



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA**  
**ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA**

**CELIDAS SOLARES DE CALCOGENUROS DE ESTAÑO: DESARROLLO Y ESTUDIO DE  
AUMENTO DE DESEMPEÑO FOTOVOLTAICO**

**TESIS**  
**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**  
**DOCTOR EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:**  
**M.C VICTORIA ELENA GONZÁLEZ FLORES**

**TUTOR (ES) PRINCIPAL(ES)**  
**DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR, IER-UNAM**

**COMITÉ TUTOR**  
**DR. PADMANABHAN P. KARUNAKARAN NAIR, IER-UNAM**  
**DR. FERNÁNDEZ MADRIGAL ARTURO, IER-UNAM**  
**DR. SHARMA PANKAJ, IQ-UNAM**  
**DR. AVELLANEDA AVELLANEDA DAVID, UANL**

**TEMIXCO, MORELOS, JUNIO, 2019**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DR. PADMANABHAN P. KARUNAKARAN NAIR

Secretario: DR. FERNÁNDEZ MADRIGAL ARTURO

Vocal: DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR

1<sup>er.</sup> Suplente: DR. SHARMA PANKAJ

2<sup>d o.</sup> Suplente: DR. AVELLANEDA AVELLANEDA DAVID

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, TEMIXCO, MORELOS.

**TUTOR DE TESIS:**

DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR, IER-UNAM

-----  
**FIRMA**



# Dedico este proyecto a

(Luis Arturo)<sup>2</sup>

Luis Arturo, mi hijo. A quien he amado desde siempre. Por elegirme como su madre. Por iluminar mi vida con su vida, por hacerme la mujer más feliz del mundo y por ser el niño más encantador y mágico.

Luis Arturo, mi esposo y mejor amigo. Por amarme y dejarme volar. Por apoyarme a cumplir cada uno de mis sueños. Por darme amor y fuerza cada vez que estoy a punto de caer. Por estar ahí siempre.

A mis padres y mis hermanas. Por su apoyo y amor infinito.



## Agradecimientos

En especial a la Dra. Nair por darme la oportunidad de llevar a cabo este proyecto de investigación. Por ser un ejemplo para mí. Por su confianza, su paciencia y su cariño. Al Dr. Nair por todas sus enseñanzas, su apoyo en este trabajo de investigación y enseñarme a ver más allá de lo evidente.

Así mismo, un agradecimiento al Dr. Pankaj, Dr. David Avellaneda y Dr. Arturo Fernández, por todos los consejos y observaciones, los cuales me ayudaron a mejorar este trabajo de investigación.

Al Ing. Oscar Gómez-Daza por su apoyo en el laboratorio y su amistad. Al M. C. José Campos, por su apoyo en las mediciones de EDS y SEM. A M. en C María Luisa Ramón y a la Dra. Patricia E. Altuzar por las mediciones de rayos-x. Al Dr. David Avellaneda por su apoyo en las mediciones de XPS.

Agradezco también al Dr. Sanal por el desarrollo de la película de ZnMgO, así mismo al Ing. Antonio Mina, quien llevó a cabo el depósito de películas delgadas de ZnO, ZnO:Al, Ti y Ti/W, al Ing. Rafael Ballinas Morales quien realizó el depósito de SnS-ORT utilizando la técnica de autoclave y a Ana Karen Martínez quien me proporcionó el precipitado de SnS-CUB para llevar a cabo los tratamientos térmicos.

Al Dr. Tonio Buonassisi, líder del proyecto en el área de películas delgadas en el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT) por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio. Así mismo, al Dr. Juan Pablo Correa Bahena por su apoyo durante la estadía en el MIT, así como en la obtención de micrografías de las películas delgadas de SnS-CUB utilizando la técnica de SEM. Al estudiante de doctorado Alex Polizzotti por su apoyo y asesoría durante el tratamiento térmico de películas delgadas de SnS-CUB en atmosfera de H<sub>2</sub>S. Al M.C. James Serdy por su apoyo en el desarrollo de los tratamientos térmicos en atmosfera de argón. Al Centro de Materiales de Ciencia e Ingeniería (CMSE) por las facilidades brindadas en la capacitación y uso del equipo de XRD.

A la Dra. Ana Rosa García, por ser mi mentora dentro del laboratorio durante casi 3 años. A Luis Arturo por ser mi compañero en las etapas más importantes de mi vida, incluido el Doctorado. A Diana Llanderal quien ha sido una gran amiga y compañera incondicional. A todas las personas con las que he convivido dentro del Instituto, quienes más que compañeros son grandes amigos: Rafael Ballinas, Laura Guerrero, Ana Karen Martinez, Rebeca Aragón, Rohini Neendor, Geovani Vásquez, Jesús Capistran, Enue Barrios, Harumi Moreno, Antonio Mina, Jesus Alberto.

Agradezco también a CONACyT por la beca de doctorado otorgada. Así como a los proyectos PAPIIT IN116015, PAPIIT IN109719 CeMIESOL-P50 y ayudante de SNI III. Los apoyos económicos brindados por CeMIESOL-P50 y UNAM permitieron llevar a cabo una estancia en el MIT, así como asistir a congresos internacionales en donde se presentaron parte de los resultados mostrados en esta tesis.



## Resumen

---

El sulfuro de estaño es un material absorbedor semiconductor emergente utilizado en celdas solares. Las características de las películas delgadas de SnS reportadas en la literatura indican que este material tiene propiedades que son necesarias para el desarrollo de celdas solares con alta eficiencia de conversión. Dicho material presenta una brecha de energía ( $E_g$ ) entre 1.1 y 1.7 eV con alto coeficiente de absorción y se encuentra compuesto por elementos relativamente abundantes. Además, las películas delgadas de SnS pueden ser obtenidas por métodos simples y de bajo costo. Siendo un material novedoso en celdas solares, la eficiencia récord reportada hasta el momento para celdas solares de película delgada de SnS es de 4.36%. Por lo cual se requieren mayores investigaciones en la optimización de las propiedades de las películas de SnS y los otros componentes, así como en la fabricación del dispositivo para alcanzar altas eficiencias de conversión en estas celdas solares.

La presente tesis está basada en el trabajo llevado a cabo hacia el desarrollo de celdas solares con películas absorbedoras de SnS con estructura cúbica (SnS-CUB) depositadas por un método químico y su incremento en la conversión fotovoltaica. La metodología presentada aquí resulta en películas delgadas de SnS con espesor de 200 nm, una brecha de energía de 1.76 eV y un coeficiente de absorción óptica en el orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  a una energía de fotón  $> 2 \text{ eV}$ , así como una conductividad eléctrica en el orden de  $10^{-5}$ - $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

El SnS-CUB mantiene su estructura cristalina aun cuando es depositado sobre diferentes materiales, así como cuando el depósito químico se lleva a cabo a temperaturas de 60 °C. Los tratamientos térmicos llevados a cabo en películas delgadas de SnS-CUB y detallados en esta tesis confirman la estabilidad de este material en un amplio rango de condiciones de horneado. Dicha cualidad ha sido recientemente discutida por algunos grupos de investigación, designando a la fase cúbica del SnS como “metaestable”. Sin embargo, en este trabajo se observa que la estructura de SnS-CUB en las películas delgadas es estable a una temperatura de horneado de 400 °C, y hasta 500 °C bajo ciertas condiciones.

El voltaje de circuito abierto,  $V_{oc}$ , es uno de los parámetros a mejorar en las celdas solares de SnS. El análisis de alineamiento de bandas de energía en estructuras de celdas solares es una herramienta importante usada para resolver este problema. Aunque existen varios reportes relacionados con lo anterior para celdas solares de SnS, la mayoría de ellos se enfoca en películas delgadas de SnS con estructura cristalina ortorrómbica. Por lo tanto, en este trabajo, un análisis teórico preliminar de alineación de bandas entre el SnS-CUB y diferentes materiales usados como tipo n en celdas solares, principalmente CdS es llevado a cabo.

El desarrollo de celdas solares en configuración sustrato y superestrato con variaciones en el espesor de SnS-CUB y sulfuro de cadmio (CdS) así como en la adición de otras películas de conductividad tipo p es un punto importante en el presente trabajo. Los resultados muestran una eficiencia de 0.9 % para la celda con estructura TEC 15 (vidrio con recubrimiento de  $\text{SnO}_2\text{:F}$ /CdS (156 nm)/SnS-CUB(700 nm)/C, la cual incrementa hasta 1.38% cuando una película de SnS-ORT es incorporada en la celda solar. El  $V_{oc}$  de 0.488 V en dicha estructura es más alto que el reportado en la celda solar de SnS-ORT con una eficiencia de conversión de 4.36%. La difracción de rayos-x de la celda solar TEC 15/CdS (100 nm)/SnS-CUB (200 nm)/SnS-ORT (300 nm)/C-Ag indica la presencia de películas delgadas de SnS-CUB y SnS-ORT en la estructura.

En el caso de celdas solares desarrolladas en configuración sustrato, los resultados indican que la incorporación de ZnMgO en lugar de ZnO como película buffer en la estructura acero inoxidable (SS)/SnS-CUB/ZnMgO/ZnO: Al/Ag mejora el parámetro de  $V_{oc}$ , lo cual está en acuerdo con lo reportado por otros grupos de investigación. Finalmente, la tesis también describe el desarrollo de celdas solares de SnS-CUB sobre sustratos de vidrio recubiertos con titanio y titanio/tungsteno como contactos traseros. La eficiencia de las celdas solares es de 0.34 % en el caso de titanio y 0.5% con Ti/W, con valores de  $V_{oc}$  muy cercanos a los reportados en celdas solares depositadas sobre acero inoxidable como contacto posterior. Tras un tratamiento térmico a 400 °C, un incremento en la densidad de corriente de corto circuito,  $J_{sc}$ , de hasta 18 mA/cm<sup>2</sup> es observado en estas celdas solares.

## Abstract

---

Tin sulfide is an emerging semiconductor solar cell absorber material. The characteristics of SnS thin films reported in the literature indicate that this material has properties that are necessary for developing solar cells with high conversion efficiency. It has an energy band gap between 1.1 and 1.7 eV with a high absorption coefficient and is of relatively abundant elements. In addition, thin films of SnS can be obtained by simple and low-cost methods. Being of recent entry as a solar cell material, the highest efficiency recorded so far for SnS thin film solar cells is 4.36%. It requires further research in optimizing the material properties of thin films of SnS and other components and in device fabrication to achieve a higher efficiency of conversion in these solar cells.

The present thesis is based on the work carried out toward development of solar cells with absorber thin films of SnS with cubic structure (SnS-CUB) deposited by a chemical method and increasing their photovoltaic conversion. The methodology presented here results in thin SnS films with 200 nm of thickness, an energy band gap of 1.76 eV and an optical absorption coefficient in the order of  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  at a photon energy  $> 2 \text{ eV}$  and an electrical conductivity in the order of  $10^{-5}$ - $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

The SnS-CUB maintains its crystalline structure even when it is deposited on different materials as well as when the chemical deposition is carried out at temperatures of  $60^\circ \text{ C}$ . The thermal treatments carried out in SnS-CUB thin films and detailed in this thesis confirm the stability of this material in a wide range of annealing conditions. This quality has recently been raised by some research groups, designating the cubic phase of SnS as “metastable”. However, in this research work it is shown that the SnS-CUB structure of the thin films is stable up to an annealing temperature of  $400^\circ \text{ C}$ , and up to  $500^\circ \text{ C}$ , under certain conditions.

The open circuit voltage,  $V_{oc}$ , is one of the parameters to be improved in solar cells of SnS. The analysis of alignment of energy bands in solar cell structures is an important tool used to understand and solve this problem. Although there are several reports related to this in the case of SnS solar cells, most of these focus on the SnS thin films of orthorhombic

crystal structure. Thus, in this work, a preliminary theoretical analysis of band alignment between the SnS-CUB and different materials used as n-type material in solar cells, mainly the CdS is carried out.

The development of solar cells in substrate and superstrate configurations with variations in thickness of SnS-CUB and cadmium sulfide (CdS) as well as with the addition of other films p-type conductivity is an important aspect of the present work. The results show an efficiency of 0.9% for the cell with structure TEC 15 (glass with SnO<sub>2</sub>:F coating)/CdS (156 nm)/SnS-CUB(700 nm)/C, which increases up to 1.38% when an SnS-ORT thin film is incorporated in this solar cell. The  $V_{oc}$  of 0.488 V in that structure is higher than that reported in the SnS-ORT cell with solar cell conversion efficiency of 4.36%. The x-ray diffraction of the solar cell TEC 15/CdS (100 nm)/SnS-CUB (200 nm)/SnS-ORT (300 nm)/C/ Ag indicates the presence of SnS-CUB and SnS-ORT thin films in the structure.

In the case of solar cells developed in the substrate configuration, the results indicate that the incorporation of ZnMgO in place of ZnO as buffer in the structure Stainless steel (SS)/SnS-CUB/ZnMgO/ZnO: Al/Ag improves the parameter  $V_{oc}$ , which is in agreement with that reported by various other research groups. Finally, the thesis also deals with the results on the development of solar cells of SnS on glass substrates coated with titanium and titanium/tungsten as back contacts. The efficiency of these solar cells is 0.34% in the case of titanium, while it is 0.5% using Ti/W, with  $V_{oc}$  values very close to that reported in solar cells incorporating a stainless-steel rear contact. After a thermal treatment at 400 ° C, an increase in the short circuit current density ( $J_{sc}$ ) of up to 18 mA/cm<sup>2</sup> is observed in these solar cells.

## Prefacio

---

Tanto el azufre como el estaño son elementos relativamente abundantes en comparación con elementos como el indio o el telurio, los cuales también han sido usados en celdas solares de películas delgadas. La abundancia del estaño es de 2.2 ppm, mientras que la del azufre es de 260 ppm. Por otro lado, la toxicidad de los elementos es baja en comparación con la del plomo o el arsénico, y considerando la gran demanda que ha adquirido el uso de sistemas fotovoltaicos, la abundancia y la toxicidad de los elementos participantes es un factor que debe tomarse en cuenta en el desarrollo de celdas solares.

El sulfuro de estaño es un material que recientemente ha llamado la atención en el área de desarrollo fotovoltaico. Generalmente presenta una estructura ortorrómbica con parámetros de red de  $a= 11.18 \text{ \AA}$ ,  $b=3.98 \text{ \AA}$  y  $c= 4.329 \text{ \AA}$ . Sin embargo, recientemente se ha encontrado que el sulfuro de estaño puede también obtenerse con una estructura cúbica (SnS-CUB), con una constante de red de  $11.587 \text{ \AA}$ .

En la literatura han sido reportadas celdas solares utilizando SnS como material absorbedor. Sin embargo, la eficiencia máxima alcanzada hasta el momento ha sido solamente de 4.36 % para una celda solar de SnS-ORT. Dentro de las razones por las que la eficiencia en celdas solares de SnS no ha superado el 4.36% se encuentran: i) baja cristalinidad del material, que solo en algunos casos puede ser mejorada por tratamientos térmicos a temperaturas cerca de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  o uso de gases tóxicos como  $\text{H}_2\text{S}$ , ii) formación de fases no deseadas dentro de la capa absorbidora, tales como  $\text{SnS}_2$  o  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , iii) inadecuada alineación de bandas entre el semiconductor y la capa ventana y iv) contactos inadecuados que promueven la formación de compuestos que resultan perjudiciales en el desempeño de la celda solar ( $\text{MoS}_2$ , por ejemplo).

En la literatura existen diversos estudios acerca del depósito de películas delgadas de SnS-ORT, sus propiedades ópticas y eléctricas, el efecto de los tratamientos térmicos en sus características y su aplicación en celdas solares. Sin embargo, en el caso de películas delgadas de SnS-CUB los reportes acerca de la estabilidad, los métodos de depósito de dicho

material, las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas después de ser horneadas y el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos incorporando SnS-CUB es menor.

Considerando lo anterior, la presente tesis se enfoca en el desarrollo de celdas solares SnS-CUB utilizando diferentes estrategias que permitan incrementar el desempeño fotovoltaico de las mismas. Dichas estrategias están enfocadas principalmente a la película de SnS-CUB, buscando mejorar su cristalinidad, así como sus propiedades ópticas y eléctricas. Sin embargo, este trabajo de investigación también considera el uso de diferentes capas ventana y contactos metálicos, así como tratamientos térmicos adicionales en la celda solar. Los puntos mencionados anteriormente se encuentran descritos dentro de los seis capítulos presentados en esta tesis, los cuales se resumen de la siguiente manera:

- Capítulo 1: Se presenta una revisión bibliográfica relacionada con los diferentes métodos utilizados en el depósito de películas delgadas de SnS-CUB y SnS-ORT y como las variaciones en algunas de sus condiciones afectan las características de estos materiales. Además, de acuerdo con la literatura, se muestra el efecto de los tratamientos térmicos en las propiedades de las películas delgadas de SnS-CUB y ORT, su aplicación en celdas solares y las razones principales de que las eficiencias en estos sistemas fotovoltaicos no hayan podido superar el 4.36 % de eficiencia.
- Capítulo 2: Se describe el método de depósito de las películas delgadas de SnS-CUB a detalle. Se presenta la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas delgadas obtenidas. Además, se presentan algunas variaciones en las condiciones del depósito y su efecto en las propiedades de las películas. Así mismo, se muestra que el depósito de películas de SnS-CUB sobre diferentes materiales no genera un cambio en el patrón de difracción de rayos-x y por lo tanto en su estructura cristalina.
- Capítulo 3: En este capítulo son presentados tratamientos térmicos llevados a cabo en las películas delgadas de SnS-CUB y el efecto en sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. Cada una de las secciones corresponde con el horneado de las películas delgadas realizado en atmósfera de nitrógeno, argón y H<sub>2</sub>S. Los resultados presentados en

este capítulo son de gran importancia puesto que muestran la estabilidad del SnS-CUB bajo ciertas condiciones de presión, temperatura y duración del horneado.

- Capítulo 4: Presenta un análisis de heterouniones de SnS-CUB. Aunque el enfoque se centra en la heterounión de SnS/CdS, también se presentan algunos materiales propuestos por otros grupos de investigación para ser utilizados como capa-n. Una simulación utilizando el software SCAPS 1D para la heterounión SnS-CUB/CdS también es descrita en este capítulo.
- Capítulo 5: Se enfoca en el desarrollo de diferentes estructuras de celdas solares en configuración superestrato utilizando una película de SnS-CUB. En la celda solar de SnS-CUB/CdS se describe el efecto tanto del material absorbedor como de la capa ventana. Además, se muestran los parámetros de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF y  $\eta$  de las celdas solares de SnS-CUB incorporando SnS-ORT y ZnS. La relevancia de este capítulo se debe a que presenta la celda solar con mayor eficiencia de esta tesis.
- Capítulo 6: Se describe el desarrollo de celdas solares de SnS-CUB en configuración sustrato. En este capítulo se incluye la incorporación de ZnMgO y su efecto en los parámetros de las celdas solares desarrolladas en el presente trabajo de investigación. Además, se muestra el desarrollo de las celdas solares de SnS-CUB sobre tres sustratos con metales, así como tratamientos térmicos a temperaturas de 400 °C en algunas de las celdas solares de SnS-CUB en configuración sustrato.

En seguida de los seis capítulos presentados en esta tesis de investigación se muestran las conclusiones generales del trabajo llevado a cabo. En éstas se resumen los resultados más relevantes y sobresalientes, así como su aportación al estado actual del estudio de SnS-CUB y su incorporación en celdas solares.

Finalmente, se describen las sugerencias para el trabajo a futuro, las cuales enlistan una serie de estrategias propuestas para alcanzar eficiencias de conversión mayores al 2% y se basan en los conocimientos adquiridos y presentados en este trabajo de investigación.



## Índice General

---

	<b>Pag.</b>
<b>1 Antecedentes</b>	1
1.1 Introducción	1
1.2 Celdas solares comerciales	2
1.3 Celdas solares de película delgada utilizando elementos abundantes	3
1.4 Películas delgadas de SnS	3
1.4.1 Depósito de películas delgadas de SnS	4
1.4.2 Sulfuro de estaño cúbico (SnS-CUB)	7
1.4.3 Tratamientos post-depósito de películas delgadas de SnS	12
1.4.4 Celdas solares de SnS	15
1.4.5 Alineación de bandas entre el SnS y diferentes materiales utilizados como capa ventana	19
1.5 Alcance del presente trabajo	21
<b>2 Películas delgadas de SnS-CUB</b>	23
2.1 Introducción	23
2.2 Depósito de películas delgadas de SnS-CUB	26
2.3 Caracterización de películas delgadas	28
2.4 Caracterización estructural, óptica y eléctrica de películas delgadas de SnS-CUB	29
2.5 Variaciones en el depósito químico de SnS-CUB	36
2.5.1 Perfil de crecimiento a diferentes temperaturas	36
2.5.2 Crecimiento de películas delgadas bajo diferentes relaciones de Sn/S	39
2.5.3 Crecimiento de SnS-CUB sobre diferentes sustratos	40
2.6 Conclusiones	42
<b>3 Estabilidad térmica de películas delgadas de SnS-CUB</b>	43
3.1 Tratamientos térmicos en películas delgadas de SnS-CUB a diferentes temperaturas en atmosfera de nitrógeno	43
3.2 Tratamientos térmicos en películas delgadas de SnS-CUB a diferentes temperaturas en atmosfera de argón	57

3.3 Tratamientos térmicos en películas delgadas de SnS-CUB a diferentes temperaturas en atmosfera de H <sub>2</sub> S	61
3.4 Conclusiones	64
<b>4 Análisis teórico de heterouniones de SnS-CUB</b>	67
4.1 Diagrama de bandas planas de la heterounión CdS/SnS	67
4.2 Simulación en SCAPS de la heterounión CdS/SnS	73
4.3 Conclusiones	76
<b>5 Celdas solares de SnS-CUB en configuración superestrato</b>	79
5.1 Introducción	79
5.2 Desarrollo de celdas solares de SnS en configuración superestrato	79
5.2.1 Preparación de sustratos	79
5.2.2 Depósito de películas delgadas de CdS y ZnS	80
5.2.3 Depósito de películas absorbedoras de SnS-CUB y SnS-ORT (Autoclave)	81
5.2.4 Colocación de contactos	83
5.2.5 Caracterización de las celdas solares desarrolladas	84
5.3 Resultados	84
5.3.1 Celdas solares en configuración sustrato con estructura TEC 15/CdS/SnS-CUB/C (serie i)	84
5.3.1 Celdas solares en configuración sustrato con estructura TEC 15/CdS/ZnS/SnS-CUB/C (serie ii)	86
5.2.3 Celdas solares en configuración sustrato con estructura TEC 15/ZnS/CdS/SnS-CUB/C (serie iii)	87
5.2.4 Celdas solares en configuración sustrato con estructura TEC 15/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/Ag (serie iv)	88
5.4 Conclusiones	92
<b>6 Celdas solares de SnS-CUB en configuración sustrato</b>	93
6.1 Introducción	93
6.2 Desarrollo de celdas solares de SnS en configuración sustrato	94
6.2.1 Sustratos	94

6.2.2 Depósito de películas absorbedoras de SnS-CUB SnS-ORT (Depósito químico)	96
6.2.3 Depósito de películas delgadas de CdS, ZnO, ZnMgO y ZnO:Al	97
6.2.4 Contactos metálicos delanteros	98
6.2.5 Caracterización de las celdas solares desarrolladas	98
6.3 Resultados	99
6.3.1 Celdas solares con estructura acero inoxidable/SnS-CUB/CdS/ZnO (o ZnMgO)/ZnO:Al/Ag (serie i)	99
6.3.2 Celdas solares sobre sustratos de titanio con estructura vidrio/Ti (o Ti/W)/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al (serie ii)	102
6.3.3 Celdas solares utilizando SnS-CUB Y SnS ORT vidrio/titanio/SnS- ORT/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag (serie iii)	105
6.3.4 Celdas solares con tratamientos térmicos, de estructura vidrio/SnS- CUB (T.T a 400 °C)/ CdS/ZnO/ ZnO:Al/Ag (serie iv)	108
6.4 Conclusiones	111
<b>Conclusiones Generales</b>	113
<b>Sugerencias para trabajo futuro</b>	117
<b>Referencias</b>	119
<b>Publicaciones</b>	133



## Índice de Figuras

---

<b>Fig.</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
1.1	Participación de energías renovables en el consumo de energía final total [3].	1
1.2	Aportación de cada una de las fuentes renovables de energía en la generación de energía eléctrica [4].	1
1.3	Esquema general de una celda solar [7]	2
1.4	Principales configuraciones para celdas solares de películas delgadas de sulfuro de estaño: a) configuración sustrato y b) configuración superestrato [62].	16
2.1	Diagrama mostrando los pasos posibles para cada uno de los mecanismos propuestos en el depósito de películas delgadas. Ion por ion: a) Difusión de los iones de metales y calcogenuros al sustrato, b) nucleación de los iones facilitados por el sustrato para formar el calcogenuro de metal y crecimiento de núcleos por adsorción de los iones disueltos en solución. Clúster por clúster: c) Difusión de partículas coloidales del calcogenuro de metal al sustrato, d) Difusión de partículas coloidales de complejos de metales con grupos hidroxilo y grupos acomplejantes para dar lugar a un intercambio con los iones calcogenuros y, posteriormente, formación de calcogenuros de metales [76].	24
2.2	a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con $a = 11.587 \text{ \AA}$ propuesta en [26]. b) Patrón de difracción de rayos-x de una película de SnS-CUB depositada a $17 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas y posteriormente a $8 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 21 h.	30
2.3	Espectro survey de XPS para una película de SnS-CUB.	32
2.4	Espectro de XPS para Sn y S en una película de SnS-CUB.	32
2.5	Análisis de propiedades ópticas de la película delgada de SnS-CUB tal y como fue depositada a partir de mediciones de a) Transmitancia, reflectancia y la suma de ambas, b) coeficiente de absorción óptica, c) variación de $(\alpha h\nu)$	33

- con respecto a  $h\nu$  para el análisis de la brecha de energía y d) conductividad eléctrica de una película de SnS-CUB de 400 nm de espesor.
- 2.6 Forma típica de la curva de crecimiento de una película delgada, mostrando el espesor en función de la duración de depósito [67]. 35
- 2.7 Micrografías una película delgada de SnS-CUB con espesor de 600 nm, depositada a 17 °C durante 3 horas y a 8 °C durante 21 horas. a) Micrografía FESEM superficial, b) Micrografía FESEM lateral, considerando tres depósitos consecutivos, llevando a cabo el proceso de enjuague y secado entre uno y otro depósito y c) Micrografía FESEM lateral con dos depósitos consecutivos, omitiendo el paso de lavado de la película. 37
- 2.8 Perfil de crecimiento de películas delgadas de SnS a diferentes temperaturas. 37
- 2.9 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26]. b-e) Patrón de XRD de películas delgadas de SnS preparadas por depósito químico a diferentes temperaturas. 38
- 2.10 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.567 \text{ \AA}$  propuesta en [26], b-f) Patrón de XRD de películas delgadas de SnS-CUB sobre diferentes sustratos. Tabla de intensidades porcentuales de los picos más representativos de la película. 41
- 3.1 Análisis de composición por EDS de a) películas delgadas de SnS-CUB y b) polvo precipitado de SnS-CUB tal y como fueron depositados y horneadas a diferentes temperaturas. 44
- 3.2 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26], patrón de difracción de rayos-x de i) películas delgadas y ii) precipitado de SnS-CUB b) tal y como fueron preparados, y con tratamientos térmicos a c) 300 °C y d) 400 °C en  $N_2$  (30 Torr). 45
- 3.3 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26]. Patrón de difracción de rayos-x de películas delgadas de SnS-CUB horneadas a 500 °C durante b) 5 minutos y c) 15 minutos en atmosfera de nitrógeno. i) obtenido a un ángulo rasante de  $0.5^\circ$ , ii) en modo estándar; iii) XRD del polvo precipitado de SnS-CUB. 48

- 3.4 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  49  
propuesta en [26]. b) Patrón de XRD de SnS-CUB de una película delgada  
obtenido i) obtenido a un ángulo de rasante de  $0.5^\circ$  y ii) en modo estándar y  
iii) polvo precipitado, horneados a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. c) patrón de  
difracción de polvo comercial de SnS-ORT iv) sin tratamiento térmico y v)  
horneado a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante media hora. d) patrón de difracción de SnS-ORT.
- 3.5 a) Transmitancia óptica (T), y b) reflectancia especular (R) de películas 52  
delgadas de SnS-CUB de 400 nm con y sin tratamiento térmico. c) variación  
del coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) para el material evaluado, con  
respecto a  $h\nu$ ; d), e), f) y g) variación de  $\alpha h\nu$  con respecto a  $h\nu$  para el análisis  
de la brecha de energía en la muestra de SnS-CUB tal y como fue  
depositada, y las películas horneadas a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  
respectivamente.
- 3.6 Fotoconductividad de películas delgadas de SnS-CUB con tratamientos 54  
térmicos durante 30 minutos a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , así como a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  
5 y 15 minutos y su comparación con una película sin tratamiento térmico.  
Todas las mediciones se hicieron sobre la superficie de la muestra bajo  
iluminación de una lámpara de tungsteno-halógeno de  $1000 \text{ W/m}^2$  en el  
periodo de 5 a 10 segundos utilizando electrodos de plata.
- 3.7 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  55  
propuesta en [26], b) patrón de difracción de rayos-x de una película delgada  
de SnS-CUB horneada a i)  $425^\circ\text{C}$  durante 30 minutos y ii) a  $435^\circ\text{C}$  durante  
60 min. c) Patrón de difracción de rayos-x de SnS-ORT.
- 3.8 a) Transmitancia óptica (T), y reflectancia especular (R), b) variación del 56  
coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) con respecto a  $h\nu$ , c) variación de ( $\alpha h\nu$ )  
con respecto a  $h\nu$  para el análisis de la brecha de energía, d)  
fotoconductividad de las películas de SnS-CUB horneadas a i)  $425 \text{ }^\circ\text{C}$  (30  
min), ii)  $435 \text{ }^\circ\text{C}$  (60 min) y iii)  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (30 min).
- 3.9 Micrografías de las películas de sulfuro de estaño horneadas a temperaturas 58  
de a)  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y b)  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora, c)  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 horas, d)  $400$   
 $^\circ\text{C}$  en presencia de azufre y e)  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora.

