by varying the pH value. We believe that the Sn/S ratio close to 1 can be achieved around $\text{pH} 10.5$. Non-stoichiometric SnS films also have been obtained by other authors [2, 12, 13, 25].

Raman spectra results are shown in Fig. 4, it is possible to observe the appearing of vibrational modes corresponding to SnS films on copper substrates as the pH is increased from 8.44 to 11.62. The characteristic peaks located at 130 cm^{-1} , 186 cm^{-1} , 228 cm^{-1} and 264 cm^{-1} for samples obtained at $\text{pH}=8.44$, 9.25 and 9.52 are associated with $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ [26], this is in accordance with the identified material by XRD. For pH values higher than 9.52 the vibrational modes corresponding to $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ disappear and vibrational modes related with SnS can be obtained. SnS films on copper substrates were obtained successfully at $\text{pH}=10.62$ and several vibrational modes associated with SnS were identified at 83 cm^{-1} , 90 cm^{-1} , 94 cm^{-1} , 97 cm^{-1} , 109 cm^{-1} , 166 cm^{-1} , 175 cm^{-1} , 179 cm^{-1} , 185 cm^{-1} , 189 cm^{-1} , 193 cm^{-1} , 217 cm^{-1} , 222 cm^{-1} and 257 cm^{-1} [27–30]. In case when the pH increases to 11.26 another vibrational modes additional to SnS appear. Sn_2S_3 peaks were identified at 71 cm^{-1} and 308 cm^{-1} [30]. Also ternary compounds such as Cu_2SnS_3 were found at 327 cm^{-1} , 334 cm^{-1} and 349 cm^{-1} , the weak peak observed at 314 cm^{-1} corresponds to a secondary phase of CTS [31, 32]. These results show the formation of ternary compounds which are attributed to the copper substrate and therefore other compounds with copper were found such as copper oxide. The dashed lines show Raman modes associated with CuO at 75 cm^{-1} and 121 cm^{-1} [33], also another contribution at 292 cm^{-1} [34] is observed. Another binary copper oxide as Cu_2O was identified at 143 cm^{-1} [35].

Optical characterization of SnS films on copper substrates was carried out by diffuse reflectance from 350 nm to 2500 nm. Typically, optical measurements such as specular reflectance (R_s) and transmittance (T_s) are made on films deposited on glass substrates, however, in our case the substrate is a copper sheet and is not possible to obtain transmittance; therefore, diffuse reflectance (R) measurement was carried out to estimate the optical band gap using the Kubelka–Munk function ($F(R)$). In this work, the importance of Kubelka–Munk function is because the films exhibit multiple scattering and $F(R)$ provides a simple solution of obtaining information on the scattering and absorption from reflected light. The Kubelka–Munk function [28] is related to the absorption (K) and dispersion (S) coefficients from the diffuse reflectance as seen in the next equation.