- 3.10 Patrón de difracción de rayos-x de películas delgadas de SnS-CUB bajo tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, llevados a cabo en un horno tubular con flujo de argón continuo. 60
- 3.11 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26], así como de películas delgadas de SnS-CUB horneadas a una temperatura de b)  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y c)  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora, en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  (4%), i) escala lineal y ii) escala logarítmica), d) Patrón de difracción de rayos-x de SnS-ORT. 63
- 3.12 Fotoconductividad de películas de SnS-CUB horneadas a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  en atmosfera del 4% de  $\text{H}_2\text{S}$ . 64
- 4.1 Diagrama de bandas planas entre el SnS-CUB, SnS-ORT como materiales absorbedores y el CdS como capa ventana. 70
- 4.2 Diagrama de bandas planas entre el SnS-CUB y diferentes materiales con conductividad tipo p. Los datos de  $\chi$  y  $E_g$  han sido tomados de [111]. 71
- 4.3 Diagrama de bandas en equilibrio (oscuridad) obtenido a través de la simulación en SCAPS 1D, correspondiente al SnS-CUB (500 nm) y el CdS (100 nm). 73
- 4.4 Diagrama de bandas bajo iluminación, obtenido a través de la simulación en SCAPS 1D, correspondiente a la heterounión a) SnS-CUB (500 nm)/CdS (100 nm) y b) SnS-ORT (500 nm)/CdS (100 nm). 74
- 4.5 a) Curvas J-V obtenidas a través de la simulación en SCAPS 1D, b) cambio en la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) y eficiencia solar,  $\eta$ , respecto a la variación en el espesor de SnS-CUB en una celda solar con heterounión SnS-CUB/CdS. 75
- 4.6 Curvas J-V obtenidas a través de la simulación en SCAPS 1D en una celda solar con heterounión SnS-ORT/SnS-CUB/CdS. Variación en la eficiencia respecto al espesor de SnS-ORT y SnS-CUB. 76
- 5.1 a) Micrografía FESEM superficial y b) Patrón de XRD de una película delgada de SnS-ORT con espesor de 300 nm depositada por el método de depósito químico asistido por presión. 81

5.2	a) Transmitancia óptica (T), y reflectancia especular (R), b) variación del coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) con respecto a $h\nu$ , c) variación de ( $\alpha h\nu$ ) con respecto a $h\nu$ para el análisis de la brecha de energía, d) fotoconductividad de una película de SnS-ORT con espesor de 300 nm depositada por el método de depósito químico asistido por presión.	82
5.3	Esquema de las celdas solares de sulfuro de estaño cúbico en configuración superestrato.	83
5.4	Efecto del espesor de una película delgada de SnS-CUB tal y como fue depositada en la densidad de corriente fotogenerada para una celda solar de SnS-CUB. Se anexa una ampliación de esta gráfica en el rango de 0 a 850 nm, para mayor claridad.	85
5.5	Curva de V-J de una celda solar de sulfuro de estaño en configuración superestrato con estructura TCO/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/C/Ag.	89
5.6	a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con $a = 11.587 \text{ \AA}$ propuesta en [26], Patrón de XRD de la celda solar de SnS-CUB y SnS-ORT en configuración superestrato con estructura TCO/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/C/Ag obtenido a un ángulo rasante de b) $2.5^\circ$ , c) $1.5^\circ$ y $0.5^\circ$ ; d) Patrón de XRD de SnS-ORT (PDF #39-0354).	90
6.1	Patrón de XRD de a) SnS-ORT (No. 01-071-3681), b) Película delgada de SnS-ORT obtenida por depósito químico a $55^\circ\text{C}$ y c) película de SnS-ORT horneada a $400^\circ\text{C}$ .	97
6.2	Esquema de las celdas solares de sulfuro de estaño en configuración sustrato con diferentes espesores de CdS, utilizando i-a) ZnO, y i-b) ZnMgO como capa ventana.	99
6.3	Curva J-V de una celda solar de configuración Inox/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag con cambio en el espesor de la película de CdS.	100
6.4	Curva de J-V de una celda solar de configuración Inox/SnS-CUB/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag con cambio en el espesor de la película de CdS.	101
6.5	a) Patrón de difracción de rayos-x de una película de SnS-CUB de 600 nm tal y como fue depositada, b) patrón de difracción de rayos-x de una celda	102

- solar utilizando SnS-CUB, con estructura Inox/SnS-CUB/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag.
- 6.6 Esquema de las celdas solares de sulfuro de estaño en configuración sustrato utilizando titanio depositado sobre vidrios Corning como contacto trasero. 103
- 6.7 Curva de J-V una celda solar con configuración Vidrio/Titanio/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag. 104
- 6.8 Curva de J-V de una celda solar con configuración Vidrio/Titanio/SnS-ORT/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag. 106
- 6.9 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26]. Celda solar de SnS-CUB/SnS-ORT utilizando SnS-ORT depositado por el método de b) baño químico y c) autoclave, d) patrón de difracción de rayos-x de SnS-ORT. Las gráficas anexadas 2-b) y 2-c) corresponden a una ampliación de las figuras b) y c) en la escala de  $2\theta = 26$  a  $35.5^\circ$ . 107
- 6.10 Esquema de las celdas solares de sulfuro de estaño en configuración sustrato utilizando titanio depositado sobre vidrios Corning como contacto trasero: Variaciones en los tratamientos térmicos sobre la estructura Vidrio/Ti/SnS. 108
- 6.11 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26]. b) celda solar con estructura Vidrio/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag con tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ , durante 2 horas, c) patrón de difracción de rayos-x de SnS-ORT. La Figura e) corresponde a una ampliación del patrón de difracción de rayos-x en la escala entre  $2\theta = 25.5^\circ$  a  $32.5^\circ$ . 110

## Índice de Tablas

---

<b>Tabla</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
1.1	Valores de afinidad electrónica y brecha de energía de diversos materiales semiconductores con conductividad tipo n, obtenidos por [111]. Valores de $\Delta E_c$ y $\Delta E_v$ para la heterounión de SnS-ORT/película de conductividad tipo n.	20
2.1	Soluciones y volúmenes utilizados en el depósito de películas delgadas de SnS-CUB.	26
3.1	Porcentajes atómicos de estaño y azufre para las películas horneadas en atmosfera de argón a diferentes temperaturas.	59
4.1	Resumen de los parámetros más relevantes para el diseño del diagrama de bandas planas de la heterounión SnS/CdS.	72
5.1	Parámetros de la celda solar con estructura TCO/CdS/SnS/C, con un espesor de SnS de 400 nm y 700 nm, así como una variación el espesor de CdS.	85
6.1	Parámetros de la celda solar con estructura Inox/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag.	99
6.2	Parámetros de la celda solar con estructura Inox/SnS-CUB/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag.	100
6.3	Parámetros de la celda solar con estructura Vidrio/Titanio/SnS-ORT/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag a partir de dos métodos de depósito de SnS-ORT.	106
6.4	Parámetros de la celda solar con estructura Vidrio/Titanio/SnS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag bajo diferentes condiciones de tratamiento térmico del SnS.	109



## Nomenclatura y abreviaturas

---

<b>(hkl)</b>	Índices de Miller
<b>(<math>\mu/\rho</math>)</b>	Coeficiente de absorción másico ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
<b>Å</b>	Angstrom ( $1 \times 10^{-10} \text{ m}$ )
<b>a, b, c</b>	Parámetros de red cristalino (Å)
<b>AE</b>	Afinidad electrónica (eV)
<b>ALD</b>	Depósito por capa atómica
<b>CBM</b>	Mínimo de banda de conducción (Conduction band minimum), (eV)
<b>CBO</b>	Offset de la banda de conducción (Conduction band offset), (eV)
<b>E</b>	Energía (eV)
<b><math>E_c</math></b>	Energía de banda de conducción (eV)
<b>EDS</b>	Espectrometría por dispersión de energías de rayos-x
<b><math>E_F</math></b>	Energía de nivel de Fermi (eV)
<b><math>E_g</math></b>	Brecha de energía (eV)
<b>EI</b>	Energía de ionización (eV)
<b>EN</b>	Electronegatividad
<b><math>E_v</math></b>	Energía de banda de valencia (eV)
<b>FF</b>	Factor de llenado
<b>FWHM</b>	Anchura evaluada a la altura media de un pico o señal (en XRD : grados)
<b>h</b>	Constante de Planck ( $6.628 \times 10^{-34} \text{ J s}$ )
<b>I</b>	Corriente (A)
<b>ITO</b>	$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (Óxido de indio impurificado con estaño)
<b>J</b>	Densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
<b><math>J_L</math></b>	Densidad de corriente fotogenerada ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
<b><math>J_{sc}</math></b>	Densidad de corriente de corto circuito ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
<b>k</b>	Factor de forma del cristal
<b><math>k_B</math></b>	Constante de Boltzmann ( $1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ )
<b>LF</b>	Lotgering Factor
<b>M</b>	Masa efectiva

<b>Mc</b>	Equivalentes mínimos en la banda de conducción
<b>NA</b>	Concentración de aceptores ( $\text{cm}^{-3}$ )
<b>Nc</b>	Densidad de estados en la banda de conducción
<b>N<sub>D</sub></b>	Concentración de donadores ( $\text{cm}^{-3}$ )
<b>n<sub>i</sub></b>	Concentración de portadores intrínseca ( $\text{cm}^{-3}$ )
<b>n<sub>n</sub></b>	Concentración de portadores de carga mayoritarios en la película tipo-n ( $\text{cm}^{-3}$ )
<b>N<sub>p</sub></b>	Concentración de portadores de carga minoritarios en la película tipo-p ( $\text{cm}^{-3}$ )
<b>N<sub>ph</sub></b>	Densidad de flujo de fotones ( $\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ )
<b>PD</b>	Profundidad de penetración (nm)
<b>p<sub>n</sub></b>	Concentración de portadores de carga mayoritarios en la película tipo-p ( $\text{cm}^{-3}$ )
<b>PYS</b>	Espectroscopía de rendimiento de fotoemisión
<b>q</b>	Carga del electrón ( $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ )
<b>r</b>	Radio del cristal (nm)
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>s</b>	Fotosensibilidad
<b>SCAPS</b>	Simulador de capacitancia de celdas solares
<b>SD</b>	Profundidad de muestreo (nm)
<b>SEM</b>	Microscopio electrónico de barrido
<b>SnS-CUB</b>	Sulfuro de estaño con estructura cúbica
<b>SnS-ORT</b>	Sulfuro de estaño con estructura ortorrómbica
<b>SnS-ZB</b>	Sulfuro de estaño con estructura tipo zinc blenda
<b>SS</b>	Acero inoxidable
<b>T</b>	Temperatura (K, °C)
<b>TA</b>	Tioacetamida
<b>TC</b>	Coefficiente de textura
<b>TCO</b>	Oxido conductor transparente
<b>TEA</b>	Trietanolamina
<b>TEC 15</b>	Sustrato comercial de $\text{SnO}_2\text{:F}$

<b>TT</b>	Tratamiento térmico post-depósito
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>V</b>	Voltaje (V)
<b>v/v</b>	Relación de volumen-volumen (ml/ml)
<b>V<sub>bi</sub></b>	Voltaje interno en la unión n-p (V)
<b>VBO</b>	Offset de la banda de valencia
<b>V<sub>oc</sub></b>	Voltaje de circuito abierto (V)
<b>XPS</b>	Espectroscopía de fotoelectrón de rayos-x
<b>XRD</b>	Difracción de rayos-x
<b><math>\alpha</math></b>	Coefficiente de absorción óptica (cm <sup>-1</sup> )
<b><math>\beta</math></b>	Tamaño promedio de cristal (Å)
<b><math>\delta</math></b>	Angulo rasante (°)
<b><math>\epsilon</math></b>	Constante dieléctrica
<b><math>\eta</math></b>	Eficiencia de conversión fotovoltaica (%)
<b><math>\lambda</math></b>	Longitud de onda (nm)
<b><math>\lambda</math></b>	Longitud de onda (nm)
<b><math>\mu</math></b>	Movilidad de portadores de carga (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
<b><math>\mu</math></b>	Coefficiente de absorción lineal (cm <sup>-1</sup> )
<b><math>\pi</math>-SnS</b>	Sulfuro de estaño con estructura cúbica
<b><math>\rho_m</math></b>	Densidad del material (gr/cm <sup>3</sup> )
<b><math>\sigma</math></b>	Conductividad eléctrica ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-1</sup> )
<b><math>\tau</math></b>	Tiempo de vida (ns)
<b><math>\varphi</math></b>	Función de trabajo (eV)
<b><math>\chi</math></b>	Afinidad electrónica (eV)



# 1 Antecedentes

---

## 1.1 Introducción

La conversión de radiación solar a electricidad es conocida como efecto fotovoltaico, el cual fue descubierto por Becquerel en 1839 [1-2]. En la actualidad, el desarrollo de módulos fotovoltaicos, los cuales trabajan bajo este principio, es de gran importancia debido a la alta demanda de electricidad tanto en nuestro país como a nivel mundial [1]. El ímpetu de utilizar fuentes renovables que permitan minimizar el uso de combustibles fósiles y otras fuentes no renovables es cada vez mayor en la cultura de la vida sustentable del planeta. Un aumento en el uso de fuentes renovables, específicamente la energía solar (Figuras 1.1 y 1.2) ha sido observado en los últimos años [3-4].

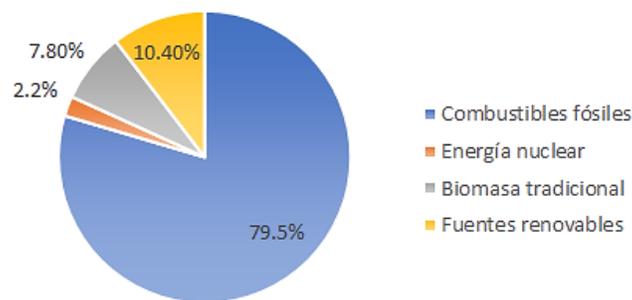


Figura 1.1 Participación de energías renovables en el consumo de energía final total [3].

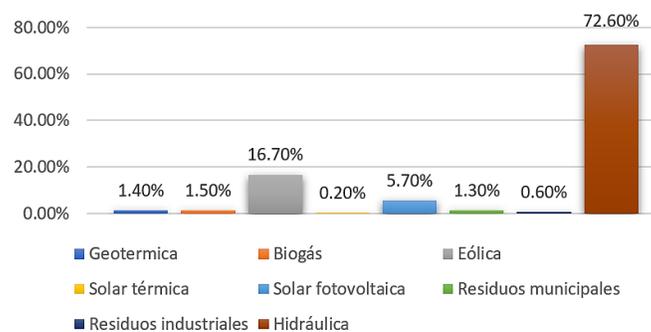


Figura 1.2 Aportación de cada una de las fuentes renovables de energía en la generación de energía eléctrica [4].

Por lo tanto, la búsqueda de nuevos materiales que presenten baja toxicidad y sean relativamente abundantes y cuyas técnicas de fabricación sean sencillas y con un bajo costo

para la elaboración de celdas solares son parámetros altamente considerados por diferentes grupos de investigación que se encuentran trabajando en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos.

De manera general, la generación de electricidad a partir de la radiación solar se divide en tres etapas principales: i) absorción de los fotones, proceso mediante el cual se genera un par electrón-hueco, ii) separación de los portadores debido a la presencia de un campo eléctrico creado por la unión p-n y la colección de los portadores en los electrodos, generando una diferencia de potencial y iii) diferencia de potencial en los electrodos de una unión p-n, resultando en inyección y recombinación de los portadores de carga [5]. De esta manera, los componentes principales en la celda solar son: el material absorbedor, generalmente de conductividad tipo-p, el material tipo-n y los respectivos contactos (Figura 1.3) [6-7].

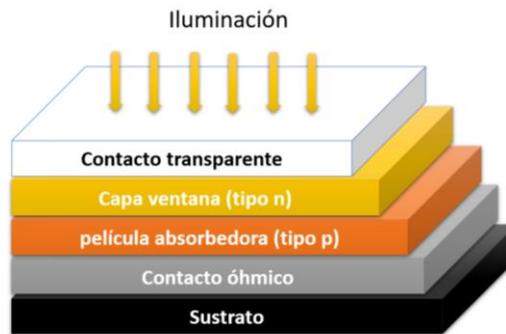


Figura 1.3 Esquema general de una celda solar [7]

## 1.2 Celdas solares comerciales

Debido a que el primer paso en la generación de electricidad es la absorción de los fotones y la separación de las cargas, el absorbedor es uno de los elementos en los cuales se pone más atención. Por lo tanto, la brecha de energía ( $E_g$ ), el coeficiente de absorción óptico ( $\alpha$ ), el espesor de la película, la movilidad de los portadores de carga ( $\mu$ ), la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) y la concentración de cargas, así como la cristalinidad y tamaño de grano, son parámetros fundamentales en el desarrollo y mejoramiento de materiales semiconductores.

Dentro de los materiales utilizados como capa absorbidora y que actualmente se encuentran en el mercado están el Si-c, CdTe, GaAs, CIGS (Cu-In-Ga-S) y a-Si:H. De estos materiales, las eficiencias reportadas han sido de 26.7% para Si-c, 28.8 % para GaAs, 21.7 % en CIGS,

21% en CdTe y 10.2% en a-Si:H [8]. Aunque dentro de estos las celdas de silicio son las más comunes, el proceso de fabricación aún es costoso, mientras que, en el resto de los casos, algunos de los elementos son tóxicos o de baja abundancia.

### 1.3 Celdas solares de película delgada utilizando elementos abundantes

En 1997 fue reportada por Katagari et al. una celda solar utilizando  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  como material absorbedor con una eficiencia de 0.66%. Este material, con estructura cristalina de kesterita fue propuesto como capa absorbidora en celdas solares con la finalidad de sustituir al indio y galio por Zn y Sn en la estructura del material CIGS y así, usar elementos más abundantes, menos tóxicos y más baratos dentro de la estructura [9]. La incorporación de selenio ha permitido que, hasta el momento, la celda solar de CZTSSe (Cu-Zn-Sn-S/Se) con mayor eficiencia presente un valor de 12.6% y cuyos parámetros de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  son 0.513 V y 35.3  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , respectivamente [10]. Las investigaciones en celdas solares utilizando  $\text{CuZnSn(S/Se)}_4$  se enfocan a retos como la eliminación de otras fases en la película, tales como  $\text{SnS}_2$  o  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , además de evitar un cambio en la estructura cristalina, de la kesterita hacia la estannita. La razón se debe a que la estannita presenta una brecha de energía menor, por lo que el valor de  $V_{oc}$  es menor en la celda solar [9, 11].

Compuestos ternarios como  $\text{Cu}_2\text{Sn(S/Se)}_3$  también han sido estudiados y su eficiencia ha alcanzado el 4.6 % [12]. El grupo Nair et al. ha reportado una eficiencia solar de hasta 6.2 % en celdas solares utilizando  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ , a través del depósito de películas delgadas utilizando el método de evaporación [13]. Celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (6.78 %) [14],  $\text{PbS}$  (1.66 %) [15],  $\text{Cu}_2\text{O}$  (8.1 %) [16] han mostrado tener resultados prometedores, por lo que investigaciones en estos materiales se están llevando a cabo por diferentes grupos de investigación.

### 1.4 Películas delgadas de SnS

Dentro de los nuevos materiales semiconductores utilizando elementos abundantes se encuentra el SnS. Un material binario que de acuerdo con la literatura presenta dos estructuras cristalinas principales, el SnS-ORT y el SnS-CUB. Este material presenta una conductividad tipo-p a consecuencia de las vacancias de estaño presentes en el material, por lo que películas delgadas de SnS han sido utilizadas como material absorbedor en el diseño de celdas solares.

El SnS muestra un  $\alpha$  entre  $10^4$  a  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  [17-19] y, en el caso de SnS-ORT, presenta una  $E_g$  alrededor de 1.1 eV atribuida a una transición indirecta, así como un valor de 1.3 eV para una transición directa [20]. Por otro lado, el SnS-CUB presenta una  $E_g$  de 1.7 eV debida a una transición directa prohibida [21]. En cuanto a la conductividad eléctrica,  $\sigma$ , los valores reportados van de  $2 \times 10^{-1}$  a  $4 \times 10^{-3}$   $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  para el SnS-ORT y  $10^{-5}$ - $10^{-6}$   $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  para el SnS-CUB [18]. De esta forma, debido a las diferentes características reportadas, el sulfuro de estaño es de gran interés para el desarrollo de celdas solares.

#### 1.4.1 Depósito de películas delgadas de SnS

Películas delgadas de sulfuro de estaño han sido obtenidas a través de diversos métodos tanto físicos como químicos. Dentro de los métodos físicos se encuentran la evaporación de SnS [22], co-evaporación de Sn y S [23], sputtering (pulverización catódica) de SnS [17], sputtering de películas de Sn y la subsecuente sulfurización de las mismas [24], entre otras. Por otro lado, dentro de los métodos químicos se puede mencionar el depósito de capa atómica (ALD, por sus siglas en inglés) [25], depósito químico [26], depósito de vapor químico, electro-depósito [27], rocío pirolítico [28], etc.

De esta forma, a través de la variación en algunos de los parámetros en el método de depósito se ha buscado mejorar las propiedades tanto ópticas como eléctricas de las películas delgadas de sulfuro de estaño y, por lo tanto, mejorar las características de densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), factor de llenado (FF) y por lo tanto, eficiencia ( $\eta$ ) de la celda solar constituida a partir de películas delgadas de SnS.

En el 2015, Kawano et al. llevaron a cabo el depósito de películas delgadas de SnS-ORT a través del método de evaporación térmica [29]. En dicho estudio se analizó el efecto de la temperatura del sustrato sobre las propiedades de las películas delgadas. Un aumento en el tamaño de grano fue observado con el incremento en la temperatura, además de que, a temperaturas mayores a  $150$  °C se logró evitar la presencia  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ . Pese a lo anterior, a una temperatura máxima de  $250$  °C ocurre un proceso de re-evaporación del material, por lo que se observaron huecos en la película y una ligera disminución en el espesor. El valor más alto de  $\mu$ , de  $6.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , fue encontrado a una temperatura de sustrato de  $200$  °C, aunado a una densidad de portadores de carga en el orden de  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  y una resistividad de  $6 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ .

Películas delgadas de SnS-ORT fueron obtenidas a través del método de RTA, observándose una morfología de grano muy similar a los reportado por Kawano et al. Sin embargo, en este caso, tanto los sustratos de vidrio como el polvo de sulfuro de estaño fueron colocados en vacío dentro de una ampollita de cuarzo de  $100\text{ cm}^3$  y horneados a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 10 minutos [30]. Este sencillo método dio lugar a películas con tamaños de grano de más de  $1\text{ }\mu\text{m}$  de largo y un crecimiento preferencial en el plano (040) correspondiente a la estructura ortorrómbica.

Diferentes grupos de investigación han observado en películas delgadas de SnS-ORT tal y como fueron depositadas una morfología de tipo “hojuelas” o “agujas”. Un ejemplo de esta morfología en películas delgadas de SnS-ORT es lo reportado por M. Cao et al. [31]. El depósito químico de dicho material fue llevado a cabo en medio ácido, utilizando como precursores  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y tioacetamida. De esta forma, las nanoagujas alcanzaron longitudes entre  $3$  y  $5\text{ }\mu\text{m}$  y un espesor de  $20\text{-}30\text{ nm}$ .

Películas de SnS-ORT reportadas por Sinsermuksakul et al., depositadas por el método de ALD muestran una morfología de grano alargada y una orientación perpendicular a la superficie del sustrato [32]. A una temperatura de depósito de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , las películas presentaron un espesor de  $330\text{ nm}$ , siendo el tamaño de grano muy cercano a este valor. Debido a la morfología de los granos y un crecimiento columnar de estos respecto al sustrato, el valor de  $\mu$  en las películas de SnS-ORT con crecimiento preferencial en el plano (111) fue de  $15.3\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ .

El crecimiento preferencial en una película ha sido influenciado, en algunas ocasiones, por el tipo de sustrato sobre el cual es depositado el material. En el 2006, Devika et al. reportaron el depósito de SnS-ORT usando la técnica de evaporación térmica sobre sustratos de vidrio Corning, óxido de indio dopado con estaño ( $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ , ITO), silicio monocristalino y plata monocristalina depositada sobre sustratos de vidrios Corning [33]. En sustratos de vidrio, plata e ITO el SnS-ORT presentó un crecimiento preferencial en el plano (111). Mientras que, en obleas de silicio, el crecimiento preferencial se dio en el plano (040).

Por otro lado, a través de un método de dos pasos, en donde películas de Sn fueron depositadas por el método de sputtering (pulverización catódica) y posteriormente un proceso de sulfurización utilizando diferentes presiones de vapor de azufre, se lograron obtener

películas de SnS-ORT [34]. El análisis cualitativo de profundidad de difusión del azufre en la película de estaño indica que, a una presión de vapor de azufre ( $P_S$ ) de 10 Pa, la difusión de azufre en la película es de solo 100 nm, mientras que a  $P_S$  de 1000 Pa la difusión es hasta 700 nm de profundidad. En estas películas, una relación directa entre la presión de vapor y tamaño de cristal fue observada. El incremento de 12 a 36 nm en el tamaño de cristal ocurrió a una presión de vapor de azufre de  $10^5$  Pa. Los autores, a través del análisis de correlación entre el tamaño de cristal y los valores de  $J_{sc}$  encontrados en los dispositivos fotovoltaicos desarrollados, sugieren que se requeriría un tamaño de cristal cerca de 70 nm para obtener valores de  $J_{sc}$  de  $30 \text{ mA/cm}^2$  en celdas solares de SnS.

A través de una metodología similar, en el 2018, películas delgadas de SnS fueron obtenidas luego de llevar a cabo la sulfurización de películas de estaño depositadas a través del método de sputtering. El proceso de sulfurización se realizó en un horno tubular diseñado con dos zonas de calentamiento: en la zona I, a una temperatura de  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , fue colocado el polvo de azufre elemental, mientras que en la zona II el precursor de Sn fue calentado a una temperatura de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  [24].

En el proceso descrito anteriormente se analizó la duración de sulfurización de las películas de estaño. En un lapso de sulfurización menor a 30 minutos los resultados mostrados a través de la difracción de rayos-x (XRD) y espectroscopía de Raman indicaron la presencia de estaño y azufre elemental, además del SnS-ORT. Por otra parte, la presencia únicamente de SnS-ORT y un aumento en el tamaño de cristal de hasta 54.6 nm fueron observados al incrementar la duración de sulfurización a 60 minutos. Así mismo, los mejores parámetros de movilidad, resistividad y concentración de huecos, con valores de  $32 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $2.5 \times 10^2 \text{ } \Omega \text{ cm}$  y  $6.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente, fueron obtenidos cuando el proceso de sulfurización se llevó a cabo durante 60 minutos.

H. Kafashan et al. depositaron películas delgadas de SnS sobre sustratos de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) a través del método de electrodeposición. Variaciones tanto en el potencial de depósito como en la relación molar entre  $\text{Sn}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  dieron lugar a diferencias no sólo en la relación atómica Sn/S, sino también en la cristalinidad, la morfología y el tamaño de grano de las películas obtenidas. Con un potencial de depósito óptimo de  $-1.0 \text{ V}$

y una relación molar de  $\text{Sn}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  de 1/8, las películas de SnS-ORT mostraron una  $E_g$  de 1.21 eV [35].

Propiedades eléctricas como el valor y el tipo de conductividad de SnS han sido controladas a través de modificaciones en los parámetros de depósito. Tal es el caso de películas delgadas de sulfuro de estaño obtenidas a través del método de rocío pirolítico. Dichas películas mostraron conductividad tipo n cuando fueron depositadas sobre sustratos de vidrio, con un porcentaje de dopaje de cobre del 4% [28]. Además, la disolución del precursor de estaño en diferentes volúmenes de HCl genera un crecimiento preferencial en el plano (002) conforme la cantidad de HCl incrementa. Así mismo, las películas dopadas con cobre muestran valores más altos de concentración de portadores, movilidad y conductividad en comparación con aquellas sin cobre. El dopaje de películas de SnS para mejorar las propiedades tanto ópticas como eléctricas ha sido estudiado por diferentes grupos de investigación y entre los elementos utilizados se encuentran el Zn, Ag, Fe, In, Ga, Sb entre otros [36-40].

El depósito de películas de SnS con conductividad tipo-n también ha sido reportado por Sajeesh et al. a través del método de rocío pirolítico [41]. En dicho estudio se analizó el efecto de la temperatura del sustrato, así como la concentración de los precursores, los cuales fueron  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y tiourea. Cuando se utilizó una temperatura de sustrato de 375 °C durante el depósito de las películas delgadas de SnS-ORT y una concentración de 0.1 M y 0.2 M para  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y tiourea, respectivamente, se obtuvieron películas delgadas de SnS-ORT con conductividad tipo p. Por otra parte, utilizando la misma temperatura de sustrato, pero con una concentración de  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de 0.12 M y una concentración de tiourea de 0.1 M fue posible obtener películas delgadas con conductividad tipo n.

#### **1.4.2 Sulfuro de estaño cúbico (SnS-CUB)**

En 2007, Avellaneda et al. obtuvieron películas delgadas de SnS a través del método de depósito químico utilizando una formulación basada en  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como fuente de estaño y tioacetamida como fuente de sulfuro [42]. Sin embargo, en ese momento el patrón de difracción no concordó con ninguna de las fases conocidas de sulfuro de estaño. Además, las películas obtenidas a través de esta metodología presentaron un valor de  $E_g$  de 1.7 eV, ligeramente mayor que el reportado para el SnS-ORT. En 2008, a las películas delgadas de

SnS obtenidas bajo esas condiciones les fue asignada una estructura cristalina tipo zinc-blenda pese a que algunos de los picos aún no eran del todo identificados [43].

Chao Gao et al. obtuvieron películas delgadas de SnS por depósito químico utilizando tiosulfato de sodio como fuente de sulfuro,  $\text{SnCl}_2$  como fuente de estaño y citrato de amonio como acomplejante [44]. Las películas obtenidas mostraron diferentes propiedades ópticas, morfológicas, estructurales y eléctricas dependiendo las condiciones de pH y temperatura utilizadas. A temperaturas de depósito de  $35\text{ }^\circ\text{C}$  y valores de pH de 5 las películas delgadas de SnS mostraron una estructura tipo zinc blenda, con una morfología granular compacta y valores de conductividad alrededor de  $3 \times 10^{-7}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$  y una  $E_g$  de 1.75 eV. A la misma temperatura, pero llevando a cabo el depósito químico a un pH de 6, las películas presentaron una estructura cristalina ortorrómbica, morfología menos compacta, un valor de  $E_g$  de 1.15 eV y una conductividad mayor que las películas de SnS-ZB. Así mismo, en dicho estudio se observó que al incrementar la temperatura del depósito químico hasta  $60\text{ }^\circ\text{C}$  se observó una mayor tendencia hacia la formación de películas delgadas de SnS-ORT.

Nanocristales con forma tetraédrica y un patrón de difracción que fue identificado por primera vez como tipo zinc blenda fueron sintetizados en el 2006 por el grupo de investigación de Grayson et al. [45]. A través de la síntesis entre  $\text{SnCl}_2$  y azufre elemental disueltos en oleilamina a una temperatura de  $170\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 horas los nanocristales obtenidos presentaron tamaños de partícula en el orden de micrómetros. Además, los cristales de SnS-ZB mostraron estabilidad en su estructura a una temperatura de horneado de  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 3 horas, en atmosfera de argón. Pese a lo anterior, cuando la reacción se llevó a cabo a  $230$  y  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , tanto la estructura cristalina observada a través del patrón de XRD como la morfología de los nanocristales se vieron modificadas, indicando la formación de SnS-ORT en lugar de SnS-ZB. Lo reportado en dicho trabajo fue la base para que Avellaneda et al. asignaran una estructura ZB al material observado en las películas delgadas obtenidas por depósito químico.

De esta manera, no fue sino hasta el 2015 cuando Nair et al. reportaron películas delgadas de sulfuro de estaño obtenidas a través del depósito químico, cuya estructura cristalina fue llamada “cúbica larga” [26], siendo el patrón de XRD muy similar al ya reportado por Avellaneda et al. en el 2008. En el estudio reportado en [26] se llevó a cabo un análisis

completo del patrón de difracción de rayos-x de las películas de SnS y se observó que todos los picos, a partir del análisis en los índices de Miller, coincidían con una estructura cristalina cúbica, con un parámetro de red de 11.587 Å. Las propiedades tanto ópticas como eléctricas concuerdan con lo reportando anteriormente para películas de SnS reportadas como de estructura zinc blenda.

Ese mismo año, Abutbul et al. reportaron la síntesis y caracterización de nanocristales de sulfuro de estaño, los cuales presentaron una morfología cúbica y cuyo patrón de difracción fue muy similar a lo reportado por Nair et al. y Avellaneda et al. El grupo de Abutbul et al. reportó una constante de red de 11.595 Å, valor muy semejante al obtenido en películas delgadas. A la estructura cristalina obtenida de la síntesis de nanocristales, Abutbul et al. la identificaron como fase  $\pi$ -SnS [46].

El trabajo más reciente demuestra que la estructura cristalina de las películas delgadas de SnS-CUB y la de los nanocristales de  $\pi$ -SnS es idéntica, y consta de 64 átomos y, por lo tanto 32 unidades de SnS [47]. Además, esta estructura cristalina, al no presentar un centro de simetría, puede tener otras potenciales aplicaciones tales como la generación del segundo armónico. Es importante mencionar que recientemente, películas de SnSe con estructura cúbica fueron reportadas por el grupo de Nair et al. [48]. La obtención de las películas delgadas de SnSe-CUB se realizó a través del método de depósito por baño químico sobre películas de SnS-CUB. La celda unitaria mostró una constante de red de  $a = 11.9632$  Å, mientras que la caracterización óptica y eléctrica arrojaron valores de brecha de energía de 1.5 eV, mucho mayores que los reportados para SnSe-ORT (0.95-1.14 eV) [49] y una conductividad eléctrica de  $5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Debido a que las películas delgadas de SnS-CUB o  $\pi$ -SnS han mostrado características ópticas y eléctricas que difieren del SnS-ORT, como son el caso de  $E_g$  y la conductividad eléctrica, diferentes grupos de investigación han vuelto su atención hacia la obtención de esta fase del sulfuro de estaño. Uno de los métodos más utilizados para el depósito de películas delgadas de SnS-CUB es el depósito químico, mediante el cual, en el 2016, Chalapathi et al. obtuvieron películas delgadas de SnS-CUB utilizando cloruro de estaño dihidratado como fuente de estaño y tiosulfato de sodio como fuente de sulfuro. Variaciones en la concentración del acomplejante, en este caso EDTA, dieron lugar a un aumento en el tamaño de grano de

hasta 1  $\mu\text{m}$ , utilizando una concentración de 0.1 M de EDTA. La brecha de energía para estas películas se encontró entre 1.67-1.73 eV, mientras que la concentración de portadores de carga y la movilidad de huecos fueron de  $2.86 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  y  $28.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente [50]. Las películas reportadas por Chalapathi et al. mostraron una morfología de grano esférica, con un tamaño de grano cerca de 1  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, pese a que el tamaño de cristal calculado a través de los picos de XRD fue de 60 nm, los autores establecieron que los granos observados en la micrografía eran aglomerados de pequeños cristales.

El obtener películas delgadas ya sea de SnS-CUB o SnS-ORT utilizando el mismo método, se puede controlar a través del cambio en alguno de los parámetros durante el depósito. Un ejemplo de ello es lo reportado por García Angelmo et al. en el 2014. A través del método de depósito químico y utilizando la misma formulación, se realizó el depósito de películas delgadas de sulfuro de estaño mediante variaciones tanto en la duración como en la temperatura del depósito [18]. Mientras que el cambio en la duración del depósito muestra un incremento proporcional al espesor en la película, el cambio en la temperatura genera un cambio en la morfología, así como en la estructura cristalina. Conforme la temperatura del depósito se incrementa, la película se vuelve menos compacta y presenta una morfología tipo “hojuelas”. En cuanto al patrón de XRD, es claro que la estructura pasa de ser cúbica a ortorrómbica alrededor de una temperatura de depósito de 35 °C. Del mismo modo, cambios en las propiedades eléctricas son observados con el cambio de temperatura. Conforme esta aumenta, así lo hace la conductividad eléctrica de las películas delgadas de SnS, lo cual concuerdan con las características de una y otra fase.

Utilizando el método de ALD ha sido posible llevar a cabo el depósito de películas delgadas tanto de SnS-CUB como de SnS-ORT. Oleksandr V. Bilousov et al. obtuvieron películas delgadas de SnS utilizando este método [25]. Ellos observaron que tanto la cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  como la temperatura eran los parámetros que determinaban cuál de las dos fases sería mayormente obtenida. Mientras la caracterización estructural y óptica de las películas sugerían que cantidades mínimas de  $\text{H}_2\text{S}$  daban lugar a la formación de SnS-ORT. Por otro lado, al incrementar dicho gas, la formación de SnS-CUB era favorecida. Así mismo, un incremento en la temperatura del sustrato favoreció la estructura cristalina ortorrómbica sobre la cúbica.

Los estudios sobre SnS-CUB reportados hasta el momento sugieren que la obtención de películas delgadas de SnS-CUB se encuentra restringida a métodos químicos. Sin embargo, en el 2017 se reportó el depósito de películas delgadas de sulfuro de estaño a través del método de evaporación térmica [51]. En esta investigación los autores llevaron a cabo una variación en la temperatura del sustrato desde 250 a 350 °C. Las películas depositadas sobre sustratos de cuarzo y soda lime glass fueron caracterizadas a través de XRD y otras técnicas espectroscópicas. Los resultados en el patrón de XRD mostraron que a una temperatura de sustrato de 250 °C la relación entre los picos correspondientes al plano (222) de la fase cúbica y el plano (201) de la fase ortorrómbica del sulfuro de estaño era de 8 a 3. A una temperatura de sustrato de 300 °C esta relación era aproximadamente de 1 a 1 y finalmente a 350 °C, la relación pasaba a ser de 1 a 3. Lo anterior indicó que la formación de SnS-ORT era favorecida cuando se utilizaban temperaturas de sustrato mayores a 300 °C durante el método de evaporación térmica.

La estabilidad del SnS-CUB ha sido discutida en varias ocasiones. Burton et al. llevaron a cabo un análisis teórico de las fases de SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS-ORT y SnS con estructura tipo zinc blenda (SnS-ZB) [52]. Utilizando un método basado en la teoría funcional de la densidad, los autores reportaron las entalpías de formación de las diferentes fases de sulfuro de estaño: SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS con estructura cristalina ortorrómbica, rock salt y tipo zinc blenda. Los cálculos teóricos valores de parámetros estructurales muy similares a los reportaron anteriormente para las diferentes fases de sulfuro de estaño, con intervalos de error menores al 2%. Sin embargo, este porcentaje de error incrementó hasta un 10% en el caso de la estructura zinc blenda. Por otro lado, el cálculo de la entalpía de formación correspondiente al SnS-ORT presentó un valor de -99.35 kJ/mol, mientras que el valor obtenido para el SnS-ZB fue de -27.80 kJ/mol, incluso menos negativo que el valor encontrado en la estructura de SnS-rock salt (-91.66 kJ/mol). En base a los resultados arrojados en este estudio, los autores concluyeron que la fase de SnS-ZB no solo era inestable, si no que el sulfuro de estaño con estructura rock salt había sido erróneamente asignado como zinc blenda en la literatura.

A través de lo reportado por Nair et al. [26] y a Abutbul et al. [53] ahora se sabe que el sulfuro de estaño en películas delgadas reportado con estructura tipo zinc blenda presenta una

estructura cúbica larga con una constante de red de 11.587 Å y compuesta por 32 unidades de SnS.

En el 2017 Skelton et al. publicaron un estudio teórico acerca de la estabilidad del sulfuro de estaño cúbico, en donde se encontró una diferencia de entalpía de formación de solo 2.54 kJ mol<sup>-1</sup> entre el SnS-ORT y SnS-CUB, siendo la entalpía de formación de este último de -92.46 kJ/mol [54]. Sin embargo, son pocos los estudios experimentales llevados a cabo en películas delgadas de sulfuro de estaño cúbico y menores los reportes a cerca de su estabilidad en películas delgadas.

### 1.4.3 Tratamientos post-depósito de películas delgadas de SnS

Aunque un estudio en los parámetros de depósito permite conocer las condiciones óptimas para obtener películas de sulfuro de estaño de buena calidad, generalmente, tratamientos térmicos post-depósito son necesarios para mejorar las propiedades ópticas y eléctricas de la película, ya sea que se trate de SnS-CUB o SnS-ORT. De esta manera, un tratamiento térmico generalmente permite que exista un aumento en el tamaño de cristal y, además, las fronteras de grano y los defectos intersticiales se vean reducidos.

Recientemente, fue reportado el tratamiento térmico de películas de SnS-ORT depositadas por evaporación térmica. El horneado de las películas delgadas se llevó a cabo en vacío, durante 2 horas a temperaturas entre 100 y 300 °C [55]. Los resultados presentados en dicho trabajo mostraron que a una temperatura de horneado de 100 °C la relación estequiométrica entre el Sn y el S es cerca de 1, al igual que en las películas tal y como fueron depositadas. Sin embargo, conforme la temperatura de horneado incrementa se observa una relación estequiométrica Sn/S de 1.0, lo que indica una pérdida de azufre en la película delgada de SnS durante el tratamiento térmico. Un aumento en el tamaño de cristal, hasta 129 nm, se observó cuando las películas fueron horneadas a 300 °C, además el crecimiento preferencial en el plano (111) mostró una disminución a esta temperatura en comparación con el resto de la serie. Por otro lado, el tamaño de grano, que inicialmente presentó un valor de 265 nm, disminuyó hasta 132 nm; esto derivado del proceso de recristalización y una fragmentación de los granos. A 300 °C también fue posible apreciar un aumento en los parámetros eléctricos, tanto en conductividad eléctrica como en movilidad en la película delgada de SnS-ORT, siendo este valor de 36.9 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>.

Chalapathi et al. llevaron a cabo tratamientos térmicos sobre películas delgadas de SnS-CUB en presencia de azufre elemental, con duración de 10 y 60 minutos, en un intervalo de temperaturas de 150 a 300 °C [56]. Un crecimiento en el tamaño de cristal de 21 a 25 nm fue observado tras el aumento en la temperatura de horneado de 150°C a 250°C. A 250 °C también fue posible observar únicamente picos correspondientes a los planos de SnS-CUB. Sin embargo, a partir de 300 °C tanto el patrón de XRD como el espectro Raman muestran la presencia de la fase SnS<sub>2</sub>. Los resultados presentados por Chalapathi et al. sugirieron que duraciones de depósito cortas y temperaturas bajas son suficientes para obtener un aumento en el tamaño de cristal, así como en la movilidad, la concentración de portadores de carga y la resistividad, los cuales fueron en este caso de 77.7 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, 5.87 x 10<sup>11</sup> cm<sup>-3</sup> y 1.37 x 10<sup>5</sup> Ω cm, respectivamente. En el caso anterior, la presencia de azufre pudo ser la principal causa de la formación de la fase de SnS<sub>2</sub>, ya que en 2007 Avellaneda et al. llevaron a cabo tratamientos térmicos en películas de SnS-CUB hasta 300 °C en nitrógeno, sin observar la presencia de otras fases [42]. De manera similar, en el 2014 García-Angelmo et al. realizaron el horneado de películas de sulfuro de estaño con la misma estructura cristalina, hasta 300 °C durante 30 minutos, sin observar en el patrón de XRD la presencia de otras fases de sulfuro de estaño [18]. En este caso, un ligero aumento en la conductividad eléctrica tras el tratamiento térmico se hizo presente.

Debido a que tras los tratamientos térmicos gran parte de azufre se evapora, muchos grupos de investigación llevan a cabo el horneado de películas delgadas en presencia de H<sub>2</sub>S o polvo de azufre elemental para compensar esta pérdida [22,23,55]. Otros grupos, como en el caso de Banai et al. han realizado el depósito de películas delgadas de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y un posterior tratamiento térmico para obtener la fase de mono sulfuro de estaño [57]. En dicho trabajo se observó que a una temperatura de 400 °C y duraciones de horneado de 60 minutos la fase de SnS-ORT era obtenida, evitando la formación de fases de sulfuro de estaño con alto contenido de azufre (SnS<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>). En el mismo trabajo reportado en el 2015, Banai et al. presentaron uno de los pocos diagramas de fase reportados para sulfuro de estaño, y en los que se relaciona la composición en función de la temperatura y presión del material. En dichos diagramas se observa que la presencia de la fase de Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> surge cuando la fracción molar del azufre es mayor a 0.5, mientras que la fase de SnS<sub>2</sub> se hace visible a concentraciones molares arriba de 0.6. Así mismo, la presencia de SnS<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, además de

la concentración molar del azufre, también se encuentra regulada por la temperatura. Por lo cual, a una temperatura menor a 400 °C es posible observar estas fases de sulfuro de estaño en el sistema.

Pese a que las condiciones de horneado de películas de SnS han sido establecidas por diversos grupos de investigación, se debe considerar que dichas condiciones y el resultado del tratamiento térmico se encuentra en función del método y las condiciones de depósito de las películas delgadas. Robles et al. desarrollaron tratamientos térmicos para películas delgadas de sulfuro de estaño depositadas a través del método de co-evaporación [58]. Los resultados obtenidos de la caracterización de las películas delgadas horneadas a temperaturas de 400 y 500 °C en presencia de azufre mostraron ligeras diferencias en sus respectivas propiedades, de acuerdo con las condiciones de depósito de las películas delgadas. El patrón de difracción de las películas delgadas tal y como fueron depositadas indicó que la formación de SnS-ORT se daba a temperaturas de sustrato mayores a 400 °C. Sin embargo, tras el tratamiento térmico, el tamaño de cristal más alto (57 nm) fue el obtenido para una película de SnS depositada a una temperatura de sustrato de 200 °C.

En la literatura los reportes acerca del tratamiento térmico de películas delgadas de SnS-CUB y los subsecuentes cambios en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del material son relativamente menores a los reportes referentes al SnS-ORT. En el 2008, Avellaneda et al. reportó el tratamiento térmico de películas delgadas de SnS-CUB, entonces conocido como SnS-ZB en atmosfera de nitrógeno a 300 °C y 350 °C, así como en aire en el intervalo de 300 y 550 °C, durante 2 h 30 min [43]. A una temperatura de 550 °C, las películas horneadas en aire presentaron un cambio hacia la fase SnO<sub>2</sub>. Mientras que en el intervalo de temperaturas entre 400 y 500 °C, el XRD de este material presentó picos correspondientes a las fases de SnS<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Por otra parte, el tratamiento térmico de las películas delgadas de SnS-CUB horneadas en atmosfera de nitrógeno generó una disminución de la brecha de energía de 1.73 eV a 1.68 eV. Sin embargo, no se observaron cambios evidentes en su estructura cristalina y su conductividad eléctrica.

Por otro lado, C. Gao observó un ligero aumento en la fotoconductividad eléctrica de películas delgadas de SnS-ZB depositadas por el método de baño químico a través de un tratamiento térmico a 250 °C durante 1 hora [44]. Reghima et al. realizaron el horneado de

películas delgadas de SnS con estructura tipo rock salt [59]. A una temperatura de 600 °C el patrón de difracción de las películas mostró a una estructura ortorrómbica, indicando una transición de fase a esa temperatura.

Lo anterior indica que, durante el depósito o el tratamiento térmico de películas delgadas de SnS-CUB, es la temperatura la que juega el papel más importante en la obtención de SnS-CUB o SnS-ORT. Sin embargo, los resultados anteriores son de los pocos reportes relacionados con tratamientos térmicos en películas de SnS-CUB y que además muestren cambios en la estructura cristalina tras el horneado.

#### 1.4.4 Celdas solares de SnS

El desarrollo de celdas solares con buena eficiencia de conversión es uno de los objetivos principales en la investigación fotovoltaica. De acuerdo con Goetzberger et al., se busca que los materiales semiconductores utilizados en celdas solares presenten las siguientes características [1]:

- Brecha de energía en un rango entre 1.1 eV y 1.7 eV
- Brecha de energía con transición directa
- Elementos de baja o nula toxicidad y relativamente abundantes
- Técnicas de depósito reproducibles y sencillas
- Buena eficiencia
- Estabilidad a largo plazo

El sulfuro de estaño ha mostrado poseer varias de las características antes mencionadas y es por esa razón que ha llamado la atención para uso como material absorbedor en celdas solares. En relación con lo anterior, se está llevando a cabo un esfuerzo en mejorar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales en el SnS, además de encontrar películas delgadas que funcionen como capa ventana y electrodos apropiados para ser utilizados en celdas solares de sulfuro de estaño [21, 60, 61].

Dentro de la literatura el desarrollo de celdas solares de película delgada de SnS ha sido reportado a través de dos configuraciones principales: sustrato y superestrato. De manera general, la configuración tipo sustrato consta de i) un sustrato de vidrio, ii) un contacto trasero, iii) la película de SnS, iv) capa buffer, v) contacto delantero transparente y vi)

electrodos (Figura 4.1a). Por otro lado, las celdas solares en configuración superestrato constan de: i) un sustrato de vidrio, ii) un material conductor transparente, iii) capa buffer o ventana, iv) película absorbidora de SnS y v) contactos (Figura 4.1b) [62]. Así mismo, se han agregado a estas configuraciones diferentes capas de materiales que mejoren el desempeño de las celdas solares, modificando ligeramente las estructuras mostradas en la Figura 1.

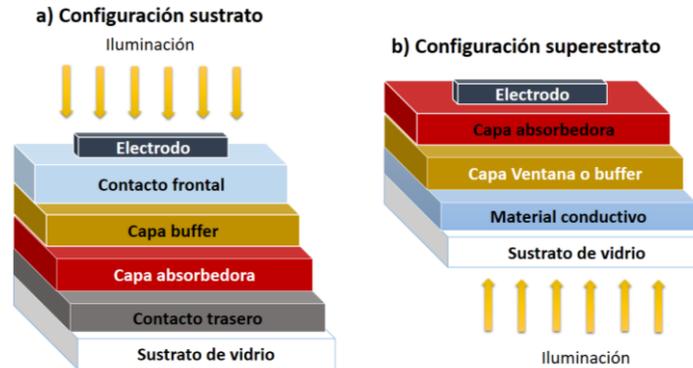


Figura 1.4 Principales configuraciones para celdas solares de películas delgadas de sulfuro de estaño: a) configuración sustrato y b) configuración superestrato [62].