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2)$$

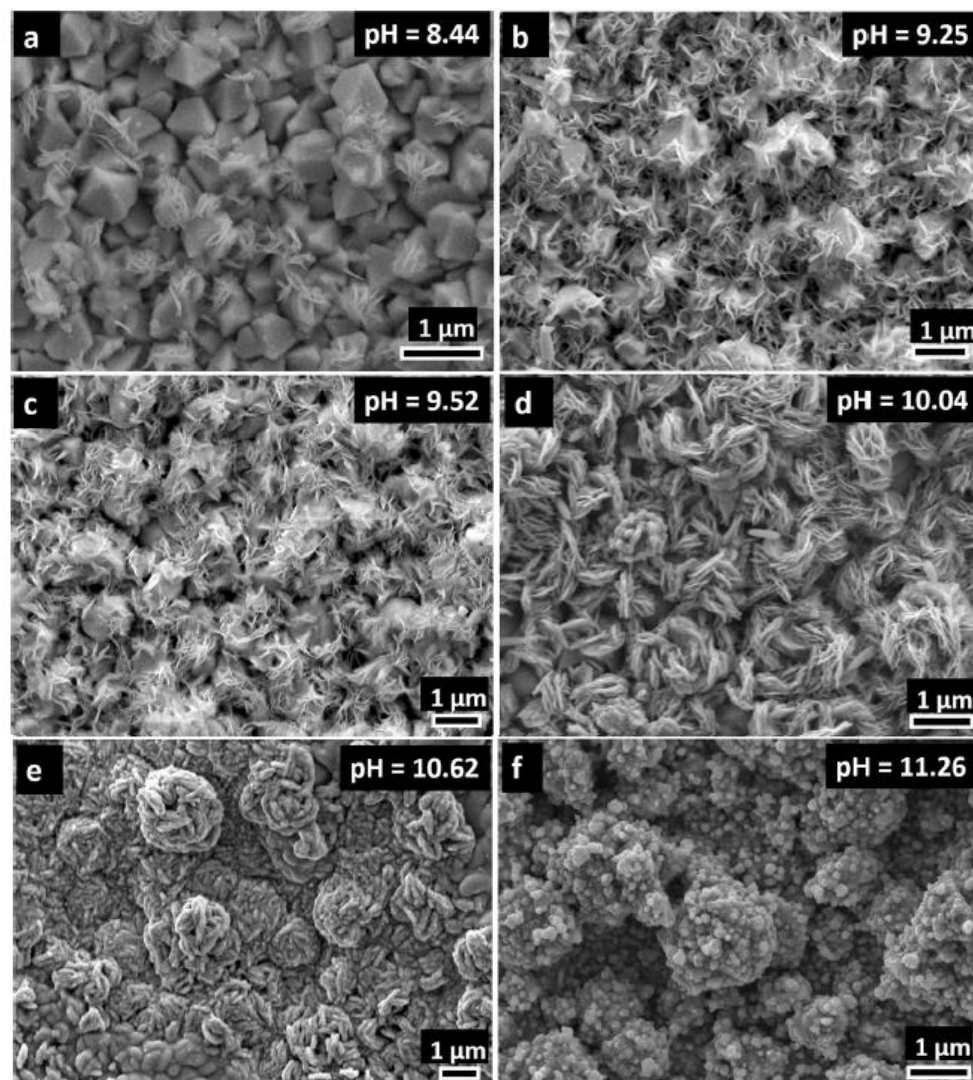


Fig. 3 Scanning electron microscopy of SnS thin films on copper substrates deposited under different pH values. **a** 8.44, **b** 9.25, **c** 9.52, **d** 10.04, **e** 10.62 and **f** 11.26

Table 1 Chemical composition of SnS thin films prepared by chemical bath deposition under different pH values on copper substrates

pH	Sn (at.%)	S (at.%)	Sn/S ratio
8.44	92.14	7.86	11.72
9.25	89.81	10.19	8.81
9.52	89.55	10.45	8.56
10.04	70.48	29.52	2.38
10.62	40.39	59.61	0.67
11.26	34.87	65.13	0.53

Figure 5 shows the Kubelka–Munk function ($F(R)$) versus wavelength for different pH values. $F(R)$ corresponds to absorption (α), and it is possible to observe a shift of the absorption, from short wavelengths (~ 650 nm) to large wavelengths (~ 1250 nm) as the pH is increased from 8.44 to 10.62. These results are important because they can be related to the transformation from tin oxy-hydroxide to SnS films. In case of pH value is 11.26, the abrupt drop of the absorption is not observed due to that the SnS films exhibit secondary phases such as Cu_2S , CTS and Sn_2S_3 .

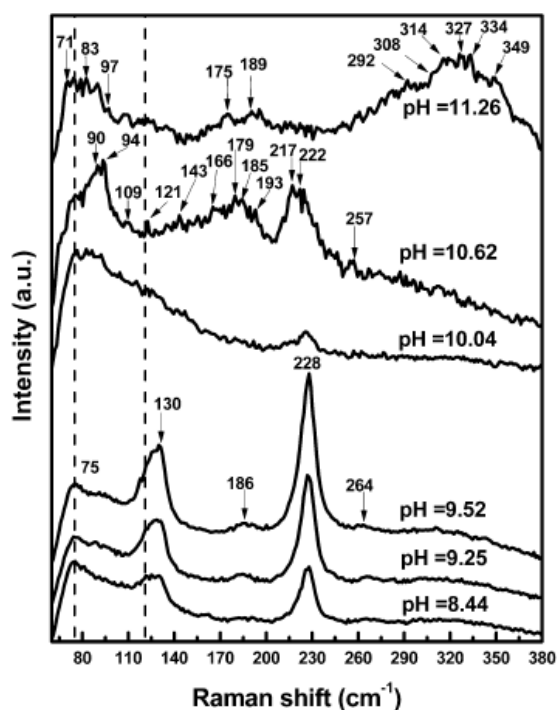


Fig. 4 Raman spectra of SnS films deposited under different pH values on copper substrates