En 1994, Noguchi et al. reportaron el depósito de películas delgadas de sulfuro de estaño a través del método de evaporación en vacío. Las películas presentaron una estructura cristalina ortorrómbica con crecimiento preferencial en el plano (111) que cambiaba hacia el plano (400) conforme la temperatura del sustrato incrementaba [63]. La celda solar utilizando estas películas de sulfuro de estaño, con una estructura de óxido de indio dopado con estaño (ITO,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) /CdS/SnS/Ag, presentó valores de  $V_{oc}$  de 0.12 V,  $J_{sc}$  de  $7 \text{ mA/cm}^2$ , FF de 0.35 y una eficiencia ( $\eta$ ) de 0.29%.

Veinte años después de lo reportado por Noguchi et al., V. Steinmann et al. reportaron la fabricación de una celda solar con estructura tipo sustrato, de Si/SiO<sub>2</sub>/Mo/SnS/Zn(O,S):N/ZnO/ITO/Ag [22]. En este caso, la película de SnS fue depositada por evaporación térmica y presentó un espesor de 1200 nm. El polvo comercial de sulfuro de estaño fue horneado a una temperatura de 500 °C, durante 60 minutos, previo al depósito, con la finalidad de evitar la presencia de SnS<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en la película delgada de SnS. Tras el depósito de SnS-ORT, la estructura de Si/SiO<sub>2</sub>/Mo/SnS-ORT fue horneada durante 1 hora, a una temperatura de 400 °C en atmosfera de H<sub>2</sub>S al 4% (96% de N<sub>2</sub>). Los

resultados de la celda solar mostraron una eficiencia de 3.88 %,  $J_{sc}$  de 20.64 mA/cm<sup>2</sup> y  $V_{oc}$  0.334 V.

El método de evaporación térmica puede llevarse a cabo a una velocidad más alta que el depósito por ALD y presenta una mayor facilidad de escalamiento. Sin embargo, previo a lo reportado por V. Steinmann, Sinsermsuksakul et al. llevaron a cabo el depósito de películas delgadas de SnS-ORT a través del método de ALD, obteniendo celdas solares con un valor de  $\eta$  de 4.36%, el más alto reportado hasta el momento para celdas solares de SnS [60]. Un tratamiento térmico a 400 °C en presencia de H<sub>2</sub>S (4%, 96% de N<sub>2</sub>) durante una hora mostró un incremento en el tamaño de grano y una morfología compacta en la película de SnS-ORT con espesor de 400 nm. Las estrategias para alcanzar una eficiencia de 4.36 % en esta celda se basaron en la disminución de azufre en la película de conductividad tipo-n del Zn (O,S) con el fin de obtener un CBO (Conduction band offset) positivo entre 0 y 0.4 eV, así como el dopaje de nitrógeno en dicha película. Además, la incorporación de una película de SnO<sub>2</sub> en la interface SnS/Zn (O,S) a través de diferentes métodos mostró un aumento en el  $V_{oc}$  de la celda solar. Los parámetros de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y FF para la celda solar con  $\eta$  de 4.36% fueron 20.2 mA/cm<sup>2</sup>, 0.372 V y 0.58, respectivamente.

Hasta el momento, el valor de  $J_{sc}$  más alto reportado para una celda solar utilizando sulfuro de estaño, es de 24.9 mA/cm<sup>2</sup> [64]. En dicho estudio, las películas de SnS-ORT con espesor de 500 nm fueron depositadas a través del método de depósito de vapor químico pulsado (pulsed-CVD, por sus siglas en inglés). Tras el tratamiento térmico a 400 °C en atmósfera de H<sub>2</sub>S durante 1.5 h, se observó un evidente aumento en el tamaño de grano de las películas delgadas. Además, a 400°C, el valor de  $\mu$  incrementó de 4 a 10 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, la concentración de portadores de carga pasó de 10<sup>15</sup> a 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> y la resistividad eléctrica se vio disminuida. Aunque las celdas solares desarrolladas por Park et al. presentaron un valor de  $\eta$  de 2.9%, cabe señalar que las películas de SnS-ORT fueron horneadas a 400 °C usando H<sub>2</sub>S puro. Por lo cual, es necesario buscar alternativas a los tratamientos térmicos debido a la toxicidad de dicho gas.

En el 2015 se reportó el desarrollo de una celda solar utilizando como capa buffer Zn<sub>0.76</sub>Mg<sub>0.24</sub>O en una configuración de Mo/SnS/ Zn<sub>0.76</sub>Mg<sub>0.24</sub>O/ZnO:Al/Ag [61] . En dicho estudio, las películas con mejores propiedades eléctricas y tamaños de cristal más grandes

fueron aquellas depositadas a una temperatura de sulfurización de 350 °C. La eficiencia de la celda solar obtenida fue de 2.02% y el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) presentó un valor de 0.575 V, uno de los más altos reportados hasta la fecha.

Por otro lado, Gedi et al. desarrollaron una celda solar utilizando como capa buffer  $SnS_2$ , el cual fue depositado a través del método de depósito químico [65]. Los parámetros de la celda solar utilizando la heterounión  $SnS/SnS_2$  sobre sustratos de vidrio/Mo fueron de  $J_{sc} = 10.87$  mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc} = 0.120$  V,  $FF = 0.39$  y  $\eta$  de 0.51%. Además, mediciones utilizando la técnica de PYS (espectroscopía de rendimiento de fotoemisión) en la heterounión  $SnS/SnS_2$  muestran un valor de CBO de 0.1 eV, ligeramente menor a lo reportado por Sinsermsuksakul et al. para la heterounión  $SnS/Zn(O,S)$  así como un valor de VBO de 1.6 eV.

Uno de los objetivos más importantes en el desarrollo de celdas solares, además del uso de materiales abundantes y poco tóxicos, es buscar métodos de depósito que sean amigables con el medio ambiente y, por lo tanto, se generen pocos residuos derivados del proceso de elaboración de películas delgadas. Con esto en mente, recientemente nanocristales  $SnS$  fueron obtenidos a través de una técnica de molienda entre azufre y estaño [66]. En este caso, películas de sulfuro de estaño fueron depositadas por el método de doctor-blade utilizando tintas a partir de estos nanocristales disueltos en etanol. El estudio llevado a cabo por Park et al. se enfoca en la relación de Sn/S en películas delgadas de  $SnS$  sobre el efecto de los parámetros en celdas solares de configuración  $Mo/SnS/CdS/ZnO:Al/Ni/Al$  y muestra que la película de composición  $Sn_{1.05}S$  presenta los mejores valores de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  y  $\eta$ , siendo estos de 0.215 V, 18.14 mA/cm<sup>2</sup> y 1.7%, respectivamente, de la serie de celdas solares desarrolladas en dicho trabajo.

El desarrollo de celdas solares no ha sido exclusivo para películas de sulfuro de estaño con estructura ortorrómbica. En el 2008 Avellaneda et al. reportaron celdas solares utilizando  $SnS-CUB$  y  $SnS-ORT$  [43]. La celda solar con  $SnS-CUB$  (entonces conocido como  $SnS-ZB$ ) presentó un  $V_{oc}$  de 0.400 V, mientras que la celda con  $SnS-ORT$  obtuvo un  $V_{oc}$  de 0.340 V. Sin embargo, la presencia de ambas fases depositadas por el método de baño químico, en una celda con estructura  $SnO_2:F/SnS-ZB/SnS-ORT$ , mostró un aumento en el valor de  $J_{sc}$  a 0.085 mA/cm<sup>2</sup> en comparación con las celdas en donde solo había una de las dos fases.

Celdas solares en configuración tipo superestrato ya habían sido depositadas a través del método de baño químico por Avellaneda et al. en el 2007 [42]. En dicho estudio se desarrollaron celdas solares a través del depósito por baño químico de SnS-ZB y CuS. La formación de  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  en estas celdas solares se dio tras un tratamiento térmico de  $315\text{ }^\circ\text{C}$  por una hora, lo que llevó al incremento de  $J_{sc}$  hasta  $6\text{ mA/cm}^2$  y un  $V_{oc}$  de  $0.340\text{ V}$ .

En el 2015, una celda solar utilizando SnS-CUB fue desarrollada por García Angelmo et al. con una eficiencia de  $1.28\%$ . Esta eficiencia es la más alta reportada hasta el momento para una celda solar en configuración sustrato utilizando sulfuro de estaño con estructura cúbica [21]. Pese a que el  $J_{sc}$  de esta celda solar presentó un valor de  $6\text{ mA/cm}^2$ , el  $V_{oc}$  fue de  $0.470\text{ V}$ , más alto que el reportado por Sinsermsuksakul et al. para la celda de  $4.36\%$  de eficiencia, aunque menor al  $V_{oc}$  de  $0.575\text{ V}$  reportado por [61]. La celda solar utilizando el SnS-CUB o  $\pi$ -SnS fue llevada a cabo a través del depósito químico de películas delgadas de SnS sobre sustratos de acero inoxidable tratados con ácido clorhídrico ( $50\%$  v/v). Tras cuatro depósitos consecutivos de SnS-CUB, películas de sulfuro de cadmio con espesores de  $50\text{ nm}$  fueron depositadas por depósito químico. Finalmente ZnO y ZnO:Al fueron depositados utilizando la técnica de sputtering.

Ya sea a través de diferentes métodos de depósito, tratamientos térmicos post-depósito e innovaciones en la estructura de celdas solares, diferentes grupos de investigación se han enfocado en mejorar las propiedades de SnS y así, obtener mejores resultados en los parámetros de dispositivos fotovoltaicos utilizando este material tan prometedor.

#### **1.4.5 Alineación de bandas entre el SnS y diferentes materiales utilizados como capa ventana**

La alineación de bandas entre el material semiconductor y la capa buffer es una de las consideraciones más importantes en el diseño de una celda solar. En el 2014, Sugiyama et al., estudiaron algunas heterouniones entre el SnS-ORT y diferentes materiales comúnmente usados como capa ventana [67]. A través de la técnica de espectroscopía PYS, Sugiyama et al. obtuvieron los valores de  $\Delta E_v$  y  $\Delta E_c$  de las heterouniones presentados en la Tabla 1.1, encontrando que con los materiales de ZnMgO y  $\text{ZnIn}_2\text{Se}_4$  se forman hetero estructuras tipo I (Cliff), tal y como es el caso de la heterounión CdS/CIGS, mientras que con el resto se forman heteroestructuras tipo II (spike). Debido a lo anterior, los autores concluyeron que el

$Zn_{0.3}Mg_{0.7}O$  era el mejor candidato para ser utilizado como material tipo n en celdas solares de sulfuro de estaño.

Tabla 1.1 Valores de afinidad electrónica y brecha de energía de diversos materiales semiconductores con conductividad tipo n, obtenidos por [67]. Valores de  $\Delta E_c$  y  $\Delta E_v$  para la heterounión de SnS-ORT/película de conductividad tipo n.

Material tipo n	CdS	SnS <sub>2</sub>	In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	ZnIn <sub>2</sub> Se	ZnO	Mg <sub>0.3</sub> Zn <sub>0.7</sub> O
Brecha de energía, E <sub>g</sub> (eV)	2.4	2.8	2.2	3.1	3.3	4.0
Afinidad electrónica, $\chi$ (eV)	4.5	4.1	4.0	3.9	3.8	3.1
$\Delta E_c$ (eV)	-0.5	-0.1	0.0	0.1	0.2	0.9
$\Delta E_v$ (eV)	1.6	1.6	0.9	1.7	1.8	1.8

Ramya K. et al. reportaron, para la heterounión CdS/SnS-ORT, un valor de -0.36 eV y 1.46 eV para  $\Delta E_c$  y  $\Delta E_v$ , respectivamente [68]. Estos valores son similares a lo presentado en [111]. Este inconveniente en la alienación de bandas en la heterounión SnS-ORT/CdS fue reportado por Burton et al. [69]. A través de cálculos teóricos, Burton et al. obtienen un valor de potencial de ionización de 4.7 eV para el SnS-ORT, el cual es menor al reportado en otros materiales semiconductores. Los cálculos presentados por Burton et al. así como por otros grupos de investigación muestran que la energía de Fermi en el CdS y el SnS es muy similar. Además, en dicho estudio, los autores proponen utilizar como capa buffer materiales con baja afinidad electrónica, es decir, con una banda de conducción más alta que el CdS, como lo son (Zn, Cd)S, Zn (S,Se) y Zn (O,S).

En cuanto al sulfuro de estaño cúbico, en el 2018 se analizó la heterounión entre el SnS-CUB y el ZnMgO [70], encontrándose la diferencia de energía de las bandas de conducción y bandas de valencia entre el material tipo p y tipo n a través de mediciones utilizando la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos-x (XPS, por sus siglas en inglés). Con una brecha de energía entre 3.48 eV ( $Zn_{0.97}Mg_{0.03}O$ ) y 3.83 eV ( $Zn_{0.74}Mg_{0.26}O$ ) y una afinidad electrónica de 3.88 eV ( $Zn_{0.88}Mg_{0.12}O$ ), a partir de los resultados obtenidos de las mediciones de XPS se

obtuvo un valor de  $\Delta E_c$  de -0.37 eV entre el SnS-CUB y el ZnMgO. Por otro lado, considerando las afinidades electrónicas de los materiales, este valor fue de -0.52 eV.

Lo reportado por Sanal et al. difiere de los reportes de Sugiyama et al. [67] y Ramakrishna Reddy et al. [79], debido principalmente a la afinidad electrónica del SnS-CUB, la cual es menor a la del SnS-ORT. El método de depósito del ZnMgO y la concentración atómica de Zn y Mg en la película también es diferente en cada uno de los reportes.

### 1.5 Alcance del presente trabajo

Lo presentado a lo largo de este capítulo es un reflejo del esfuerzo llevado a cabo por diferentes grupos de investigación para obtener películas delgadas de sulfuro de estaño que funcionen como capa absorbadora en celdas solares.

Diversos métodos de depósito para la obtención de SnS-ORT han sido descritos en la literatura. A través de cambios en las condiciones de depósito, tales como la temperatura del depósito, el tipo y la concentración de los precursores, la duración del depósito, entre otros, se han obtenido películas delgadas de SnS-ORT con buena cristalinidad, uniformes, y con adecuados espesores para su incorporación en dispositivos fotovoltaicos. Aunque los reportes relacionados con el depósito de SnS-CUB son menores en comparación con aquellos referentes al SnS-ORT, también muestran un claro desarrollo en el mejoramiento de la técnica de depósito para la obtención de dichas películas delgadas.

Con relación a lo anterior, también es claro observar que las condiciones de depósito tienen una influencia en la obtención de una u otra fase de SnS, siendo la temperatura del proceso el factor más relevante para la obtención de SnS-CUB o SnS-ORT. Además, cabe mencionar que durante un tiempo el SnS-CUB estuvo considerado como inestable. Sin embargo, debido a su reciente identificación se han reportado nuevos estudios teóricos que hablan de la estabilidad de dicho material.

Aunque tratamientos térmicos en películas delgadas de sulfuro de estaño, en la mayoría de los casos, muestra una mejora en las propiedades ópticas y eléctricas del material, muchos de estos procesos involucran la presencia de  $H_2S$ , un gas tóxico y que genera un aumento en el costo de fabricación de las celdas solares. Por otra parte, el uso de polvo de azufre suele generar la presencia de fases no deseables en el material absorbador, tales como  $SnS_2$  y  $Sn_2S_3$ .

Hasta el momento, la celda solar de SnS con mayor eficiencia reportada es de 4.36 %. En dicho estudio, el SnS-ORT fue depositado por el método de ALD, utilizando como capa ventana el Zn (O, S) [60]. Por otro lado, la celda solar de SnS-ORT utilizando ZnMgO con un valor de  $V_{oc}$  de 0.575 V, uno de los más altos reportados hasta el momento, alcanzó un valor de  $\eta$  de 2.02 %. En cuanto al SnS-CUB, se ha reportado una celda en configuración sustrato en donde el SnS fue depositado por el método de baño químico, obteniendo valores de  $V_{oc}$  de 0.470 V,  $J_{sc}$  de 6.2 mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta$  de 1.28 % [21]. Aunque el SnS-CUB ha adquirido una mayor relevancia en los últimos años, hasta el momento las celdas solares de SnS-CUB han sido reportadas en muy pocas ocasiones [24, 42].

Considerando lo descrito anteriormente, el presente trabajo de investigación tuvo como principales objetivos los presentados a continuación: (i) desarrollar películas delgadas de SnS-CUB por depósito químico con espesor y tamaño de cristal aptos para mejorar su desempeño fotovoltaico; (ii) Investigar la estabilidad térmica de SnS-CUB; y (iii) Desarrollar celdas solares con las películas delgadas absorbedoras de SnS, incorporando componentes adecuados en las heterouniones para mejorar los parámetros de celdas solares e investigar la estabilidad de las celdas solares.

## **2 Películas delgadas de SnS-CUB**

---

### **2.1 Introducción**

Como se discutió en el Capítulo 1, el método de depósito químico ha sido utilizado por diversos grupos de investigación para la obtención de películas delgadas de calcogenuros de metales de composición binaria tales como CdS [72] CuS [73], PbS [15], entre otros, además del SnS. Así mismo, adicionando a la técnica de depósito químico tratamientos térmicos se han obtenido películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-x}\text{Se}_x$  [74] y Cu-In-Ga-S (CIGS) [75]. De manera general, el método de baño químico “se refiere al depósito de películas sobre un sustrato sólido a partir de una reacción ocurriendo en solución, generalmente acuosa” [76].

El depósito de películas delgadas de calcogenuros de metales por depósito químico consta principalmente de: una o más sales de metal, una fuente de calcogenuro y un agente acomplejante, los cuales se encuentran disueltos en solución acuosa [76,77]. El depósito químico puede ocurrir a través de dos procesos iniciales de nucleación: homogénea y heterogénea. La nucleación homogénea es aquella que inicia con la interacción entre los iones y/o moléculas presentes dentro de la solución, dando lugar a partículas conocidas como “embriones”, las cuales son inestables y pueden redisolverse en la solución. La interacción de estos embriones con otros iones o moléculas genera partículas de mayor tamaño llamadas “nucleos”, los cuales son estables. De esta forma, las colisiones entre dichos núcleos, así como de estos con otras moléculas o iones resultará en partículas de mayor tamaño llamadas agregados. Finalmente, mediante fuerzas de atracción entre las partículas, eventualmente se llevará a cabo un proceso de precipitación. Cabe resaltar, que el proceso de precipitación depende del producto de solubilidad ( $K_{sp}$ ) del calcogenuro de metal. Por lo tanto, cuando el producto iónico es mayor al valor de  $K_{sp}$  entonces ocurrirá una precipitación del calcogenuro de metal.

En el caso de nucleación heterogénea, a diferencia de la nucleación homogénea, los “embriones” (o incluso los iones o moléculas) son adsorbidas sobre el sustrato, creando así centros de nucleación. Posteriormente, el proceso de crecimiento de las partículas sobre la superficie de un sustrato continuará de manera similar al descrito para la nucleación homogénea. Cabe resaltar que en el proceso de depósito químico

Pawar et al. han resumido el proceso de depósito de calcogenuros de metales a través de los siguientes pasos [77]:

1. Equilibrio entre el agente acomplejante y el agua.
2. Formación/disociación del complejo ligante-metal
3. Hidrólisis de la fuente de calcogenuro
4. Formación del sólido.

En la literatura, dos mecanismos principales de crecimiento de calcogenuros de metales han sido propuestos. El primero, conocido como proceso de depósito “ion por ion” y el segundo, “clúster” por “clúster” [72].

El mecanismo de ion por ion se basa en la adsorción y difusión de iones sobre el sustrato, lo que facilita la formación del calcogenuro de metal. De esta forma, los iones del calcogenuro y el metal funcionarán como fuente de nucleación para la sucesiva adherencia de iones a través de interacciones principalmente gobernadas por fuerzas de van der Waals (Figura 2.1a, b) [76]. En el segundo caso, el mecanismo de clúster por clúster se basa en la aglomeración de partículas preformadas en la solución [72], las cuales se depositan en el sustrato antes de que se dé la precipitación del calcogenuro de metal (Figura 2.1c, d).

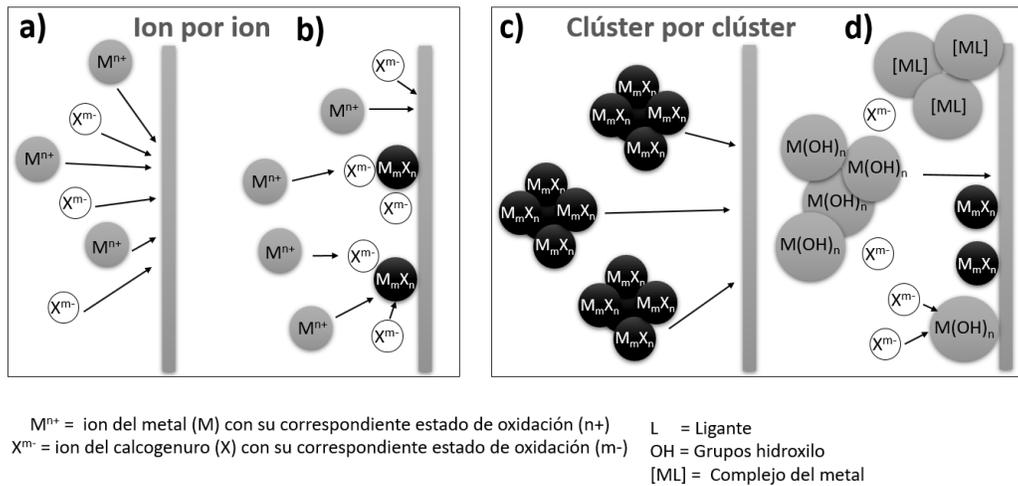
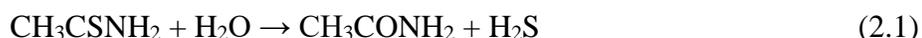


Figura 2.1 Diagrama mostrando los pasos posibles para cada uno de los mecanismos propuestos en el depósito de películas delgadas. Ion por ion: a) Difusión de los iones de metales y calcogenuros al sustrato, b) nucleación de los iones facilitados por el sustrato para formar el calcogenuro de metal y crecimiento de núcleos por adsorción de los iones disueltos

en solución. Clúster por clúster: c) Difusión de partículas coloidales del calcogenuro de metal al sustrato, d) Difusión de partículas coloidales de complejos de metales con grupos hidroxilo y grupos acomplejantes para dar lugar a un intercambio con los iones calcogenuros y, posteriormente, formación de calcogenuros de metales [76].

Generalmente, la formación de SnS se obtiene utilizando SnCl<sub>2</sub> como fuente de estaño y tioacetamida (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NS) [18, 78] o tiosulfato (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [79] como fuente de sulfuro. Dentro de las variables que se controlan en el depósito químico se encuentran la temperatura de depósito, la duración del depósito [78], el pH y la concentración de cada uno de los reactivos, incluida la del acomplejante. Las reacciones que se llevan a cabo durante la formación de sulfuro de estaño son las que se presentan a continuación [80]:

- Disolución de tioacetamida en agua para dar lugar a la formación de S<sup>2-</sup>:



Posteriormente,



Formación del complejo entre el estaño y el ligante, trietanolamina (TEA),



Una vez que el complejo de estaño libere lentamente los iones de Sn<sup>2+</sup>, se combinará con S<sup>2-</sup> y se obtendrá el SnS.



Du et al. reportaron que para el depósito químico de SnS, la concentración de TEA en la solución acuosa respecto a la del metal tiene efectos directos sobre la morfología de las nanopartículas [82]. De acuerdo con lo reportado por Du et al., bajas concentraciones de TEA (3-13 % v/v) dan lugar a la formación de nanopartículas con morfología tipo “hojuelas”. El modelo propuesto por este grupo de investigación sugiere que a estas concentraciones se forma un complejo entre el Sn<sup>2+</sup> y la TEA del tipo Sn<sub>2</sub>(TEA)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, con una relación 1:1 entre el metal y el ligante. En este caso, cada uno de los átomos de estaño se encuentra coordinado

con 3 átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno pertenecientes a la molécula de TEA, así como a dos átomos de cloro que a su vez se encuentran coordinados con un segundo átomo de estaño.

Por otro lado, cuando las concentraciones de TEA son altas (16 % v/v) la morfología de las nanopartículas es esférica y la coordinación entre la TEA y el  $\text{Sn}^{2+}$  es de 2:1. En este caso, el complejo  $\text{Sn}(\text{TEA})_2\text{Cl}_2$  consta de un átomo de estaño ligado a dos átomos de oxígeno y un átomo de nitrógeno por cada molécula de TEA.

## 2.2 Depósito de películas delgadas de SnS-CUB

Previo al depósito de las películas delgadas de SnS-CUB, sustratos de vidrio Corning se dejaron alrededor de 24 horas en solución de HCl (50/50 v/v) con la finalidad de mejorar la limpieza y calidad de las películas de SnS. Posteriormente, los sustratos se colocaron durante 12 horas en una solución de sulfuro de sodio a una concentración de 0.19 M. Al finalizar las 12 horas, los sustratos se enjuagaron con agua destilada.

El depósito de películas delgadas de sulfuro de estaño reportadas en este trabajo se llevó a cabo utilizando los reactivos y concentraciones (a menos que se especifique lo contrario) reportadas por Avellaneda et al. en 2008 y por Nair et al. en el 2016 [26, 43], los cuales se presentan en la Tabla 2.1

Tabla 2.1 Soluciones y volúmenes utilizados en el depósito de películas delgadas de SnS-CUB

Reactivo	Concentración	Volumen
Solución ácida de $\text{SnCl}_2$	0.1 M	10 $\text{cm}^3$
Trietanolamina - N ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) <sub>3</sub>	3.7 M	30 $\text{cm}^3$
Amonio acuoso – $\text{NH}_3$ (aq.)	30 %	16 $\text{cm}^3$
Tioacetamida – $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{NH}_2$	0.1 M	10 $\text{cm}^3$
Agua desionizada - $\text{H}_2\text{O}$		34 $\text{cm}^3$

El proceso a detalle de la preparación del depósito químico sobre sustratos de vidrio Corning, con una superficie de  $7.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ , se describe a continuación:

- 1) Preparación de la solución ácida de SnCl<sub>2</sub>. Para obtener una concentración de 0.1 M, 2.2563 g de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (marca J.T. Baker) fueron pesados y colocados en un vaso de precipitado de 100 cm<sup>3</sup>. Posteriormente, 30 cm<sup>3</sup> de ácido acético glacial (marca Fermont) fueron agregados y enseguida la solución fue agitada durante 5 min. sobre una parrilla de calentamiento a una temperatura aproximada de 80 °C. Pasados los 5 min., la solución se retiró del calentamiento y se agregaron 2 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico (J. T. Baker) y 15 cm<sup>3</sup> de agua desionizada, agitando la solución hasta la completa disolución del soluto. Finalmente, la solución se enfrió a chorro de agua fría y se aforó hasta 100 cm<sup>3</sup> con agua desionizada.
- 2) Para la preparación del baño para el depósito de SnS-CUB, en un vaso de precipitados de 100 cm<sup>3</sup> se colocaron 10 cm<sup>3</sup> de la solución de SnCl<sub>2</sub> previamente preparada. Posteriormente 30 cm<sup>3</sup> de trietanolamina (marca Fermont) a 3.7 M, 16 cm<sup>3</sup> de amonio acuoso (marca Fermont), 10 cm<sup>3</sup> de tioacetamida y finalmente 34 cm<sup>3</sup> de agua desionizada. Cabe señalar que, durante la adición de cada uno de los reactivos, la solución se mantuvo en agitación constante (500 rpm).
- 3) Al concluir la adición de cada uno de los reactivos, los sustratos de vidrio se colocaron en la solución dentro del vaso de precipitado, con una ligera inclinación. El vaso se cubrió con papel Parafilm y se colocó en un baño de recirculación (marca PolyScience) a una temperatura de 17 °C. Pasadas tres horas, la temperatura del baño se cambió a 8 °C y la duración de depósito a dicha temperatura fue de 21 h.