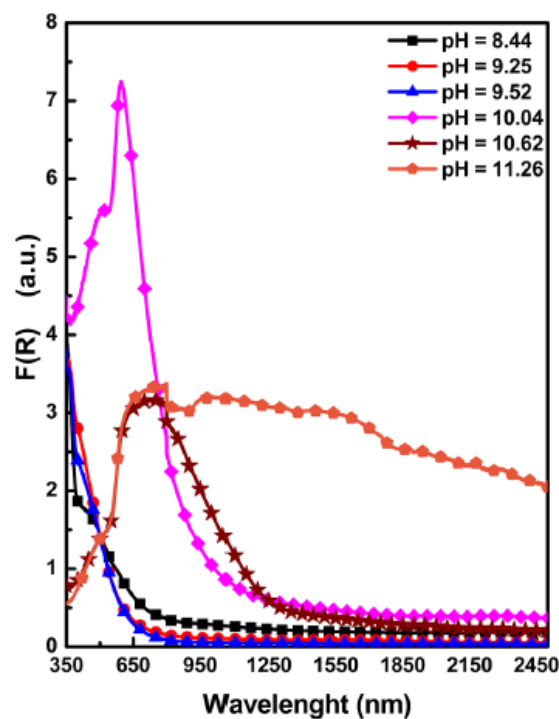


Fig. 5 $F(R)$ versus wavelength from diffuse reflectance for SnS films deposited on copper substrates

The band gap energy of the SnS films was determined from Tauc plot using the Kubelka–Munk function for diffuse reflectance. The equation to determine the band gap is as the following:

$$F(R)(h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

where A is a proportional constant, h is the Planck's constant, ν the light frequency, E_g the band gap energy and n indicates the transition type. For $n = 1/2, 2, 3/2$ and 3 the transitions are direct allows, indirect allows, direct forbidden and indirect forbidden, respectively. The difference between direct and indirect optical band gap is the position of the maximum and minimum energy of the valence and conduction bands. For direct transitions, the maximum of the valence band is located at the same wave vector (k) position than the minimum of the conduction band, while for indirect transitions, the maximum and minimum of the valence and conduction band, respectively, are in different positions [36]. Figure 6 shows the shifts of the band gap energy as the pH value increases from 8.44 to 11.26. Our analysis reveals that all samples exhibit direct optical band gap, then the transition type for SnS deposited on copper substrates was direct allow with $n = 1/2$. The value of n can be determined using $\ln(\alpha h\nu)$

versus $\ln(h\nu - E_g)$ [22], in this case n was calculated to be 0.42 which is very close to 0.5, this value corresponds to direct transitions, by another hand, if n gets nearly 2 is possible to obtain indirect transitions which does not occur in our case. In Fig. 6a the band gap values of 3.11, 3.04, 2.90 and 1.66 eV correspond to $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ films, there are no reports about films of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ on any substrate. However, other authors have reported band gap energy values between 2.30 and 3.20 eV for $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ nanocrystals. The band gap value of 1.66 eV is not in the reported range of 2.30–3.20 eV, this discrepancy can be associated to the transformation from $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ into SnS as can be related with XRD and Raman analysis. For samples obtained at pH 8.44 and 9.52, two linear parts are observed, one of them corresponds to the optical gap of tin oxy-hydroxide (plotted linear part) and the other could be related to impurity levels within the band gap [36]. The impurity levels are associated with sulfur content into tin oxy-hydroxide films, moreover other authors have reported the effects of sulfur concentration on optical properties of tin oxide films [37]. In Fig. 6b the band gap energy values of 1.17 and 0.61 eV are associated to SnS and Sn_2S_3 films on copper substrates, respectively. The energy value of 1.17 eV is in accordance with the reported gap values from 1.08 to 1.70 eV for SnS

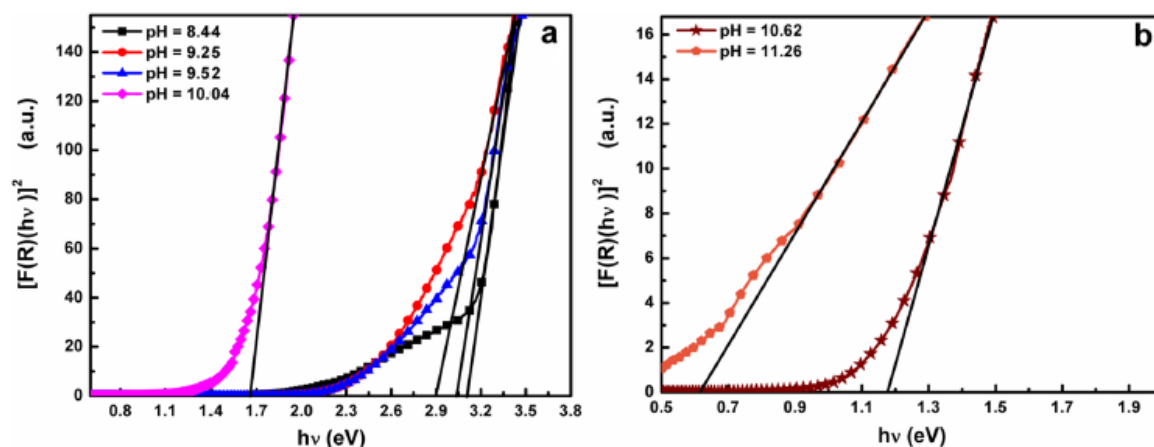


Fig. 6 Band gap variation for SnS films deposited on copper substrates. **a** Gap values for $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ films and **b** gap values for SnS and Sn_2S_3 films

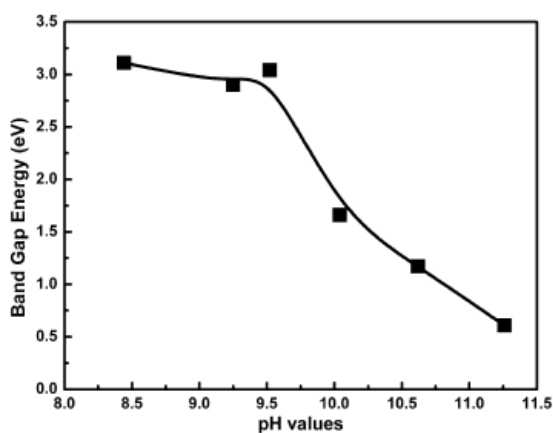


Fig. 7 Band gap variation versus pH for tin-oxyhydroxide and SnS films deposited on copper substrates

Table 2 Thickness of SnS films by chemical bath deposition under different pH values on copper substrates

pH	Film thickness (nm)
8.44	1585
9.25	1460
9.52	807
10.04	2069
10.62	1713
11.26	1312

between 55 and 960 nm by several deposition techniques on glass substrates [4, 46–48]. In our case, the obtained thickness for SnS films is around 1713 nm by CBD on copper substrates at pH 10.62.

4 Conclusions

[2, 3, 38], while the gap value of 0.61 eV related to Sn_2S_3 is justifiable because the samples contain secondary phases of Cu_2S , CTS and Sn_2S_3 [39–42]. These secondary phases result in a lower band gap energy than that reported between 0.95 and 2.20 eV [15, 43–45] for Sn_2S_3 .

Figure 7 shows the relationship for direct optical band gap and pH variation (band gap energy versus pH). The band gap variation is related to the pH value which indicates the formation of tin-oxyhydroxide or SnS films. The band gap energy around 3 eV is associated with tin-oxyhydroxide films while band gap energy lower than 1.5 eV SnS films are obtained.

In Table 2, are listed the SnS film thicknesses depending on the pH values. The thicknesses reported for SnS films are

Tin sulfide films have been successfully deposited on copper substrates by chemical bath deposition at 70 °C for 3 h. The obtaining of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ or SnS films is strongly influenced by the variation of the pH. Moreover, the use of copper substrates demonstrates its influence on the formation of hydromarchite films. When the pH value was increased to 10.62, SnS films with orthorhombic phase were obtained. XRD results show the transformation of $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ into SnS films. We notice a significantly morphological transformation from pyramidal shape to typical rice shape for SnS. Raman analysis confirmed the vibrational modes for $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, SnS and another compounds with copper, tin and sulfur. Compositional results show a decrease of tin percentage as the pH is increased and was found SnS nearly

stoichiometric at pH = 10.62. The band gap energy was calculated by diffuse reflectance on SnS films deposited on copper substrates. For $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ the band gap was around 3 eV, for SnS is around 1.17 eV and for Sn_2S_3 0.61 eV. In future investigations, the use of copper substrates will allow us to obtain solar cells with substrate configuration. We achieved a thickness around 1.7 micrometers for SnS films by a single immersion in the chemical bath, which is an adequate thickness for solar cell applications.