Al cabo de 24 h de depósito, las películas se retiraron de la solución de SnS-CUB. Estas se enjuagaron con agua destilada y se secaron utilizando una pistola de aire. Las películas obtenidas bajo estas condiciones presentan un espesor promedio de 200 nm y hasta 600 nm llevando a cabo tres depósitos consecutivos de SnS-CUB. Además, muestran un color rojizo a contra luz y una apariencia de espejo oscuro en reflexión.

Los tratamientos térmicos descritos en el capítulo 3 y las celdas solares desarrolladas y presentadas en los capítulos 5 y 6 se realizaron utilizando películas delgadas de SnS-CUB depositadas de acuerdo a la metodología descrita anteriormente.

### 2.3 Caracterización de películas delgadas

La caracterización de las películas delgadas consistió en (i) la medición de espesor (ii) mediciones de transmitancia y reflectancia en las películas delgadas para llevar a cabo el análisis de brecha de energía, (iii) mediciones de corriente contra tiempo tanto en oscuridad y luz para el cálculo de fotoconductividad, (iv) análisis de la estructura cristalina a través de difracción de rayos-x, así como (v) análisis de composición química y morfología de las películas delgadas de SnS-CUB.

- (i) Para la medición de espesor, el equipo utilizado fue un perfilómetro marca AMBIOS technology, modelo XP-200. Para esta medición, un “escalón” fue creado sobre la película. Lo anterior se realizó utilizando un palillo de madera humedecido con HCl.
- (ii) Las mediciones de transmitancia óptica y reflectancia especular se realizaron en un equipo marca Jasco V670, en un intervalo de longitud de onda de 250 nm a 2500 nm a un paso de 2 nm. La referencia para la medición de transmitancia fue aire, mientras que en el caso de la reflectancia se ocupó un espejo aluminizado. En este caso, la película depositada al reverso del sustrato fue retirada usando un algodón y un poco de HCl diluido.
- (iii) Para las mediciones de corriente fotogenerada se utilizaron una fuente de voltaje programable Keithley 230 y un amperímetro Keithley 619. El valor de voltaje se fijó en 50 V (para la mayoría de los casos) y el tiempo de iluminación-oscuridad-iluminación en las películas delgadas fue de 20 s-20 s-20 s y en algunos otros casos de 5 s-5 s-20 s. Para dicha medición se colocaron electrodos usando pintura de plata con una longitud de 0.5 cm y una distancia entre ellos de 0.5 cm sobre la superficie de la película.
- (iv) El patrón de difracción de rayos-x del material se obtuvo con un difractorímetro Rigaku DMAX 2000, usando radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Las mediciones se llevaron a cabo en algunos casos en modo de haz rasante a ángulos rasantes de 0.5 a 2.5°, mientras que, en otros casos, la medición se llevó a cabo en modo estándar ( $2\theta/\theta$ ).

- (v) Un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) SU1510 equipado con un analizador de Espectroscopia de Dispersión en Energía de rayos-X Oxford X-act 51-ADD0053 (EDX por sus siglas en inglés) se utilizó para obtener la composición química de las películas delgadas con un voltaje de medición de 7 kV. En cuanto a la morfología, las micrografías se
- (vi) obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM por sus siglas en inglés) Hitachi-5500.

Así mismo, la caracterización de algunas películas se llevó a cabo en el Instituto Tecnológico de Massachusetts, en donde se obtuvieron espectros de Raman y el patrón de difracción de rayos-x de sulfuro de estaño. Los difractogramas de rayos-x se obtuvieron en el equipo Rigaku Smartlab, mientras que para los espectros de Raman se usó un equipo de Renishaw Invia Reflex Micro Raman.

#### **2.4 Caracterización estructural, óptica y eléctrica de películas delgadas de SnS-CUB tal y como fueron depositadas**

La Figura 2.2, muestra el patrón de difracción de una película de SnS-CUB depositada bajo las condiciones descritas anteriormente. Como se puede ver, cada uno de los picos presentes en el difractograma corresponden con lo observado por Avellaneda et al. en el 2008 [43], así como lo reportado por Nair et al. en el 2016 [26] para SnS con una estructura cúbica larga. El patrón de difracción de las películas de sulfuro de estaño presentadas en este proyecto de tesis y cuya fase es actualmente conocida como SnS-CUB o  $\pi$ -SnS se caracteriza por la presencia de dos picos de mayor intensidad localizados en  $2\theta = 26.63^\circ$  y  $30.84^\circ$ , correspondientes a los planos (222) y (400), respectivamente [53]. Así mismo, dos picos de menor intensidad localizados a la derecha del plano (400), y que corresponden a los planos (410) y (411) hacen en conjunto con el plano (400) una señal triple localizada entre  $30.8$  y  $32.8^\circ$ , la cual es característica de la fase cúbica larga y la diferencia perfectamente de la fase zinc blenda.

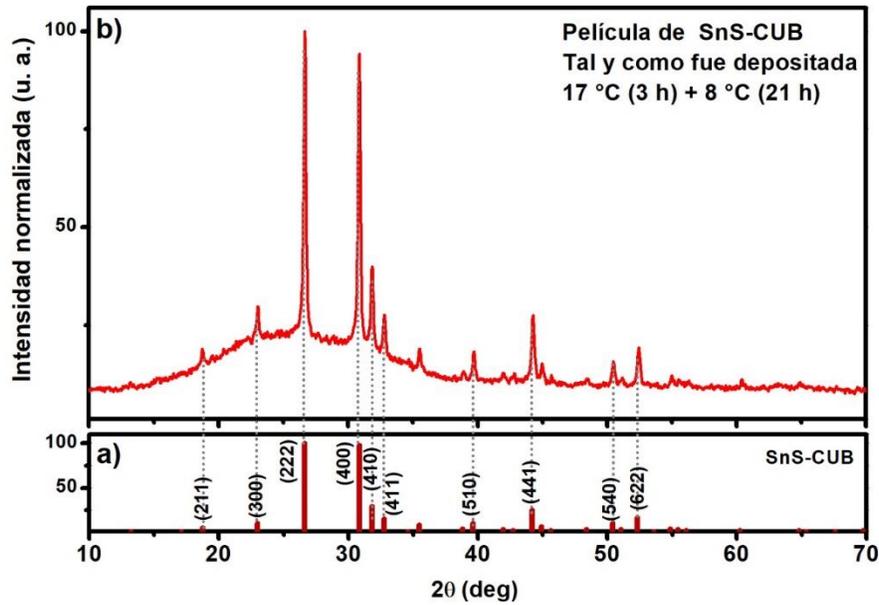


Figura 2.2 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26] b) Patrón de difracción de rayos-x de una película de SnS-CUB depositada a  $17 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas y posteriormente a  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 21 h.

Para el cálculo de la constante de red,  $a$ , del sistema cúbico, perteneciente al sulfuro de estaño obtenido a través del depósito de películas delgadas manteniendo una temperatura de  $17 \text{ }^\circ\text{C}$  durante las primeras 3 h y continuando a una temperatura de  $8 \text{ }^\circ\text{C}$  para las siguientes 21 h se utilizó la ecuación 2.6 [83]. Considerando los planos (222), (400), (410) y (411), la constante de red de las películas presentadas en este trabajo muestra un valor promedio de  $a = 11.5712 \text{ \AA}$ , el cual es muy similar al reportado anteriormente para este material.

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2} \quad (2.6)$$

Donde

$d$  = Distancia interplanar entre los planos definidos por  $(hkl)$

$h, k, l$  = Índices de miller

$a$  = constante de red evaluada de los picos de difracción de los planos  $(hkl)$

El tamaño de cristal de la película de SnS-CUB tal y como fue preparada, calculado a través de la fórmula de Scherrer (ecuación 2.7) [47] fue de 42 nm, un valor ligeramente más alto que lo reportado anteriormente en películas delgadas de SnS-CUB depositadas por depósito químico [22, 56].

$$\beta = \frac{k \lambda}{\text{FWHM}(\theta) \cos \theta} \quad (2.7)$$

Donde

$\beta$  es el tamaño promedio de cristal,  $k$  es el factor de forma del cristal y su valor es de 0.9

$\lambda$  es la Longitud de onda de la radiación utilizada (Cu- $K_{\alpha}$ )

$\theta$  es la posición del pico de difracción.

**FWHM (S)** es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra en radianes.

El tamaño de cristal también presenta un aumento en comparación con películas de SnS-ORT obtenidas por el método de ALD, las cuales presentaron un tamaño de cristal de 32.1 nm [84] o lo reportado para nanocristales de SnS-ORT obtenidos a través del método de molienda, con un tamaño de 15 nm [66]. Además, es similar a lo reportado por Chalapati et al., en el 2016, en donde películas de SnS con estructura cúbica presentaron un tamaño de cristal entre 46 y 60 nm [50].

Análisis de composición química mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos-x (XPS) fueron realizados a las muestras en un espectrofotómetro de la marca ThermoScientific, modelo K-alpha. En la Figura 2.3 se muestra el espectro tipo “survey” correspondiente a la superficie de las muestras. Se aprecian picos bien definidos correspondientes a la energía de enlace de los átomos de estaño y oxígeno; sin embargo, adicionalmente se aprecia la señal de carbón adventicio, C1s (284.6 eV) y oxígeno, O1s (531.5 eV).

Después de realizar una limpieza (decapado) de la superficie de las muestras, mediante un cañón de iones de argón, se remueve una capa de entre 20-40 nm de la superficie. Al analizar nuevamente, se observa que las impurezas desaparecen y sólo hay presencia de los elementos de interés: Sn y S.

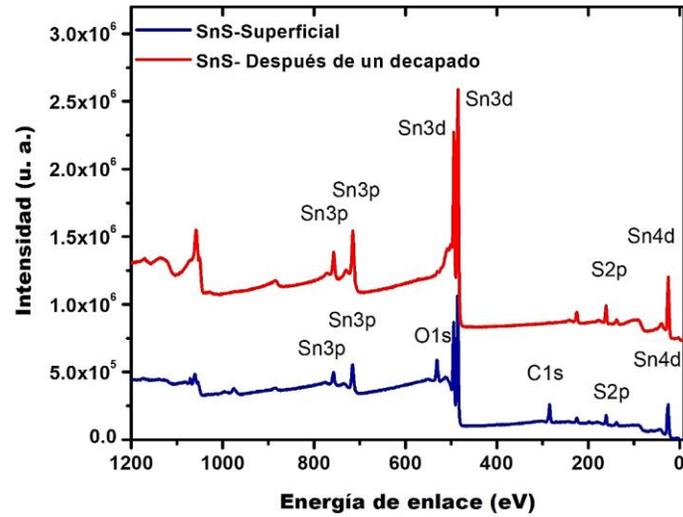


Figura 2.3 Espectro survey de XPS para una película de SnS-CUB.

Los espectros de XPS de alta resolución para Sn3d y S2p, se muestran en la figura 2.4. La energía de enlace de los picos fue ajustada usando como referencia el carbón adventicio presente en la muestra (284.6 eV). En el caso del espectro Sn3d, se realizó la deconvolución de los picos. El pico principal  $3d_{5/2}$  se presenta a una energía de enlace de 485.48 eV, la cual pertenece al  $\text{Sn}^{2+}$  [24, 61], y un pico de menor intensidad en 484.38 eV que corresponde al  $\text{Sn}^0$ . La presencia de  $\text{Sn}^0$  se explica debido al uso de los iones de argón en el decapado de la superficie, lo cual remueve preferentemente a los iones de azufre.

En el caso del átomo de azufre, las señales localizadas en 160.88 y 162.08 eV corresponden al átomo de azufre con estado de oxidación -II. Tanto la diferencia entre ambas señales (1.2 eV) como la posición de estas están en concordancia con lo reportado en la literatura [65, 85].

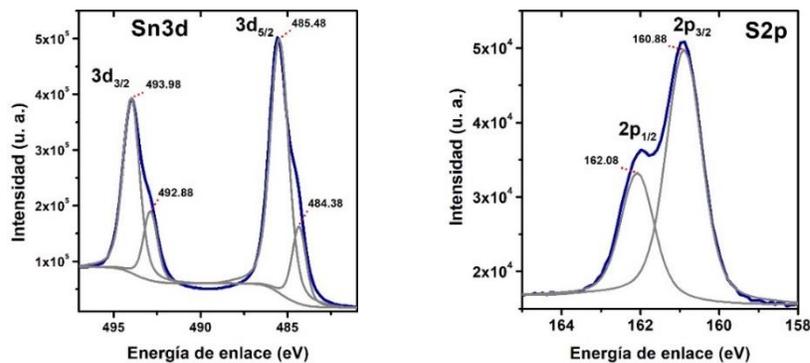


Figura 2.4. Espectro de XPS para Sn y S en una película de SnS-CUB.

Los espectros ópticos de transmitancia y la reflectancia de películas delgadas de SnS-CUB de 400 nm de espesor se presentan en la Figura 2.5. El coeficiente de absorción fue obtenido considerando reflexiones múltiples en la película delgada, y se obtuvo a través de la ecuación:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.8)$$

Despejando  $\alpha$  y resolviendo la ecuación cuadrática, tenemos:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[ \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2TR)^2}}{2TR^2} \right] \quad (2.9)$$

Por lo tanto, como se muestra en la Figura 2.5b, el valor de  $\alpha$  para la película de SnS-CUB se encuentra en el orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , valor que es mayor al reportado en el silicio. A partir de la zona lineal en la gráfica de  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  contra  $h\nu$  (eV), se determinó que la  $E_g$  es de 1.76 eV, considerando una transición electrónica directa prohibida.

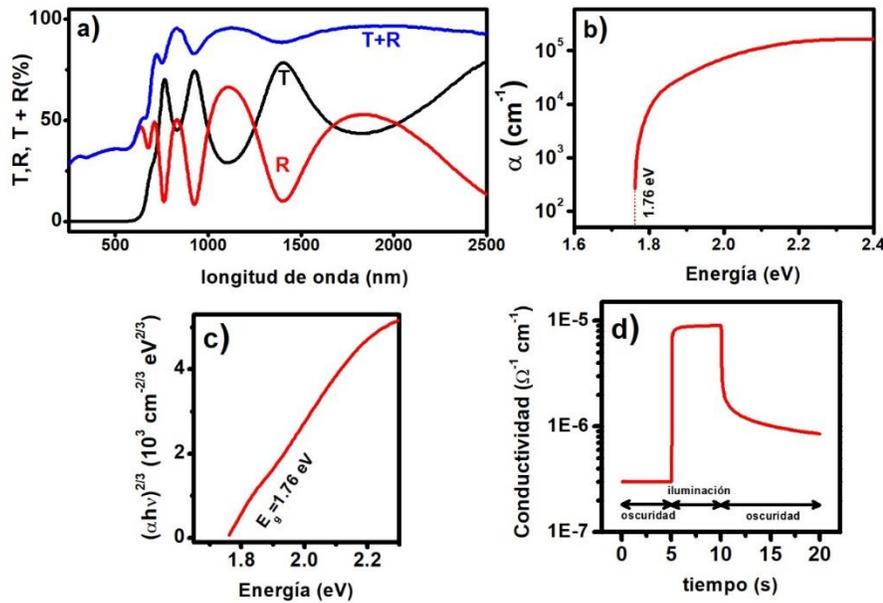


Figura 2.5 Análisis de propiedades ópticas de la película delgada de SnS-CUB tal y como fue depositada a partir de mediciones de a) Espectros de transmitancia, reflectancia y la suma de ambas, b) coeficiente de absorción óptica, c) variación de  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  con respecto a  $h\nu$  para el análisis de la brecha de energía y d) conductividad eléctrica de una película de SnS-CUB de 400 nm de espesor.

En cuanto a las propiedades eléctricas de SnS-CUB, mediciones de fotorespuesta fueron llevadas a cabo. La película fue medida tanto en oscuridad, durante cinco segundos, así como en luz, durante 5 segundos más y nuevamente en oscuridad durante 20 segundos. Mientras en oscuridad la conductividad muestra un valor de  $2.99 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , tras la iluminación, la conductividad incrementa a  $9.0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , la cual comienza a decrecer una vez que la muestra se encuentra nuevamente en oscuridad. El valor de conductividad del SnS-CUB obtenido en este trabajo, es muy similar al reportado por Avellaneda et al. y Nair et al., anteriormente [26, 42]. Así mismo, Chalapati et al. reportaron conductividades en el intervalo de  $6.53 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a  $4.83 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para películas delgadas de SnS con la misma estructura cristalina [50]. Diversos reportes han mostrado que la conductividad del SnS-CUB es menor que la reportada para SnS-ORT. Sin embargo, la conductividad reportada para el SnS-CUB no impide que este material sea un buen candidato para su uso como absorbedor en celdas solares. En donde celdas solares usando materiales como  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  con conductividades de  $5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  han alcanzado eficiencias del 6% [13].

El crecimiento de una película (espesor) obtenida por el método de depósito químico en función de la duración muestra un patrón similar al representado en la Figura 2.6. En la gráfica de perfil de crecimiento se observan tres etapas importantes: (i) tiempo de inducción, (ii) régimen de crecimiento y (iii) terminación [76]. Por esta razón, bajo determinadas condiciones de duración de depósito, concentración y temperatura, el espesor de una película delgada estará limitado a cierto valor. Generalmente, una vez que la duración del depósito sobrepasa a la establecida la película comienza a desprenderse. Por esta razón, más de un depósito químico debe ser llevado a cabo si se requieren espesores mayores al espesor obtenido en un solo depósito. En el caso del SnS-CUB, bajo las condiciones de  $17 \text{ }^\circ\text{C}/3 \text{ h}$  más  $8 \text{ }^\circ\text{C}/24 \text{ h}$  el espesor alcanzado por depósito químico es de 200 nm, por lo cual, dos depósitos más son necesarios para obtener 600 nm.

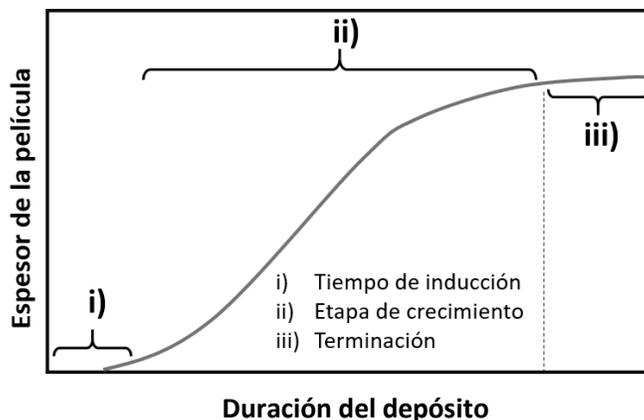


Figura 2.6 Forma típica de la curva de crecimiento de una película delgada, mostrando el espesor en función de la duración de depósito [76].

Otra diferencia clara entre el sulfuro de estaño cúbico y el sulfuro de estaño ortorrómbico es la morfología. Diferentes grupos de investigación han observado en películas delgadas de SnS-ORT tal y como fueron depositadas una morfología tipo hojuelas o agujas [31, 32]. Por otro lado, las películas de SnS-CUB se caracterizan por tener una morfología más compacta y esférica [18, 50].

Las películas de SnS-CUB reportadas en este trabajo presentan la morfología que se muestra en la Figura 2.7. Al igual que García Angelmo et al. [18] y Chalapati et al. [50], las películas de SnS-CUB depositadas a bajas temperaturas (17 a 8°) muestran una morfología del grano esférica (Figura 2.7a). El análisis de tamaño de grano se llevó a cabo utilizando el software ImageJ para la micrografía mostrada en la Figura 2.7a, el promedio de tamaño de grano fue de 240 nm. Sin embargo, debido a que el tamaño de cristal es de cerca de 40 nm, se sugiere que, al igual que otros grupos lo han reportado, los granos observados son aglomeraciones de cristales más pequeños.

La Figura 2.7 b) presenta una vista transversal de una película de SnS obtenida a través de tres depósitos consecutivos. En este caso se diferencian las fronteras entre uno y otro depósito. El análisis de la micrografía indica que cada “escalón” tiene un valor cerca de 200 nm. Cabe señalar, que cuando el depósito de una película de SnS cumple 24 h de depósito, ésta se retira del vaso con solución, se enjuaga con agua destilada y es secada usando una pistola de aire. Sin embargo, cuando este paso se omite, y la película es introducida en una nueva solución, las fronteras entre un depósito y otro se vuelven indistinguibles (Figura 2.7c).

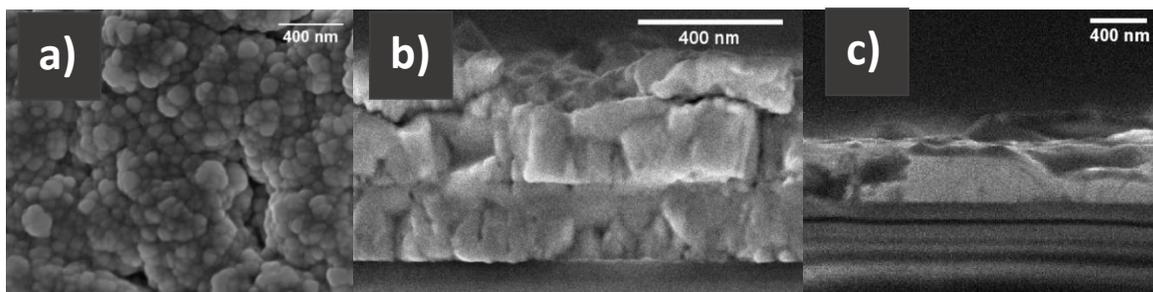


Figura 2.7 Micrografías una película delgada de SnS-CUB con espesor de 600 nm, depositada a 17 °C durante 3 horas y a 8 °C durante 21 horas. a) Micrografía FESEM superficial, b) Micrografía FESEM lateral, considerando tres depósitos consecutivos, llevando a cabo el proceso de enjuague y secado entre uno y otro depósito y c) Micrografía FESEM lateral con dos depósitos consecutivos, omitiendo el paso de lavado de la película.

## 2.5 Variaciones en el depósito de baño químico de SnS-CUB

Pese a que desde el 2007 fue reportado el depósito de películas delgadas de SnS utilizando una solución ácida de cloruro de estaño disuelto en ácido acético, y que en el 2016 la estructura cristalina para estas películas fue elucidada por nuestro grupo de trabajo como cúbica, poca investigación ha sido llevada a cabo en el desarrollo del depósito de películas delgadas bajo las condiciones reportadas por Avellaneda et al. y García Angelmo et al. Por esta razón, a continuación se describen algunas variaciones en parámetros como temperatura, duración de depósito y concentración de reactivos durante el depósito de películas delgadas de SnS-CUB.

### 2.5.1 Perfil de crecimiento a diferentes temperaturas

Una de las principales variables a controlar en el depósito de películas delgadas por depósito químico es la temperatura del depósito. A través de cambios en este parámetro se obtienen diferencias en morfología, espesor y fase cristalina. Considerando que el depósito químico de películas delgadas de SnS da lugar a una estructura cristalina ortorrómbica cuando la temperatura de depósito es mayor a 35 °C y una estructura cúbica cuando dicha temperatura es menor a 35 °C [18], en este trabajo de investigación se llevó a cabo el depósito de películas delgadas de SnS-CUB a diferentes temperaturas.

Las temperaturas seleccionadas fueron de 8 °C, 17 °C, 17 °C + 8 °C (17/8 °C), 25 °C, 35 °C y 60 °C. La Figura 2.8 muestra el perfil de crecimiento de las películas delgadas considerando duraciones de depósito de 2, 4, 6, 8, 22 y 24 h, obtenidas a las temperaturas ya establecidas.

En la Figura 2.8 se observa que el espesor obtenido a una temperatura de depósito de 60 °C es de 70 nm durante 4 horas. Transcurrido este periodo de tiempo, se observa que el espesor se reduce, sugiriendo una disolución del material en la solución. La limitación de esta condición de depósito es que la película obtenida a 60 °C muestra poca adherencia al sustrato, nula reflexión y baja calidad para su aplicación en celdas solares. Cuando el depósito de SnS se lleva a temperaturas de 25 °C y 35 °C, se observa una precipitación del material después de 8 y 6 horas, respectivamente. Con esto, el espesor máximo durante 8 y 6 horas es de 94 nm (35 °C) y 108 nm (25 °C), respectivamente. Por otro lado, una disminución en la temperatura, hasta 17 °C, genera que la velocidad de depósito sea menor y, por lo tanto, la precipitación del SnS se lleve a cabo después de 24 h y no antes, alcanzando así espesores de 180 nm. Cuando la temperatura es reducida hasta 8 °C, la velocidad de crecimiento es aún menor que a 17 °C, por lo cual, a 24 h, el espesor de la película es solo de 160 nm.

Debido a que después de 24 h de depósito a 17 °C el sulfuro de estaño comienza a precipitar, se optó por llevar a cabo un depósito a 17 °C durante 3 h y posteriormente cambiar la temperatura hasta 8 °C durante las 21 h siguientes. Bajo estos parámetros se logró alcanzar un espesor de 200 nm, mayor que los espesores obtenidos bajo las otras condiciones de duración y temperatura.

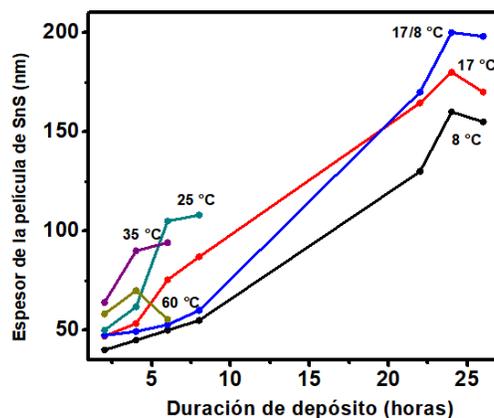


Figura 2.8 Perfil de crecimiento de películas delgadas de SnS a diferentes temperaturas.