Acknowledgements M. M. Oropeza-Saucedo acknowledges the support received from VIEP-BUAP and thanks for the scholarship received from CONACyT. Authors are grateful to Dra. Laura Elvira Serrano for characterizations assistance in IFUAP laboratories. Also thanks to Dra. Primavera López for XRD measurements in CIDS-BUAP.

References

1. Y. Kumagai, L.A. Burton, A. Walsh, F. Oba, *Phys. Rev. Appl.* **6**, 14009 (2016)
2. U. Chalapathi, B. Poornaprakash, S.H. Park, *Sol. Energy* **139**, 238 (2016)
3. K. Hartman, J.L. Johnson, M.I. Bertoni, D. Recht, M.J. Aziz, M.A. Scarpulla, T. Buonassisi, *Thin Solid Films* **519**, 7421 (2011)
4. T.S. Reddy, M.C.S. Kumar, *RSC Adv.* **6**, 95680 (2016)
5. R.E. Banai, H. Lee, M.A. Motyka, R. Chandrasekharan, N.J. Podraza, J.R.S. Brownson, M.W. Horn, *IEEE J. Photovolt.* **3**, 1084 (2013)
6. G.G. Guillen, M.I.M. Palma, B. Krishnan, D.A. Avellaneda, S. Shaji, *J. Mater. Sci.* **27**, 6859 (2016)
7. T.H. Sajeesh, A.S. Cherian, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, *Energy Procedia* **15**, 325 (2012)
8. J. Henry, K. Mohanraj, S. Kannan, S. Barathan, G. Sivakumar, *J. Exp. Nanosci.* **10**, 78 (2015)
9. S.A. Bashkurov, V.F. Gremenok, V.A. Ivanov, *Semiconductors* **45**, 749 (2011)
10. N. Sato, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **85**, 153 (2005)
11. U. Chalapathi, B. Poornaprakash, S.H. Park, *Superlattices Microstruct.* **103**, 221 (2017)
12. P. Kevin, D.J. Lewis, J. Raftery, M.A. Malik, P. O'Brien, *J. Cryst. Growth* **415**, 93 (2015)
13. M.S. Selim, M.E. Gouda, M.G. El-Shaarawy, A.M. Salem, W.A.A. El-Ghany, *Thin Solid Films* **527**, 164 (2013)
14. M. Michalska, M. Andrzejczuk, K. Oberda, *J. Alloys Compd.* **726**, 388 (2017)
15. L.A. Burton, D. Colombara, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Dennler, A. Walsh, *Chem. Mater.* **25**, 4908 (2013)
16. D.J. Lewis, P. Kevin, O. Bakr, C.A. Muryn, M.A. Malik, P. O'Brien, *Inorg. Chem. Front.* **1**, 577 (2014)
17. S. M. Herron, A. Wangperawong, S. F. Bent, *Conf. Rec. IEEE photovoltaic specialists conference Ii*, 000368 (2011)
18. S.S. Tulenina, A.A. Timina, L.N. Maskaveva, V.F. Markov, *Russ. J. Appl. Chem.* **90**, 91 (2017)
19. P.P. Hankare, A.V. Jadhav, P.A. Chate, K.C. Rathod, P.A. Chavan, S.A. Ingole, *J. Alloys Compd.* **463**, 581 (2008)
20. S. Ghosh, S. Roy, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **81**, 769 (2017)
21. J. Ning, Q. Dai, T. Jiang, K. Men, D. Liu, N. Xiao, C. Li, D. Li, B. Liu, B. Zou, G. Zou, W.W. Yu, *Langmuir* **25**, 1818 (2009)
22. J. Xiao, Q.L. Wu, P. Liu, Y. Liang, H.B. Li, M.M. Wu, G.W. Yang, *Nanotechnology* **25**, 135702 (2014)
23. F. Pinakidou, E. Kaprara, M. Katsikini, E.C. Paloura, K. Simeonidis, M. Mitrakas, *Sci. Total Environ.* **551**, 246 (2016)
24. G.H. Yue, D.L. Peng, P.X. Yan, L.S. Wang, W. Wang, X.H. Luo, *J. Alloys Compd.* **468**, 254 (2009)