### a) Cristalinidad y morfología de películas delgadas preparadas a diferentes temperaturas

El patrón de XRD de las películas de SnS depositadas a diferentes temperaturas durante 8 horas se muestra en la Figura 2.9. Independientemente de la temperatura del depósito, la película de sulfuro de estaño presenta una estructura cristalina cúbica, con un patrón de picos semejante al obtenido para la película de sulfuro de estaño obtenida a 17 °C [22], así como a 17 °C/3 h + 8°C/21 h (sección 2.4). El tamaño de cristal evaluado a partir de los picos de difracción de los planos principales (222), (400), (410) y (411) se encuentra en el intervalo de 19 a 22.5 nm, a excepción de la película depositada a 17/8 °C. Conforme la temperatura incrementa, de 8 a 35 °C, el tamaño de cristal disminuye ligeramente, mientras que a 60 °C el tamaño de cristal incrementa nuevamente.

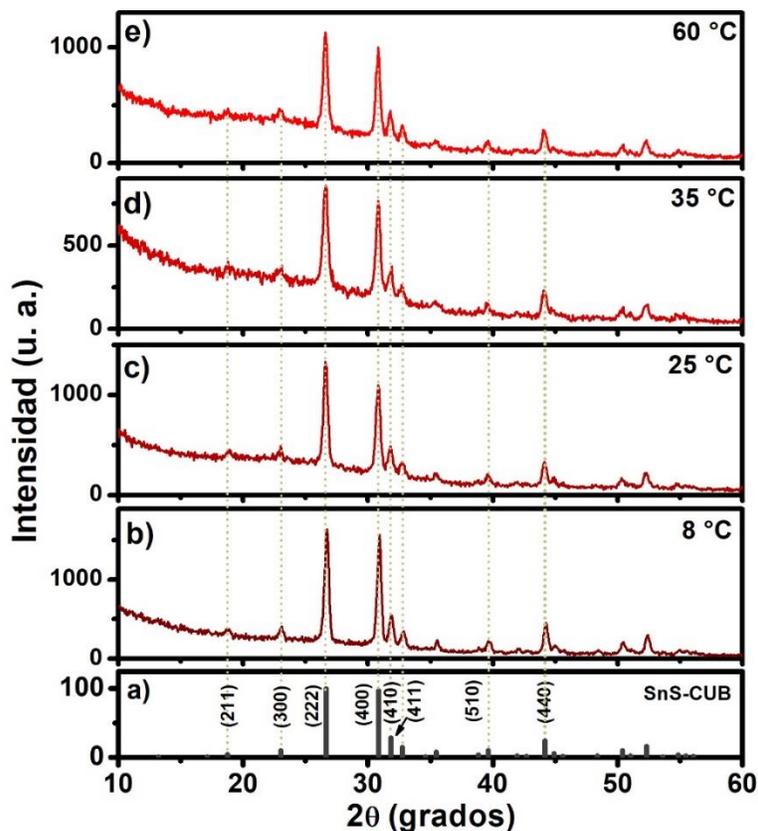


Figura 2.9 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26]. b-e) Patrón de XRD de películas delgadas de SnS preparadas por depósito químico a diferentes temperaturas.

La conductividad de cada una de las películas también fue evaluada, dando como resultado valores muy cercanos a lo reportado para las películas depositadas a 17 °C/8 °C. De esta forma, las películas depositadas a temperaturas desde 8 °C hasta 35 °C presentan una conductividad en oscuridad entre  $10^{-7}$ - $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  y  $10^{-5}$ - $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bajo iluminación.

A diferencia de las películas de sulfuro de estaño cúbico depositadas a temperaturas entre 8 °C y 35 °C, el depósito químico de películas delgadas de SnS-CUB a 60°C dio como resultado una baja conductividad en las películas, tanto en oscuridad como en luz. Posiblemente debido a la baja homogeneidad en la película y la presencia de huecos en la película.

### 2.5.2 Crecimiento de películas delgadas bajo diferentes relaciones de Sn/S

La relación Sn/S es un factor relevante en la obtención de películas de sulfuro de estaño, principalmente por dos razones, la primera se debe a que una relación Sn/S cercana a 1 es idónea debido a la posible formación de otras fases tales como SnS<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, en donde la relación atómica entre estaño y azufre es diferente de uno.

La segunda razón por la que se debe considerar la relación atómica S/Sn es el hecho de que la conductividad tipo p en el sulfuro de estaño está definida por las vacancias de estaño, por el contrario, las vacancias de azufre son perjudiciales en la película y, por lo tanto, tienen un efecto en sus características eléctricas y en la aplicación de este material en celda solares [57].

Con lo anterior en mente, se llevó a cabo el depósito de películas de SnS-CUB a diferentes relaciones de S/Sn. Para lograr esto, se mantuvo fijo el volumen de tioacetamida en el baño, y se modificó el volumen de la solución de estaño, con valores de 9, 8, 6.5 y 5 cm<sup>3</sup>, de tal forma que la relación molar entre la tioacetamida y el estaño fue 1:0.9, 1:0.8, 1:0.65 y 1:0.5.

Las películas obtenidas mostraron una apariencia similar a aquellas obtenidas a las condiciones descritas anteriormente. Sin embargo, se observó que aquellas películas cuya relación molar Tioacetamida:SnCl<sub>2</sub> fue de 1 a 0.65 y 1 a 0.5 se comenzaron a desprender después de 6 h, mientras que las películas con relación molar 1 a 0.9 y 1 a 0.8 tuvieron espesores muy similares al estándar tras 24 h de depósito. El método de depósito, al ser una técnica en la que se involucra una reacción química, implica que cuando uno de los reactivos

se agota, la reacción se detiene, sin importar que el otro reactivo se encuentre en exceso. De esta forma, la variación en concentraciones molares del cloruro estaño respecto a la tioacetamida no mostró formación de fases ajenas al SnS, por lo tanto, cambios en las propiedades ópticas y eléctricas no fueron observados.

### **2.5.3 Crecimiento de SnS-CUB sobre diferentes sustratos.**

Con la finalidad de corroborar un crecimiento de sulfuro de estaño con estructura cristalina cúbica sobre diferentes sustratos, se llevó a cabo el depósito de películas delgadas de sulfuro de estaño (de acuerdo con la metodología descrita en la sección 2.2) sobre los siguientes sustratos/películas: vidrio Corning (sin ningún pretratamiento previo de Na<sub>2</sub>S), sustratos de cuarzo de 2.5 x 7.5 cm, películas de titanio depositadas a través del método de pulverización catódica (sputtering), sustratos comerciales de SnO<sub>2</sub>:F (TEC 15) y películas de sulfuro de cadmio (CdS) sobre sustratos de vidrios Corning. Las películas obtenidas sobre diferentes sustratos tienen una apariencia muy similar a aquellas depositadas sobre vidrios Corning con pretratamiento de sulfuro de sodio y el patrón XRD de cada una de ellas, así como la relación de intensidades entre los picos de mayor intensidad se muestran en la Figura 2.10.

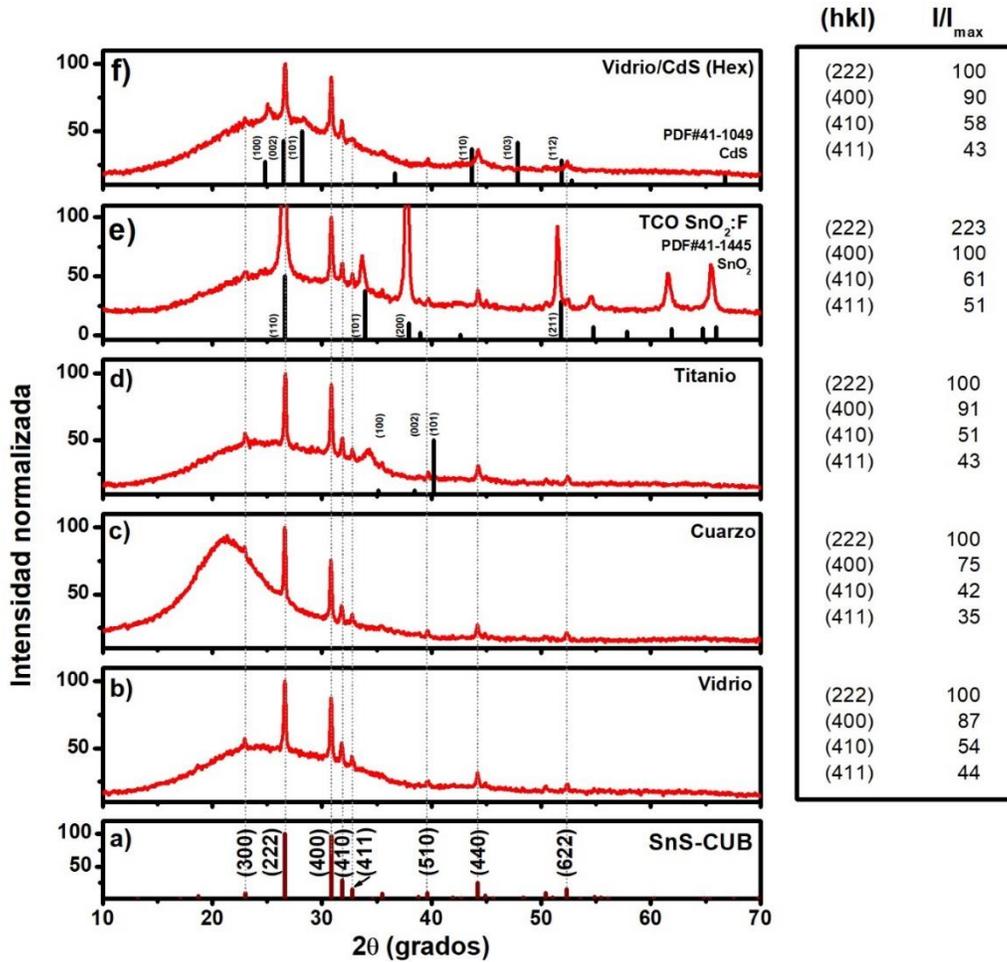


Figura 2.10 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.567 \text{ \AA}$  propuesta en [26], b-f) Patrón de XRD de películas delgadas de SnS-CUB sobre diferentes sustratos. Tabla de intensidades porcentuales de los picos más representativos de la película.

El patrón de XRD de las películas de SnS-CUB sobre diferentes sustratos muestra que la estructura cristalina cúbica prevalece independientemente del sustrato en el que sean depositadas. En vidrio, cuarzo y titanio no se observa la presencia de otras fases diferentes a SnS-CUB, mientras que con el depósito sobre CdS y SnO<sub>2</sub>:F únicamente se observan picos correspondientes a estas fases, además de sulfuro de estaño. Así mismo en los diferentes sustratos y películas, los picos principales correspondientes a los planos (222) y (400) se mantienen con la mayor intensidad respecto al resto de los picos de la fase SnS-CUB.

Los resultados mostrados a través de XRD de las películas de SnS son de importancia en el desarrollo de celdas solares. Con esto, el SnS es un material que asegura un crecimiento

cristalino ya conocido y estudiado, cuando es utilizado en celdas en configuración superestrato (FTO/CdS/SnS-CUB). Esta característica lo diferencia del SnSe-CUB recientemente reportado por Barrios-Salgado et al. [86], el cual presenta una estructura ortorrómbica cuando es depositado sobre sustratos de vidrio, mientras que cuando este se deposita sobre sustratos de vidrio en los cuales ha sido depositado SnS-CUB el SnSe crece con una estructura cristalina cúbica. De igual manera, el SnS-ORT ha mostrado una variación en el patrón de cristalinidad dependiendo del sustrato utilizado [33, 87].

## 2.6 Conclusiones

En este capítulo se presentó el depósito de películas delgadas de sulfuro de estaño a través de depósito químico. Las películas delgadas de SnS-CUB presentan propiedades ópticas y eléctricas muy similares a lo reportado dentro del grupo de investigación, así como a otros trabajos publicados en relación a dicho material. Además, el cambio en la temperatura de depósito de 17 °C a 8 °C durante una duración de 24 h incrementa ligeramente el espesor de 150 a 200 nm. Por lo que 3 depósitos son suficientes para obtener un espesor de 600 nm.

El cálculo de tamaño de cristal para las películas de SnS-CUB fue de 42 nm. Las micrografías de la película delgada de SnS-CUB mostraron una morfología esférica, en donde el tamaño del aglomerado presentó un valor promedio de 240 nm.

A diferencia de otros materiales, la estructura cristalina cúbica del sulfuro de estaño prevalece aun cuando el depósito químico se lleva a cabo a diferentes temperaturas y sobre diferentes tipos de sustratos. Estas cualidades muestran el potencial del material para ser utilizado en celdas solares tanto en configuración sustrato como en superestrato, sobre diferentes películas delgadas y diferentes sustratos, sin cambiar la estructura cristalina y manteniendo sus propiedades ópticas y eléctricas.

### **3 Estabilidad térmica de películas delgadas de SnS-CUB**

Las películas de sulfuro de estaño tal y como son depositadas muestran una estructura cristalina cúbica, una brecha de energía alrededor de 1.76 eV y una conductividad eléctrica en el orden de  $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Estas propiedades se ven afectadas en algunos casos tras el tratamiento térmico, modificando así las propiedades ópticas, eléctricas e incluso estructurales del SnS-CUB. Estos cambios no son exclusivos del sulfuro de estaño, si no que muchos grupos de investigación llevan a cabo esta técnica para modificar las propiedades del material semiconductor, y así conocer tanto la estabilidad de este como las propiedades ópticas y eléctricas para su uso en una celda solar.

Por esta razón, se llevaron a cabo tratamientos térmicos en películas delgadas de SnS-CUB depositadas a través del método de baño químico para conocer la estabilidad de estas, así como el efecto en sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. Los tratamientos térmicos se realizaron a diferentes condiciones de presión, temperatura, duración de horneado y en algunos casos en presencia de polvo de azufre, polvo de sulfuro de estaño e incluso  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### **3.1 Tratamientos térmicos en películas delgadas de SnS-CUB a diferentes temperaturas en atmosfera de nitrógeno.**

Tratamientos térmicos a temperaturas de 300 y 400 °C durante 30 minutos, así como a 500 °C durante 30, 15 y 5 minutos fueron llevados a cabo en películas delgadas de SnS-CUB, obtenidas a través de tres depósitos consecutivos y con un espesor aproximado de 550 nm. La presión utilizada en la serie de tratamientos térmicos descritos en la presente sección fue de 30 Torr, en una atmosfera de nitrógeno utilizando un horno de vacío VBF-1200 marca MTI-Corporation.

Debido a que con la temperatura del horneado parte del azufre se evapora, se optó por colocar 50 mg de sulfuro de estaño cúbico en polvo, obtenido a través del sólido precipitado durante el depósito de las películas delgadas, en la misma caja Petri donde fueron colocadas las películas de SnS-CUB. A continuación, se presenta la caracterización de películas delgadas, así como de los polvos de SnS-CUB tal y como fueron obtenidas y tras el tratamiento térmico.

La Figura 3.1 corresponde al espectro de EDS de sulfuro de estaño cúbico horneado a diferentes temperaturas durante 30 minutos. En dicho espectro se observan claramente las señales correspondientes a los elementos de azufre, estaño y oxígeno. En el espectro, las señales principales de azufre y estaño, localizadas en 2.31 eV ( $K_{\alpha}$ ) y 3.44 eV ( $L_{\alpha}$ ), respectivamente, no muestran un cambio notable en su intensidad y, por tanto, la relación entre ellas parece invariable sin importar el aumento en la temperatura, siendo la relación S/Sn de 0.94 a 0.97, aún a 500 °C. Lo anterior refleja la utilidad en el uso de una fuente de azufre durante el tratamiento térmico con la finalidad de evitar la pérdida de S en SnS durante el proceso de horneado. Dicho efecto ha sido observado tanto en SnS-ORT [88] como en SnS-CUB [56] tras el horneado de las películas delgadas a partir de 400 °C y 250°C, respectivamente.

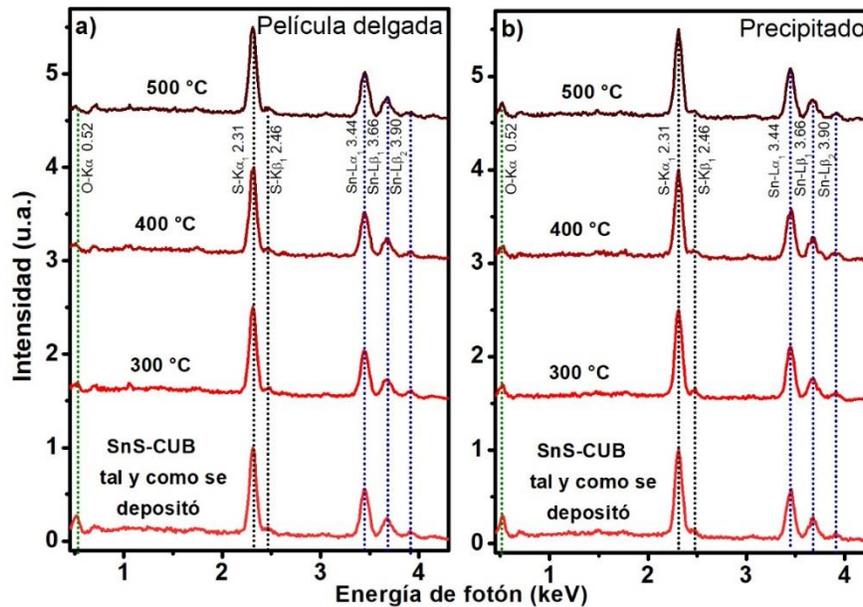


Figura 3.1 Análisis de composición por EDS de a) películas delgadas de SnS-CUB y b) polvo precipitado de SnS-CUB tal y como fueron depositados y horneados a diferentes temperaturas.

En la Figura 3.1 se observa una disminución en la intensidad de la señal correspondiente al átomo de oxígeno con el incremento de la temperatura. Esto concuerda con lo presentado en el capítulo previo, en donde se presentó el espectro de XPS de una película delgada de SnS-CUB sin tratamiento térmico y en el cual, aparece una señal correspondiente al átomo de oxígeno, que desaparece tras un decapado de 30 nm aproximadamente, sugiriendo que el

oxígeno se encuentra solo superficialmente, posiblemente debido a la humedad en el ambiente o por adsorción del oxígeno de la atmósfera. En el presente caso, en el espectro de EDS la señal correspondiente a este elemento comienza a desaparecer luego de un tratamiento térmico, posiblemente debido a la desorción de oxígeno de la muestra tras el incremento en la temperatura.

La Figura 3.2 muestra el patrón de XRD de las muestras de SnS-CUB horneadas a 300 y 400 °C y su comparación con las muestras sin tratamiento térmico. El patrón de difracción mostrado en la Figura 3.2b corresponde a una película de SnS-CUB sin tratamiento térmico y es el mismo ya discutido anteriormente, el cual es muy similar a lo reportado anteriormente por Nair et al. en el 2016 [26] y Avellaneda et al. en el 2007 [42]. Además, se anexa la difracción de rayos-x de los polvos de sulfuro de estaño, los cuales presentan una estructura idéntica al de las películas.

En concordancia con lo observado por EDS, tras el aumento en la temperatura de horneado no se observa la presencia de fases diferentes al SnS, además de que la estructura cúbica permanece estable hasta 400 °C. Dicha estabilidad a 400 °C durante media hora fue reportada anteriormente por Abutbul et al. en el 2016, en donde películas de SnS-CUB fueron horneadas hasta 400 °C sin observarse un cambio en su estructura cristalina cúbica [47].

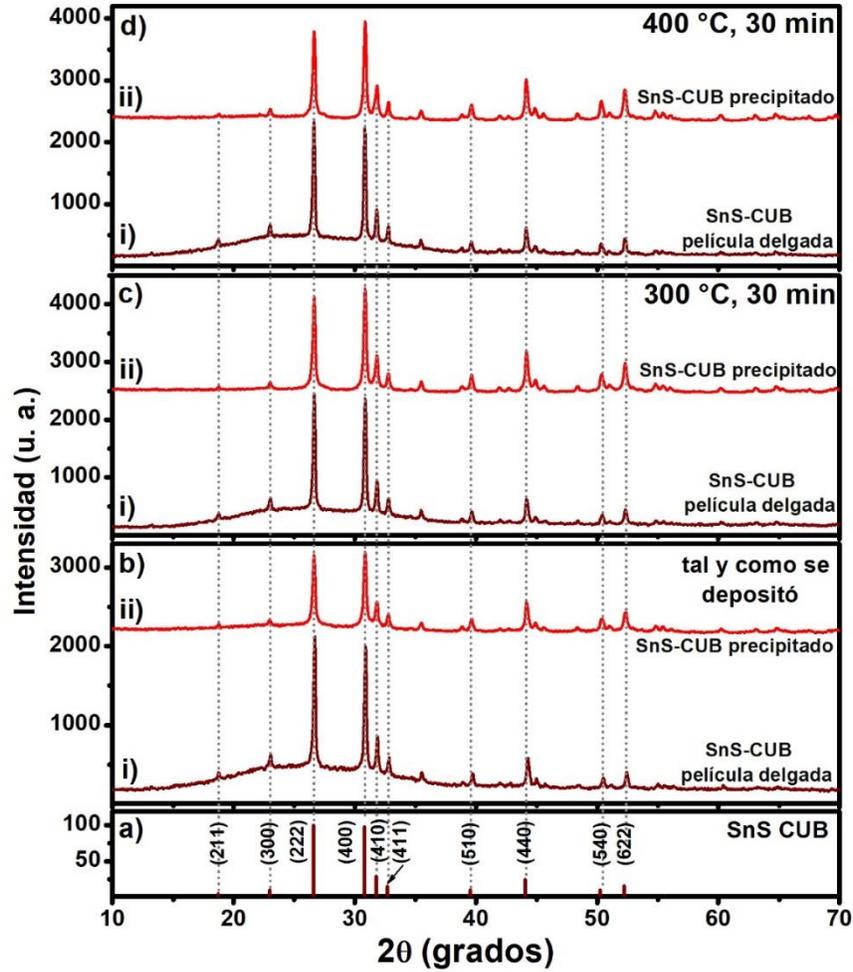


Figura 3.2 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26], patrón de difracción de rayos-x de i) películas delgadas y ii) precipitado de SnS-CUB b) tal y como fueron preparados, y con tratamientos térmicos a c)  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y d)  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$  (30 Torr).

Tras el tratamiento térmico de las películas delgadas de SnS-CUB, un ligero aumento en el tamaño de cristal fue observado, de  $42 \text{ nm}$  para la película sin tratamiento térmico a  $48 \text{ nm}$  para la película horneada a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Por otro lado, la constante de red presentó un valor de  $11.5712 \text{ \AA}$  y  $11.5919 \text{ \AA}$  para la película tal y como fue preparada y aquella horneada a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. El uso de polvo de sulfuro de estaño cúbico no solo permitió evitar la deficiencia de azufre tras el tratamiento térmico si no también la formación de otras fases tales como  $\text{SnS}_2$  o  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , las cuales han sido observadas cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo en presencia de azufre aun a temperaturas de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  [56].

El patrón de difracción de la película horneada a 500 °C durante 5 y 15 minutos se muestra en la Figura 3.3, mientras que el patrón de las películas horneadas a 500 °C durante 30 minutos se presenta en la Figura 3.4. Las películas horneadas a 500 °C fueron analizadas por XRD utilizando el modo de haz rasante, con un ángulo rasante de 0.5°, así como en modo estándar  $2\theta/\theta$ . Cuando la duración del horneado es de 5 minutos, se observa que la estructura cristalina cúbica se mantiene en todo el espesor de la película delgada y otras fases diferentes al SnS-CUB se encuentran ausentes. Sin embargo, cuando la duración del horneado se incrementa hasta 15 minutos, el patrón de difracción de rayos-x de la película delgada muestra cambios evidentes, mientras que en el polvo prevalece la estructura cúbica, con una ligera presencia de pequeños picos a un costado de la señal correspondiente al plano (222) del SnS-CUB. El análisis de XRD de la superficie de la película horneada durante 15 minutos muestra un incremento en la señal correspondiente al plano (410). Cuando el análisis estructural se realiza modo estándar, se observa claramente la disminución de los dos picos característicos de la fase SnS-CUB, pertenecientes a los planos (222) y (400) y un incremento sustancial del pico localizado alrededor de  $2\theta = 31.7^\circ$ , siendo la relación de alturas entre este pico y el correspondiente al plano (400) de la estructura cúbica de 100 a 11.

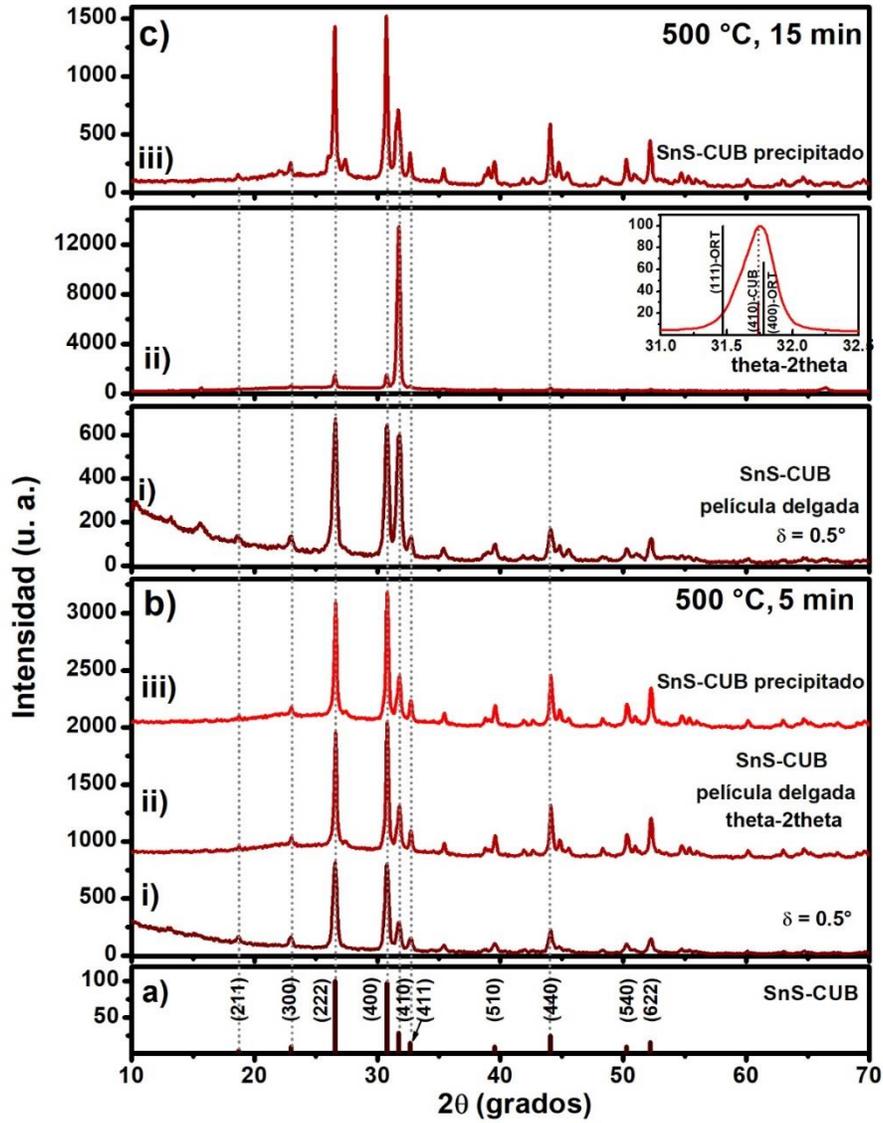


Figura 3.3 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.567 \text{ \AA}$  propuesta en [26]. Patrón de difracción de rayos-x de películas delgadas de SnS-CUB horneadas a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  durante b) 5 minutos y c) 15 minutos en atmosfera de nitrógeno. i) medido con un ángulo rasante de  $0.5^\circ$ , ii) en modo estándar; iii) XRD del polvo precipitado de SnS-CUB.

La gráfica insertada en la Figura 3.3 c) corresponde a una ampliación de la señal localizada cerca de  $2\theta = 31.7^\circ$ , observándose una correlación tanto con el plano (410) de la fase cúbica del SnS, como con el plano (400) de la fase ortorrómbica de este mismo material. De esta manera, aunque un crecimiento preferencial en el plano (410) del sulfuro de estaño cúbico pudiera ser posible a temperaturas altas y duraciones de horneado prolongados, el cambio en

el patrón de difracción parece ser principalmente por un cambio de fase de SnS-CUB a SnS-ORT.

La anchura media (FWHM) de la señal con mayor intensidad, observada en el patrón de difracción de la película de SnS-CUB horneada a 500 °C durante 15 minutos, y medida en el modo 2θ/θ es de 0.27 °, mientras que para la película de SnS-CUB horneada a 400 °C durante 30 minutos, este valor es de 0.19 °. Lo anterior, da como resultado que el tamaño de grano para la película horneada a 500 °C por 15 minutos sea de 39.5 nm, el cual resulta ser menor que en la película sin tratamiento térmico.

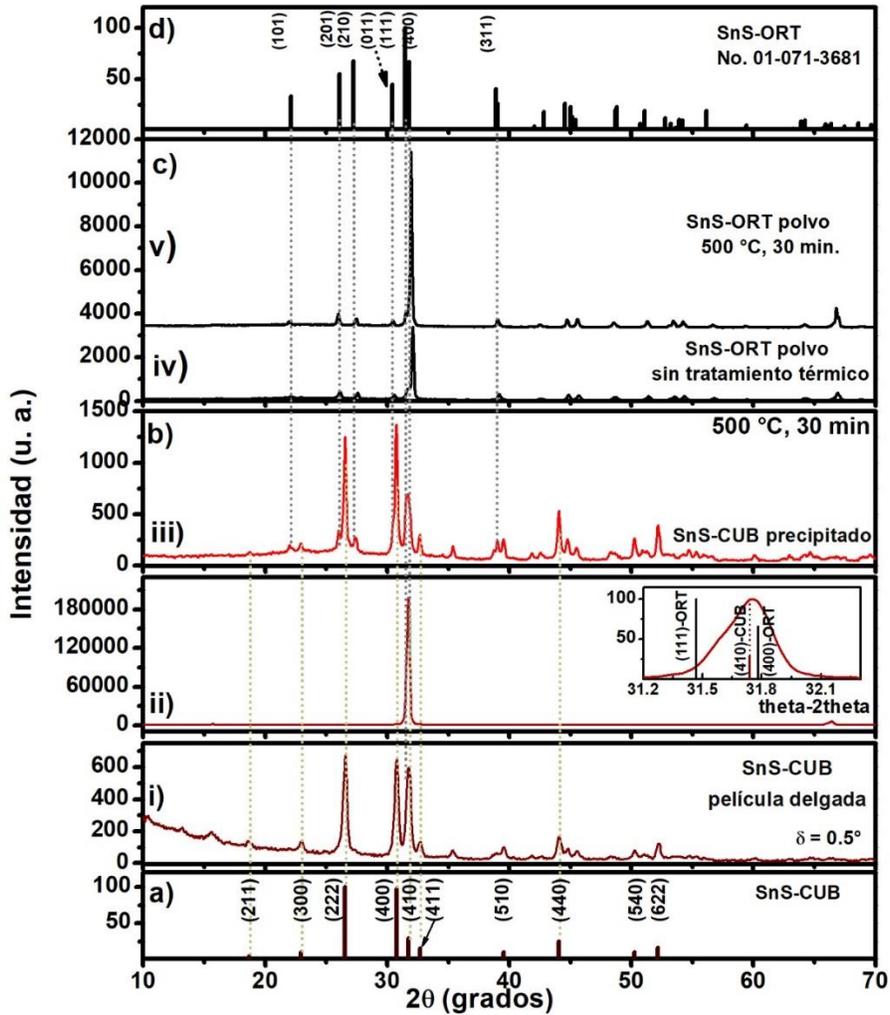


Figura 3.4 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26]. b) Patrón de XRD de SnS-CUB de una película delgada obtenido i) medido con un

ángulo de rasante de  $0.5^\circ$  y ii) en modo estándar y iii) polvo precipitado, horneados a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. c) patrón de difracción de polvo comercial de SnS-ORT iv) sin tratamiento térmico y v) horneado a  $500^\circ\text{C}$  durante media hora. d) patrón de difracción de SnS-ORT.

En el caso del tratamiento térmico a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 minutos (Figura 3.4), al igual que en la película horneada durante 15 minutos, se observó una diferencia clara entre el patrón de XRD de la película de SnS-CUB medido con un ángulo rasante de  $0.5^\circ$  y aquel medido en modo estándar. Lo anterior indica que el posible cambio estructural de SnS-CUB a SnS-ORT no es homogéneo a través de todo el espesor de la película.

Para la película delgada horneada a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 minutos, el patrón de XRD medido con un ángulo rasante de  $0.5^\circ$  indica la presencia de picos correspondientes a los planos (222) y (400) de la fase de SnS-CUB, siendo la señal correspondiente al plano (410) del SnS-CUB la de mayor intensidad. Sin embargo, también son observados picos que corresponden con el patrón de SnS-ORT, aunque con menor intensidad.

Por otro lado, el patrón de difracción de rayos-x obtenido a través del modo  $2\theta/\theta$ , indica la presencia de un pico localizado alrededor de  $2\theta = 31.7^\circ$ , la alta intensidad de este pico conlleva a que el resto de los picos sean difícilmente detectables. Tanto la presencia de señales correspondientes al SnS-ORT en la Figura 3.4 como la anchura media para el pico localizado en  $2\theta = 31.7^\circ$ , con un valor de  $0.26^\circ$ , indican un cambio de fase. El tamaño de cristal evaluado en esta película es de 34 nm. Aunque el aumento de temperatura de horneado hasta  $400^\circ\text{C}$  genera una ligera disminución en el valor de FWHM, a  $500^\circ\text{C}$  la anchura media de las señales comienza a incrementar. Por otro lado, a  $500^\circ\text{C}$  la anchura media del pico decrece ligeramente conforme la duración de horneado incrementa.

El cambio estructura propuesto en el presente trabajo ha sido observado anteriormente en películas delgadas con estructura tipo rock salt, horneadas a  $500^\circ\text{C}$  durante 30 minutos [89]. Este cambio estructural también fue acompañado por un aumento en la conductividad de las películas y un aumento en el tamaño de grano.

En el caso del polvo precipitado de SnS-CUB horneado a 500 °C durante 30 min, se observan diferentes picos correspondientes tanto a la fase de SnS-CUB como al SnS-ORT. Sin embargo, la intensidad de los picos localizados en  $2\theta=26.6^\circ$  y  $2\theta=30.8^\circ$  sugiere que, en la muestra, la fase de SnS-CUB predomina sobre el SnS-ORT. En la Figura 3.4 también se anexa el patrón de difracción del sulfuro de estaño ortorrómbico en polvo, con y sin tratamiento térmico. El polvo comercial de SnS-ORT muestra un crecimiento preferencial, calculado a través de la ecuación (3.1), en el plano (400) con un coeficiente de textura [78] de 4.94 y 5.30 para las muestras con y sin tratamiento térmico, respectivamente. Además, el factor de orientación, conocido como Lotgering Factor (LF) [90] se calculó utilizando la ecuación (3.2), siendo de 0.59 para el SnS-ORT sin tratamiento térmico y de 0.61 para el horneado a 500 °C. Además, un ligero aumento en el tamaño de cristal de 32 a 38 nm es observado.

$$TC_{(hkl)} = \frac{\left[ \frac{I_{(hkl)}}{I_{o(hkl)}} \right]}{\frac{1}{N} \sum_i^N \left[ \frac{I_{(hkl)}}{I_{o(hkl)}} \right]_i} \quad (3.1)$$

donde, TC es el coeficiente de textura,  $hkl$  son los índices de Miller de cada uno de los planos y los valores de  $I$  y  $I_o$  corresponden a las intensidades relativas de los picos obtenidos a través de la difracción de rayos-x de la muestra analizada y el patrón estándar con el que la muestra ha sido comparada, respectivamente y  $N$  es el número de picos observados en el difractograma.

$$LF = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \quad (3.2)$$

Donde  $P$  es igual a la fracción de la suma de las intensidades de los picos correspondientes a la orientación preferencial respecto a la suma de todos los picos de difracción.  $P_0$  es el valor de  $P$  obtenido a partir de los picos de difracción en los patrones estándar, de un material con una distribución aleatoria.

Las películas delgadas de SnS-CUB también fueron caracterizadas a través de mediciones de transmitancia óptica y reflectancia especular (Figura 3.5). Al hornear a 500 °C se observa un decremento en el valor de transmitancia de la película delgada de SnS-CUB. Este comportamiento ha sido reportado anteriormente en la literatura para películas de SnS-ORT [88, 89, 91].

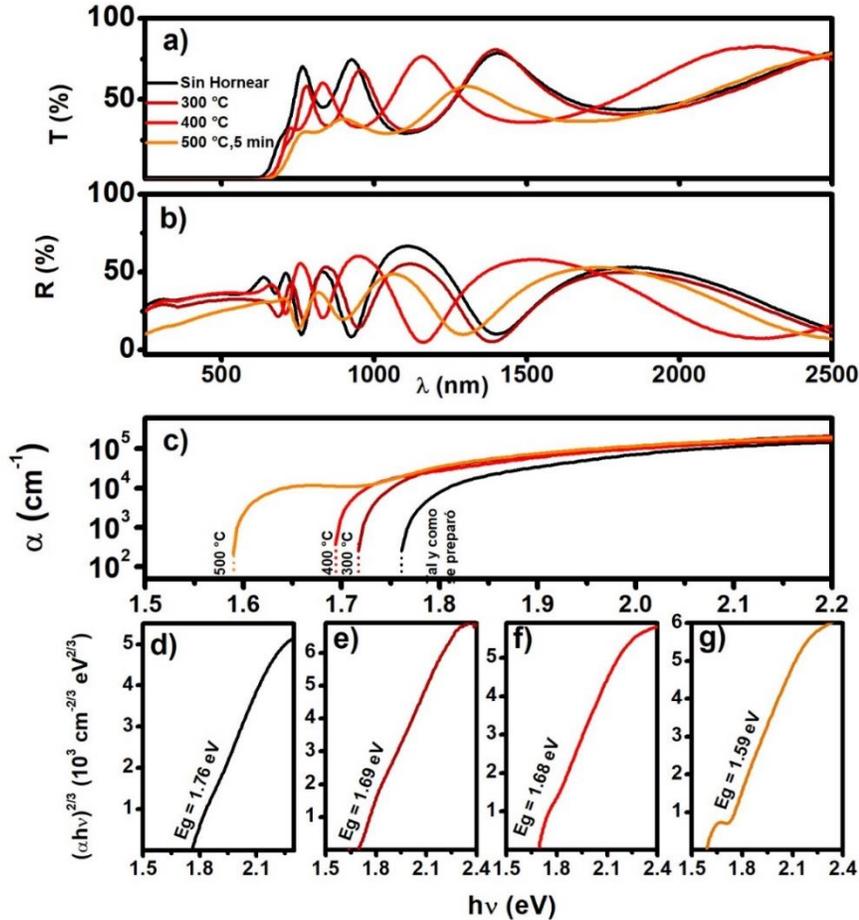


Figura 3.5 a) Transmitancia óptica (T), y (b) reflectancia especular (R) de películas delgadas de SnS-CUB de 400 nm con y sin tratamiento térmico. c) variación del coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) para el material evaluado, con respecto a  $h\nu$ ; (d), (e), (f) y (g) variación de  $\alpha h\nu$  con respecto a  $h\nu$  para el análisis de la brecha de energía en la muestra de SnS-CUB tal y como fue depositada, y las películas horneadas a 300 °C, 400 °C y 500 °C, respectivamente.

El coeficiente de absorción óptico calculado para las películas horneadas fue muy similar para todas ellas, en el orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , sin importar el aumento en la temperatura del

horneado. El análisis de  $E_g$  se llevó a cabo considerando una transición directa prohibida [26], observándose un cambio en este valor de 1.76 eV para la película sin tratamiento térmico hasta 1.59 eV para la película de SnS-CUB horneada a 500 °C durante 5 minutos. La disminución de la brecha de energía generalmente es atribuida a un aumento en el tamaño de cristal [55, 92]. En donde el valor de  $E_g$  y el radio de la nano partícula se encuentran relacionadas por la ecuación (3.3).

$$E_g^n = E_g^b + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Mr^2} \quad (3.3)$$

Los superíndices n y b corresponden al nanocrystal y al material en bulto, respectivamente, M es la masa efectiva y r el radio del nanocrystal. En el caso de las películas presentadas aquí, pese a que el aumento en el tamaño de cristal es poco significativo, parece ser suficiente para generar un cambio en la brecha de energía.

La caracterización eléctrica de estas películas se llevó a cabo a través de mediciones de fotorepuesta para el cálculo de su respectiva conductividad. En la Figura 3.6 se muestra el cambio en dicha propiedad debido al tratamiento térmico de las películas delgadas a 300 °C y 400 °C durante 30 minutos, así como el tratamiento térmico a 500 °C durante 5 y 15 minutos. Conforme la temperatura aumenta, una disminución en la  $\sigma$  es observada, así como en la fotosensibilidad [93] (ecuación 3.4) de las muestras.

$$S = \frac{\sigma_L - \sigma_D}{\sigma_D} \quad (3.4)$$

siendo  $\sigma_L$  y  $\sigma_D$  las conductividades eléctricas del material, obtenidas en luz y oscuridad, respectivamente.

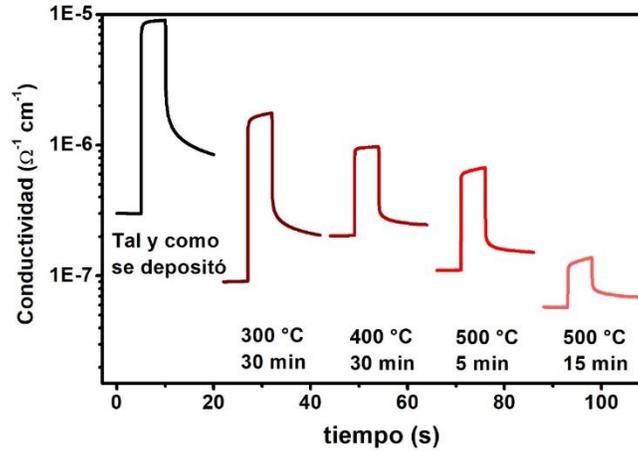


Figura 3.6 Fotoconductividad de películas delgadas de SnS-CUB con tratamientos térmicos durante 30 minutos a 300 °C y 400 °C, así como a 500 °C durante 5 y 15 minutos y su comparación con una película sin tratamiento térmico. Todas las mediciones se hicieron sobre la superficie de la muestra bajo iluminación de una lámpara de tungsteno-halógeno de 1000 W/m<sup>2</sup> en el periodo de 5 a 10 segundos utilizando electrodos de plata.

Mientras que para las películas de SnS-ORT generalmente se observa un aumento en la conductividad eléctrica con el aumento de la temperatura de horneado [55, 93-95], también han sido reportados casos en los cuales, como en este caso, tras el tratamiento térmico ocurre una disminución en la fotosensibilidad [96] o conductividad eléctrica de las películas delgadas [58] a temperaturas de horneado de 250 °C y 400 °C, respectivamente.

En el presente caso la película de SnS-CUB horneada durante 15 minutos a 500 °C muestra patrón de XRD con estructura cristalina mayormente ortorrómbica, de conductividad eléctrica tipo p, con un valor de  $5.76 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  en oscuridad y  $1.38 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  en iluminación. Sin embargo, de acuerdo con la literatura el SnS-ORT muestra una conductividad más alta que el SnS-CUB. Considerando lo anterior, las causas posibles del bajo valor de  $\sigma$  en la película de SnS-CUB horneada a 500 °C durante 15 minutos puede ser debido a dos razones principales: i) Las mediciones de fotorespuesta se llevan a cabo sobre la superficie de la película. De acuerdo con lo observado en XRD, la película de SnS-CUB horneada a 500 °C durante 15 minutos muestra una estructura cúbica en la superficie más que ortorrómbica. Por lo tanto, el valor de conductividad es más cercano a lo reportado para

SnS-CUB. ii) Aunque el análisis de EDS no muestra una pérdida notable de azufre en la película de SnS-CUB, es posible que la disminución de este elemento, en el orden de ppm, originara la disminución en la conductividad eléctrica del material.

Por otro lado, para un tiempo de horneado de 30 minutos en el intervalo de temperaturas entre 400 y 500 °C las propiedades ópticas y eléctricas se ven modificadas. Por tal razón, se realizaron otros tratamientos térmicos dentro de este intervalo de temperatura. Uno de ellos a 425 °C durante 30 minutos y otro a 435 °C durante 60 min. El patrón de XRD para estas dos películas se muestra en la Figura 3.7.

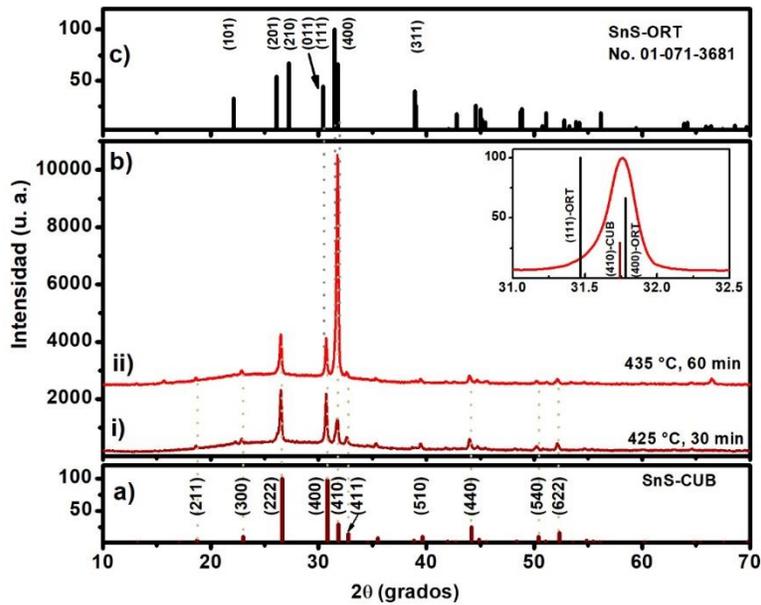


Figura 3.7 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26], b) patrón de difracción de rayos-x de una película delgada de SnS-CUB horneada a i) 425 °C durante 30 minutos y ii) a 435 °C durante 60 min. c) Patrón de difracción de rayos-x de SnS-ORT.

El tratamiento térmico de la película horneada a 425 °C durante media hora muestra un patrón de difracción parecido al presentado en la película de SnS-CUB tal y como fue depositada, así como para la película horneada a 400 °C durante 30 minutos. Sin embargo, se observa un ligero incremento en el pico correspondiente al plano (410). Mientras que en la película sin tratamiento térmico las relaciones de intensidad entre los planos  $I_{(410)}/I_{(222)}$  es de 0.40, en el

caso de la película horneada a 425 °C la relación de intensidad de los picos de difracción es de 0.57.

En la película horneada a 435 °C durante 60 minutos, se observa un patrón muy similar al obtenido para la película horneada a 500 °C durante 15 minutos. Esto sugiere que aún a temperaturas menores a 500 °C utilizando tiempos de horneado mayores a 15 minutos, se llevará a cabo un cambio estructural en el material de SnS-CUB.

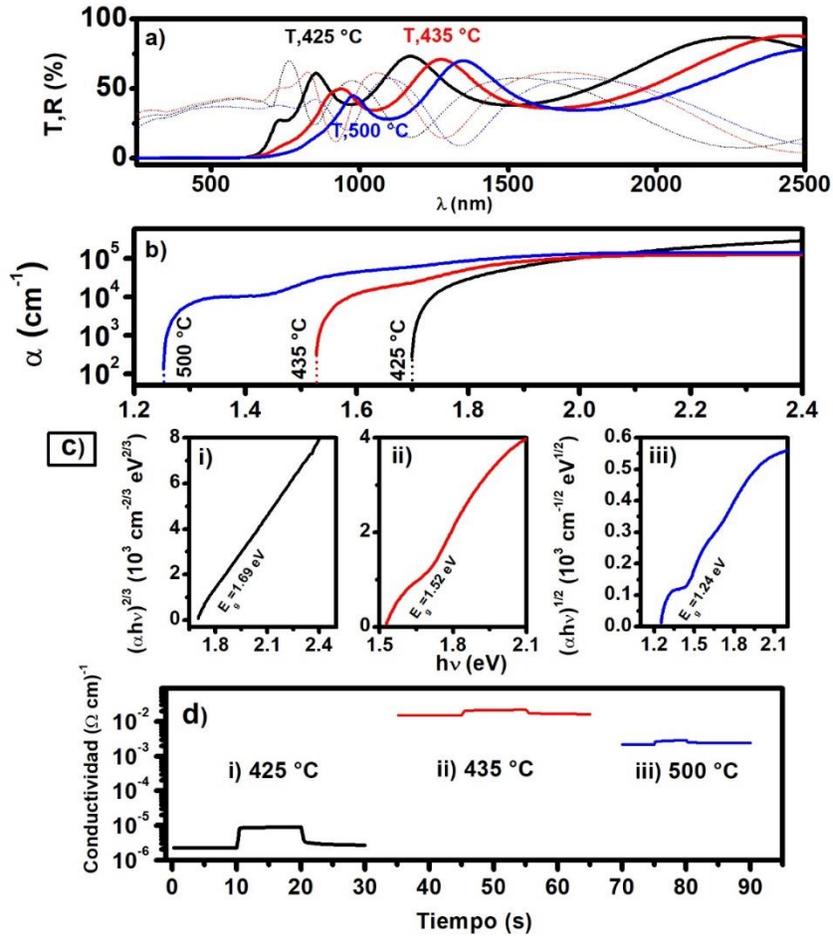


Figura 3.8 a) Transmitancia óptica (T), y reflectancia especular (R), b) variación del coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) con respecto a  $h\nu$ , c) variación de  $(\alpha h\nu)$  con respecto a  $h\nu$  para el análisis de la brecha de energía, d) fotoconductividad de las películas de SnS-CUB horneadas a i) 425 °C (30 min), ii) 435 °C (60 min) y iii) 500 °C (30 min).

Asociado con un cambio estructural, se observa un cambio en  $E_g$  hacia valores más pequeños, conforme la temperatura del tratamiento térmico incrementa. Llevando a cabo un análisis de brecha de energía para una transición directa, las películas muestran un valor de  $E_g$  de 1.69, 1.52 y 1.24 eV para las películas horneadas a 425, 435 y 500 °C, respectivamente. El valor de 1.24 eV para la muestra horneada a 500 °C es muy similar a lo reportado en la literatura para películas de sulfuro de estaño con estructura ortorrómbica y una transición directa [34, 97].

De esta serie antes mencionada, la película horneada a 425 °C presenta una conductividad eléctrica de  $2.29 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  en oscuridad y  $9.05 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bajo iluminación. Este valor es muy cercano a lo presentado en películas de SnS-CUB horneadas a 400 °C, debido al comportamiento de SnS-CUB en esta película. Por otro lado, la película de SnS-CUB horneada a 500 °C durante un tiempo de 30 minutos muestra una conductividad eléctrica de  $2.16 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  en oscuridad y  $2.89 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bajo iluminación (Figura 3.8). Este cambio en la conductividad eléctrica está de acuerdo con la suposición de un cambio de estructura cristalina de cúbica a ortorrómbica tras el tratamiento térmico a 500 °C por un tiempo prolongado.

Finalmente, la película horneada a 435 °C durante 60 min muestra valores de conductividad eléctrica de  $1.53 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  en oscuridad y  $2.18 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , más altos incluso que la película horneada a 500 °C. Con lo cual, para este caso de películas horneadas, es tanto la temperatura como la duración del tratamiento térmico, los parámetros que determinan la baja resistencia en las películas horneadas.

### **3.2 Tratamientos térmicos en películas delgadas de SnS-CUB a diferentes temperaturas en atmósfera de argón**

Durante la estancia de investigación en el Instituto Tecnológico de Massachussets (MIT), se llevaron a cabo tratamientos térmicos en atmósfera de argón en un horno tubular de cuarzo provisto de dos zonas de calentamiento. Dicho sistema fue diseñado por el grupo de trabajo de desarrollo fotovoltaico a cargo del Dr. Tonio Buonassisi, en el MIT, Cambridge.

Las películas de SnS-CUB depositadas a través de la metodología descrita en la sección 2.2, fueron horneadas en el horno tubular a una temperatura de 300 °C, 400 °C, 435 °C, 465 °C y 500 °C durante 1 hora, en atmósfera de argón a una presión de 10 Torr.

La morfología de las películas delgadas de SnS horneadas a diferentes temperaturas se presenta en la Figura 3.9. De manera general, las películas delgadas de SnS presentan una morfología de tipo granular similar a la observada en las películas sin tratamiento térmico, aunque con pequeñas grietas en la superficie. Sin embargo, ningún cambio aparente en el tamaño de grano o la forma de grano indica que exista un cambio estructural tras el tratamiento térmico.