25. A.J. Ragina, K.V. Murali, K.C. Preetha, K. Deepa, T.L. Remadevi, *J. Mater. Sci.* **23**, 2264 (2012)
26. J. Khanderi, L. Shi, A. Rothenberger, *Inorg. Chim. Acta* **427**, 27 (2015)
27. S. Sohila, M. Rajalakshmi, C. Ghosh, A.K. Arora, C. Muthamizhchelvan, *J. Alloys Compd.* **509**, 5843 (2011)
28. A. Bhorde, A. Pawbake, P. Sharma, S. Nair, A. Funde, P. Bankar, M. More, S. Jadhav, *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* **124**, 1 (2018)
29. F. Ballipinar, A.C. Rastogi, *J. Alloys Compd.* **728**, 179 (2017)
30. J.S. Cruz, K.M. Leyva, N.R. Mathews, A.M. Galván, X. Mathew, *Chalcogenide Lett.* **12**, 415 (2015)
31. V.V. Brus, I.S. Babichuk, I.G. Orletskyi, P.D. Maryanchuk, V.O. Yukhymchuk, V.M. Dzhagan, I.B. Yanchuk, M.M. Solovan, I.V. Babichuk, *Appl. Opt.* **55**, B158 (2016)
32. J. Li, J. Huang, Y. Zhang, Y. Wang, C. Xue, G. Jiang, W. Liu, C. Zhu, *RSC Adv.* **6**, 58786 (2016)
33. B. Rebollo-Plata, M.P. Sampedro, G. Gallardo-Gomez, N. Ortega-Miranda, C.F. Bravo-Barrera, G. Daniel-Perez, B. Zenteno-Mateo, D. Hernandez-Cruz, S. Jimenez-Sandoval, *Rev. Mex. Fisica* **60**, 227 (2014)
34. J.F. Xu, W. Ji, Z.X. Shen, W.S. Li, S.H. Tang, X.R. Ye, D.Z. Jia, X.Q. Xin, *J. Raman Spectrosc.* **30**, 413 (1999)
35. B.K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P.J. Klar, Th Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heine-mann, J. Bläsing, A. Krost, S. Shokovets, C. Müller, C. Ronning, *Phys. Status Solidi B* **249**, 1487 (2012)
36. J.I. Pankove, *Optical processes in semiconductors* (Dover Publications Inc, New York, 1971), pp. 4–10
37. A. Elhat, M. Rouchdi, A. Hadri, C. Nassiri, F.Z. Chafi, B. Fares, L. Laanab, N. Hassanain, H. Labrim, A. Mzard, *Renew. Sustain. Energy Conf.* **978**, 195 (2016)
38. L. Sun, R. Haight, P. Sinsermsuksakul, S.B. Kim, H.H. Park, R.G. Gordon, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 181904 (2013)
39. T. Nomura, T. Maeda, T. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 04CR08 (2013)
40. M. Khadraoui, N. Benramdane, C. Mathieu, A. Bouzidi, R. Miloua, Z. Kebbab, K. Sahraoui, R. Desfeux, *Solid State Commun.* **150**, 297 (2010)
41. Z. Jia, Q. Chen, J. Chen, T. Wang, Z. Li, X. Dou, *RSC Adv.* **5**, 28885 (2015)
42. Q. Chen, X. Dou, Y. Ni, S. Cheng, S. Zhuang, *J. Colloid Interface Sci.* **376**, 327 (2012)
43. M.M. Bletska, D.I. Bletska, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **16**, 659 (2014)
44. T.J. Whittles, L.A. Burton, J.M. Skelton, A. Walsh, T.D. Veal, V.R. Dhanak, *Chem. Mater.* **28**, 3718 (2016)
45. K. Assili, K. Alouani, X. Vilanova, *Semicond. Sci. Technol.* **32**, 25002 (2017)
46. M.M. El-Nahass, H.M. Zeyada, M.S. Aziz, N.A. El-Ghamaz, *Opt. Mater.* **20**, 159 (2002)
47. A. Tanuševski, *Semicond. Sci. Technol.* **18**, 501 (2003)
48. Y. Gupta, C. Ravikant, A. Palakkandy, *Glob. Chall.* **2**, 1800017 (2018)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.