Cabe señalar que los tratamientos térmicos llevados a cabo no se realizaron utilizando el método de RTA. Sin embargo, en este caso la duración de enfriamiento de las muestras es considerablemente menor (30 min) al tratamiento térmico llevado a cabo en un horno de cámara cerrada (5-6 h), utilizado en los tratamientos descritos en la sección 3.1. Este pequeño choque térmico pudo ser la causa de la presencia de grietas aún a bajas temperaturas de horneado

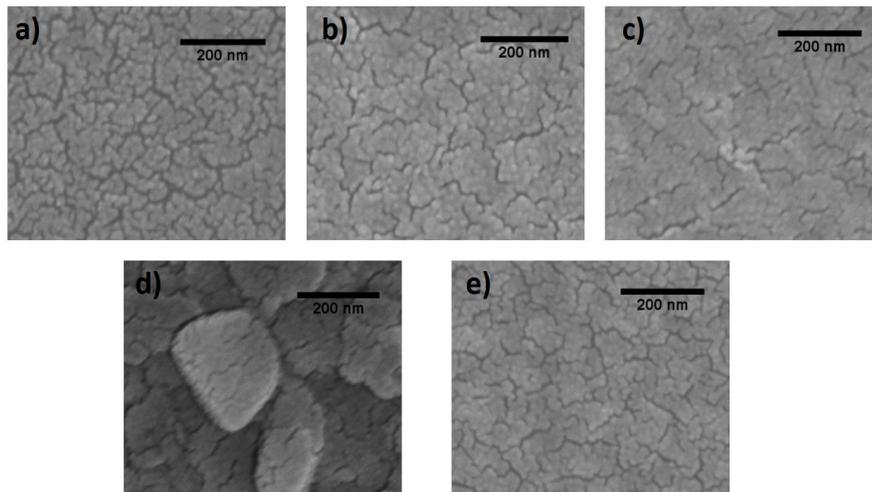


Figura 3.9 Micrografías de las películas de sulfuro de estaño horneadas a temperaturas de a) 300 °C y b) 400 °C durante 1 hora, c) 400 °C durante 2 horas, d) 400 °C en presencia de azufre y e) 500 °C durante una hora.

Los porcentajes atómicos de azufre y estaño de las películas horneadas de SnS-CUB obtenidos a través de mediciones de EDS se presentan en la Tabla 3.1, y sugieren que las películas delgadas tienen una deficiencia de azufre. A 300 °C y 400 °C la relación de S/Sn fue de 0.919 y 0.930, respectivamente, indicando la posible presencia de otras posibles fases en la película. Valores similares han sido reportados anteriormente para películas de SnS-ORT horneadas a 300 °C [55] y 400 °C [59]. Sin embargo, las vacancias de azufre no son convenientes en películas de SnS debido a que presentan estados energéticos que pueden estar entre la banda de conducción y la banda de valencia y podrían actuar como centros de recombinación de los portadores de carga fotogenerados [55].

Tabla 3.1 Porcentajes atómicos de estaño y azufre para las películas horneadas en atmosfera de argón a diferentes temperaturas.

Temperatura de horneado (°C)	Porcentaje atómico de azufre (%)	Porcentaje atómico de estaño (%)	Relación atómica S/Sn
300	47.9	52.1	0.919
400	48.2	51.8	0.930
400 (2 horas)	48.1	51.9	0.927
400 (+ 2 mg de azufre)	48.3	51.7	0.934
500	47.3	52.7	0.896

Cuando el tratamiento térmico se llevó a cabo a 400 °C durante 2 horas, una disminución en el porcentaje atómico de azufre se hizo presente en comparación con la película de SnS-CUB hornada a 1 hora, de 0.93 a 0.927 para la relación S/Sn. Sin embargo, la adición de polvo de azufre precipitado durante el tratamiento térmico aumenta ligeramente la concentración atómica de este elemento en la película. Finalmente, a una mayor temperatura (500 °C), la concentración de azufre en la película de SnS disminuye considerablemente respecto al resto de las películas, presentando un valor de 0.896.

La Figura 3.10 corresponde al patrón de XRD para las películas de SnS-CUB horneadas a diferentes condiciones de temperatura y duración de tratamiento térmico. Aunque a 300 °C los únicos picos presentes en el patrón de difracción de rayos-x corresponden al SnS-CUB, el análisis de EDS indica una deficiencia de azufre en la película. Sin embargo, ningún pico

correspondiente al Sn-metal es observado en el patrón de XRD, por lo que dicho material podría encontrarse en estado no cristalino y/o en cantidades escasas.

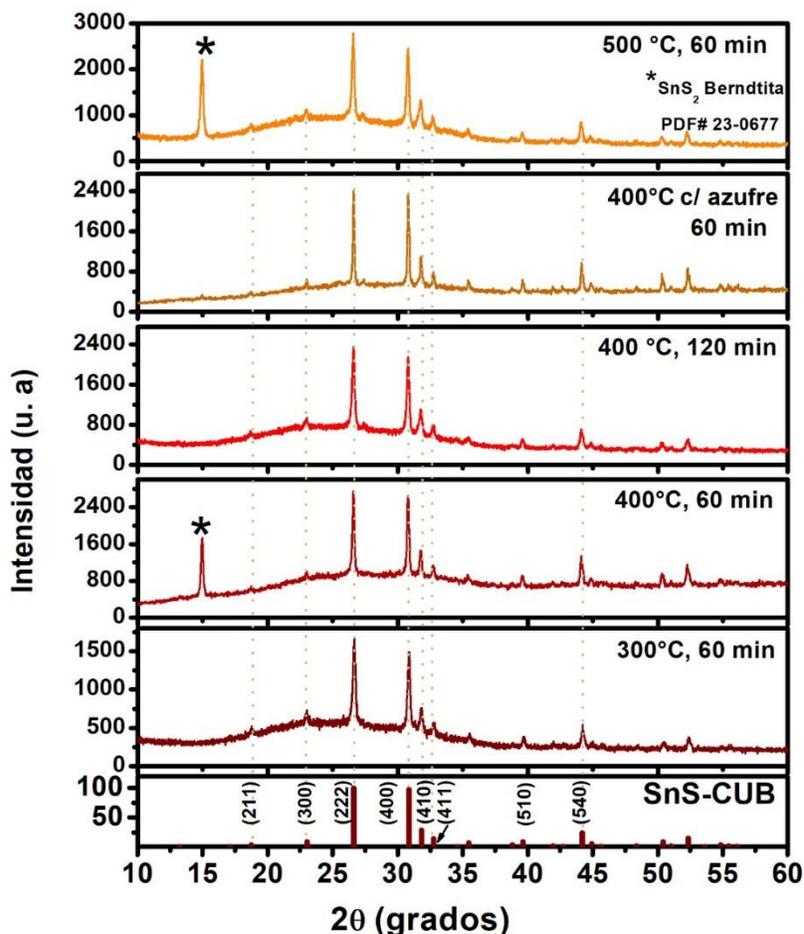


Figura 3.10 Patrón de difracción de rayos-x de películas delgadas de SnS-CUB bajo tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, llevados a cabo en un horno tubular con flujo de argón continuo.

Cuando la película de SnS-CUB es horneada a 400 °C, la señal correspondiente a SnS<sub>2</sub> se hace presente en el patrón de difracción de rayos-x de la película (Figura 3.10). Sin embargo, el análisis de EDS no muestra un cambio drástico en la relación de Sn/S. Esto sugiere que las concentraciones de ambos elementos permanecen constantes. Por lo tanto, la presencia de un pico correspondiente a la fase de SnS<sub>2</sub> sugiere un proceso de desproporción del estaño, de tal forma que el Sn<sup>2+</sup> da lugar a las especies Sn<sup>4+</sup> y Sn<sup>0</sup>. Esta reacción de desproporción ha sido observada anteriormente en películas delgadas de SnS-ORT, en donde el proceso de

sulfurización de películas de Sn horneadas a temperaturas mayores a 400 °C da lugar a la formación de SnS<sub>2</sub> [61].

El patrón de XRD de la película horneada a 400 °C durante 120 min muestra únicamente picos correspondientes al SnS-CUB. Por lo que la señal correspondiente a la fase SnS<sub>2</sub> no es observada en este caso, a diferencia de la película de SnS-CUB horneada durante 60 min. El incrementar la duración del tratamiento térmico con la finalidad de evitar la presencia de fases diferentes al SnS, tales como SnS<sub>2</sub> o Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, ha sido reportado anteriormente en la literatura [98].

En el caso de la película horneada a 400 °C en presencia de polvo de azufre precipitado, es posible que éste haya reaccionado con el estaño elemental en la película, dando lugar a la formación de SnS. Por lo que las señales correspondientes a Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> o SnS<sub>2</sub> no son observadas en el patrón de XRD de la película horneada en presencia de azufre. El tamaño de cristal evaluado en esta película es de 54 nm, el mayor de toda la serie.

Finalmente, tras un tratamiento a 500 °C durante 30 minutos, el patrón de difracción indica la formación de la fase de SnS, pese a que la señal correspondiente al plano (001) de SnS<sub>2</sub> aún está presente. El tamaño de cristal evaluado en cada una de estas películas es similar a los valores observados para las películas horneadas en nitrógeno.

### **3.3 Tratamientos térmicos en películas delgadas de SnS-CUB a diferentes temperaturas en atmosfera de H<sub>2</sub>S**

El uso de azufre precipitado o polvo de sulfuro de estaño permiten compensar la pérdida de azufre y estaño durante el tratamiento térmico de películas delgadas de SnS. Utilizar H<sub>2</sub>S durante el horneado de SnS es una técnica muy utilizada actualmente para llevar a cabo el aumento en el tamaño de grano de películas delgadas [99], además de ser utilizado como fuente de azufre para el depósito SnS [25, 32].

Considerando lo anterior, dos tratamientos térmicos en atmosfera de H<sub>2</sub>S al 4% en N<sub>2</sub> durante una hora, a una presión de 30 Torr, en un horno tubular, fueron llevados a cabo para películas delgadas de SnS-CUB. En este caso solo dos temperaturas fueron elegidas: 300 °C y 400 °C.

La diferencia en el patrón XRD de las películas de SnS horneadas a estas dos temperaturas es claro (Figura 3.11). A 300 °C la película de SnS no muestra un cambio en la estructura cristalina respecto a la película de SnS-CUB sin hornear. Sin embargo, cuando el tratamiento térmico se realiza a 400 °C el patrón de difracción cambia considerablemente. A diferencia del horneado a 300 °C, donde cada uno de los picos identificados coincide con los planos correspondientes al SnS-CUB, a una temperatura de horneado de 400 °C un pico de alta intensidad sobresale del resto. Graficando este patrón de difracción de rayos-x en escala logarítmica se observa claramente que los picos concuerdan con una estructura ortorrómbica. El pico principal se encuentra localizado en  $2\theta = 31.82^\circ$ , el cual corresponde con el plano (400) de la fase SnS-ORT. La anchura media evaluada para este pico es de  $0.219^\circ$ , por lo que el cálculo de tamaño de cristal presenta un valor de 44.8 nm.

En atmosfera de nitrógeno, el tratamiento térmico genera un cambio de estructura cristalina en la película delgada de sulfuro de estaño, de cúbica a ortorrómbica, a temperaturas entre 400 y 500 °C, bajo ciertas condiciones de presión y duración de horneado. Por otro lado, los resultados mostrados en esta sección sugieren que en atmósfera de H<sub>2</sub>S dicha transición estructural se da entre 300 y 400 °C.

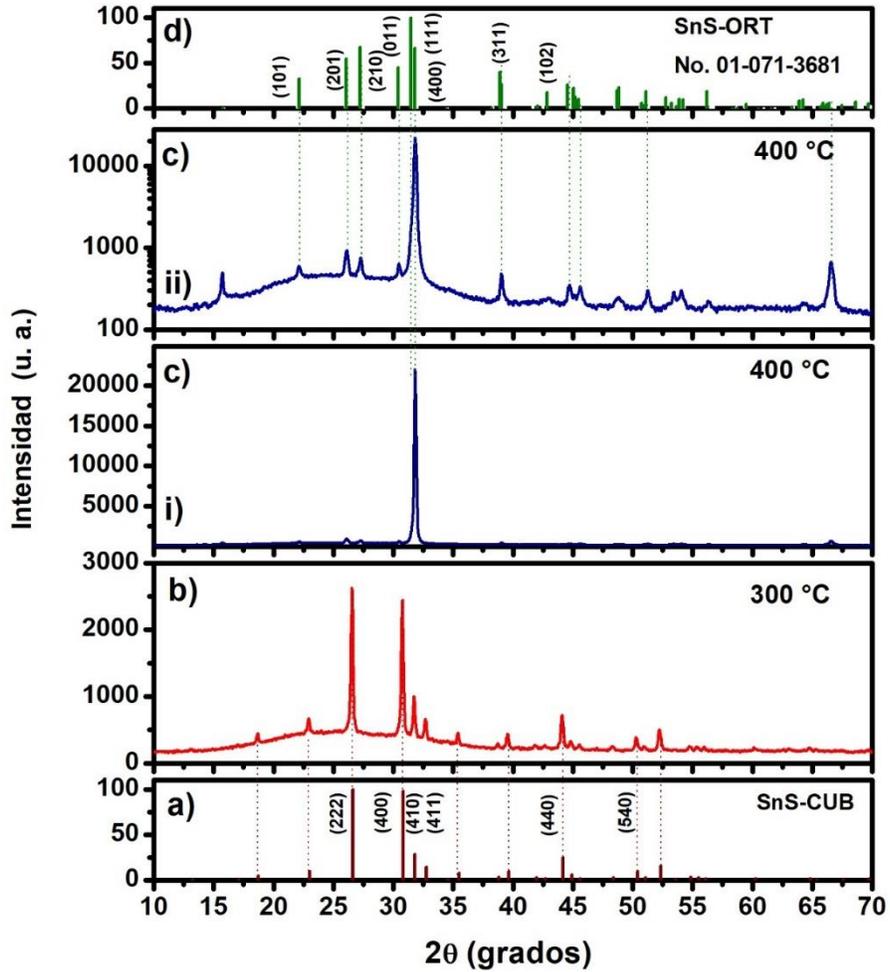


Figura 3.11 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26], así como de películas delgadas de SnS-CUB horneadas a una temperatura de b) 300 °C y c) 400 °C durante 1 hora, en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  (4%), i) escala lineal y ii) escala logarítmica), d) Patrón de difracción de rayos-x de SnS-ORT.

La conductividad eléctrica de ambas películas se presenta en la Figura 3.12. Para la película horneada a 300 °C se encontraron valores de  $1.30 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  en oscuridad y  $1.44 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bajo iluminación, los cuales concuerdan con lo reportado por otros grupos de investigación y lo presentado en este trabajo. Por otro lado, la película de SnS horneada a 400 °C presenta valores de  $\sigma$  de  $3.59 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y  $4.68 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  en iluminación y oscuridad, respectivamente. Los valores de conductividad eléctrica obtenidos para la película de SnS horneada a 400 °C son ligeramente mayores a los reportados para películas delgadas

de SnS-ORT horneadas a 300 °C [55]. Sin embargo, los valores de  $\sigma$  se encuentran dentro de los reportados para el SnS-ORT [29].

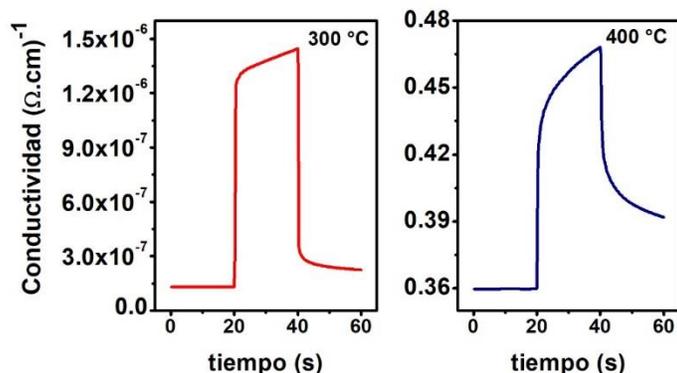


Figura 3.12 Fotoconductividad de películas de SnS-CUB horneadas a 300 °C y 400 °C en atmosfera del 4% de H<sub>2</sub>S.

### 3.4 Conclusiones

Los resultados presentados en este capítulo ponen en evidencia la estabilidad de SnS con estructura cúbica aún después de llevar a cabo un tratamiento térmico bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Un ligero aumento en el tamaño de cristal se hace presente tras el horneado hasta 400 °C en atmosfera de nitrógeno, además de una disminución en el valor de  $E_g$  de 1.76 eV a 1.68 eV. El patrón de XRD de la película de SnS-CUB horneada a 500 °C durante 5 min muestra la presencia de picos correspondientes únicamente a la fase cúbica del SnS. Mientras que un cambio de fase a SnS-ORT y un aumento en la conductividad eléctrica son observados al llevar a cabo el tratamiento térmico a 500 °C durante 30 min.

En el caso de las películas de SnS-CUB horneadas en atmosfera de argón ocurre un proceso de desproporción para el Sn(II), por lo que, a temperaturas de horneado mayores a 400 °C, se observa la presencia de SnS<sub>2</sub>, además del SnS-CUB en el patrón de XRD. El aumento en la duración, así como la adición de polvo de azufre durante el tratamiento térmico permitieron evitar la presencia de fases distintas al SnS-CUB durante el horneado. En el caso del tratamiento térmico de SnS-CUB a 400 °C en presencia de azufre se alcanzó un tamaño de cristal de 54 nm.

De manera general, se observa que, en una atmósfera de nitrógeno, altas temperaturas de horneado dan lugar a la formación de SnS-ORT. Mientras que en atmósfera de  $H_2S$ , este cambio ocurre a menores temperaturas. El SnS-CUB tiene una entalpía de formación más positiva que el SnS-ORT, por lo que el SnS-ORT es más estable que el SnS-CUB, pese a que la diferencia en la entalpía de formación sea únicamente 2.54 kJ/mol.

El contenido de este capítulo muestra que el SnS-CUB es un material estable bajo ciertas condiciones de horneado. En la actualidad existen algunos estudios teóricos relacionados a la estabilidad de SnS-CUB, por lo que los resultados presentados en este capítulo son prueba experimental de dicha estabilidad. Además, la serie de tratamientos térmicos en películas delgadas de SnS-CUB contribuyen a ampliar la información que se tiene en la literatura en relación a los cambios estructurales y en las propiedades ópticas y eléctricas de este material al ser horneado a diferentes temperaturas y en atmósferas diferentes. Por lo tanto, se espera que los resultados en relación con el tratamiento térmico de películas delgadas de SnS-CUB presentados en este trabajo de investigación sirvan de base para nuevos estudios, contribuyan con información relevante respecto al recién identificado SnS-CUB y colaboren con investigaciones relacionadas al proceso de transición de la fase cúbica a ortorrómbica en el sulfuro de estaño.



## 4 Análisis teórico de heterouniones de SnS-CUB

---

Siendo la heterounión SnS-CUB/CdS muy ampliamente reportada en la literatura [21, 68, 100, 101] y la presentada en celdas solares de SnS-CUB este trabajo de investigación, se procedió a diseñar el diagrama de bandas planas de dicha heterounión. Para lo anterior, se consideraron tanto datos teóricos como valores reportados en la literatura para ambos materiales. Así mismo, se utilizó el software SCAPS 1D, el cual es de libre acceso en la red. Éste ha sido utilizado en otras ocasiones para diferentes heterouniones reportadas por diversos grupos de investigación [19, 102-104].

Los datos obtenidos a través de diferentes ecuaciones, el diagrama de bandas planas de la heterounión SnS-CUB/CdS y los resultados obtenidos a través de la simulación en SCAPS se discuten en el presente capítulo.

Así mismo, en el presente capítulo se describe el desarrollo experimental de celdas solares de SnS-CUB utilizando heterouniones de SnS-CUB/CdS, SnS-CUB/ZnMgO y SnS-CUB/SnS-ORT, las cuales, han mostrado una gran relevancia a través de lo observado en la literatura tanto en estudios teóricos, como el presentado aquí, como en estudios experimentales.

### 4.1 Diagrama de bandas planas de la heterounión CdS/SnS

El valor de electronegatividad (EN) para sulfuro de estaño ha sido calculado a través de la ecuación (3.1). En este caso, se consideró tanto la afinidad electrónica (AE) como la energía de ionización (EI) de cada uno de los elementos (i, j, etc.) [105]. En el caso del SnS, el valor obtenido a través de la ecuación (4.1) fue de 5.168 eV. Los valores de AE y EI han sido obtenidos a través de lo reportado en [106] para la afinidad electrónica y [107] para la energía de ionización de los átomos de estaño y azufre.

$$EN_{\text{material}} = \left[ \left( \frac{AE+EI}{2} \right)_i + \left( \frac{AE+EI}{2} \right)_j \right]^{1/(i+j)} \quad (4.1)$$

Para obtener el valor de afinidad electrónica de un material ( $\chi$ ) se considera tanto la electronegatividad como la brecha de energía ( $E_g$ ) del compuesto. Estas propiedades están

relacionadas a través de la ecuación (4.2) [104], siendo la afinidad electrónica de 4.22 eV para el SnS-CUB.

$$\chi = EN_{material} - \frac{E_{g\ material}}{2} \quad (4.2)$$

Sin embargo, este valor es más alto que el obtenido experimentalmente de 3.36 eV a través de mediciones de función de trabajo, de 3.36 eV para una película delgada de SnS con estructura cúbica reportado por nosotros en [70].

Por otro lado, la concentración intrínseca de los portadores de carga fue obtenida a través de la ecuación (4.3) [108], mientras que la concentración de huecos en la película absorbadora se obtuvo a través de la ecuación (4.4), utilizando datos de conductividad eléctrica y movilidad [109]:

$$n_i(\text{cm}^{-3}) = 5 \times 10^{18} e^{-E_g/2k_B T} \quad (4.3)$$

$$p_p = \frac{\sigma_p}{q\mu_p} \quad (4.4)$$

Como resultado del cálculo anterior, la concentración de portadores intrínsecos en el material de SnS-CUB fue de  $9.99 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ . En este caso, de acuerdo a [108] el valor de  $5 \times 10^{18}$  es un valor típico de  $\sqrt{M_c N_c}$  en semiconductores no degenerados, donde  $M_c$  es el mínimo efectivo y  $N_c$  el número de estados en la banda de conducción.

Para el cálculo de la concentración de huecos en la película de SnS es necesario conocer la conductividad eléctrica en una película de sulfuro de estaño cúbico. Este valor es de  $9.0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para una película de SnS-CUB tal y como fue depositada (los detalles se encuentran descritos en el capítulo 2 de la presente tesis). Debido a la alta resistividad de la película de SnS-CUB no fue posible llevar a cabo mediciones de efecto Hall con la finalidad de obtener la movilidad del material. En el 2016, Chalapathi et al. llevaron a cabo el depósito de películas delgadas de sulfuro de estaño a través del método de baño químico [79]. Aquellas películas con estructura cristalina cúbica presentaron un tamaño de cristal de 22 nm, ligeramente menor al presentado en este trabajo, y una conductividad eléctrica de  $1.72 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , bastante similar al valor encontrado en las películas delgadas de SnS-CUB presentadas en la sección 2.4. Las películas de SnS-CUB reportadas por Chalapathi et al. con

las características antes mencionadas mostraron una movilidad de  $19.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . De esta forma, para la ecuación (4.4) se utilizó el valor de movilidad de  $19 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  debido a la similitud en las características entre las películas de Chalapathi et al. y las descritas en el capítulo 2. Considerando lo anterior, la concentración de huecos en la película delgada de SnS-CUB utilizando la ecuación (4.4) dio un valor de  $2.94 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Este valor es bastante cercano al reportado por Chalapathi [79].

En cuanto a la energía de Fermi, el valor de 0.373 eV fue obtenido a través de la siguiente fórmula [49].

$$E_F \text{ (eV)} = \frac{E_g}{2} - k_B T \ln \left( \frac{p_p}{n_i} \right) \quad (4.5)$$

Una forma de calcular la función de trabajo de un material semiconductor es sumándole a la afinidad electrónica ( $\chi$ ) la diferencia entre la brecha de energía y el nivel de Fermi (ecuación 4.6). Llevando a cabo esta operación, y utilizando el valor de afinidad electrónica obtenido a través de la ecuación (4.2) se obtuvo una función de trabajo de 5.607 eV para el material de SnS-CUB. Sin embargo, de manera experimental, la función de trabajo del SnS-CUB es cerca de 4.66 eV [70].

$$\phi_{semiconductor} = \chi_{semiconductor} + (E_g - E_F)_{semiconductor} \quad (4.6)$$

La diferencia de energía entre la banda de conducción del material absorbedor y el material tipo n en un heterounión ( $\Delta E_c$ ) está definida por la ecuación (4.7), mientras que la ecuación (4.8) corresponde la diferencia entre la energía de la banda de valencia del material absorbedor y la banda de valencia del material tipo n ( $\Delta E_v$ ) [109]. Con los datos de brecha de energía y afinidad electrónica tanto del CdS ( $\chi_2$ ) como del SnS ( $\chi_1$ ), obtenidos a través de mediciones de función de trabajo, se tiene que los valores de  $\Delta E_c$  y  $\Delta E_v$  son -1.14 eV y 1.73 eV, respectivamente.

$$\Delta E_c = q(\chi_1 - \chi_2) \quad (4.7)$$

$$\Delta E_v = \Delta E_g - \Delta E_c \quad (4.8)$$

El valor obtenido de  $\Delta E_c$  es más del doble que los valores reportados experimentalmente, en los cuales el valor de  $\Delta E_c$  es cerca de 0.4 eV para una heterounión SnS/CdS, mientras que el valor de  $\Delta E_v$  es de 1.5 [110].

Otro de los parámetros necesarios en el diseño del diagrama de bandas es el valor de  $V_{bi}$ , conocido como potencial interno de la unión y el cual está dado por la diferencia de función de trabajo entre el material absorbedor y el material tipo n. Al realizar esta operación utilizando una función de trabajo teórica de 5.56 eV (ecuación 4.6) para el SnS-CUB y de 4.57 eV para el CdS se obtiene un valor de  $V_{bi}$  de 0.99 V. Por otro lado, el valor de  $V_{bi}$ , encontrado para la heterounión SnS-CUB/CdS, utilizando la función de trabajo del SnS-CUB de 4.66 eV, obtenida experimentalmente, el valor de  $V_{bi}$  es solo 0.09 V, muy bajo comparado con el  $V_{oc}$  encontrado en celdas solares de SnS/CdS desarrolladas hasta el momento [21, 93, 101].

Considerando algunos de los resultados obtenidos anteriormente, así como los datos de brecha de energía del SnS-CUB y la afinidad electrónica reportada para este material [70], se desarrollaron dos diagramas de bandas planas en este trabajo de investigación. El primero, presentado en la Figura 4.1 corresponde al diagrama de bandas entre el CdS y el SnS-CUB, anexando el SnS-ORT para su comparación. El segundo diagrama de bandas planas (Figura 4.2), de modo similar a lo reportado por Sugiyama et al. [67], pertenece a la heterounión entre el SnS-CUB y diferentes materiales utilizados como capa ventana, incluyendo el CdS. Los datos de afinidad electrónica y brecha de energía de los materiales tipo n fueron tomados de [67].

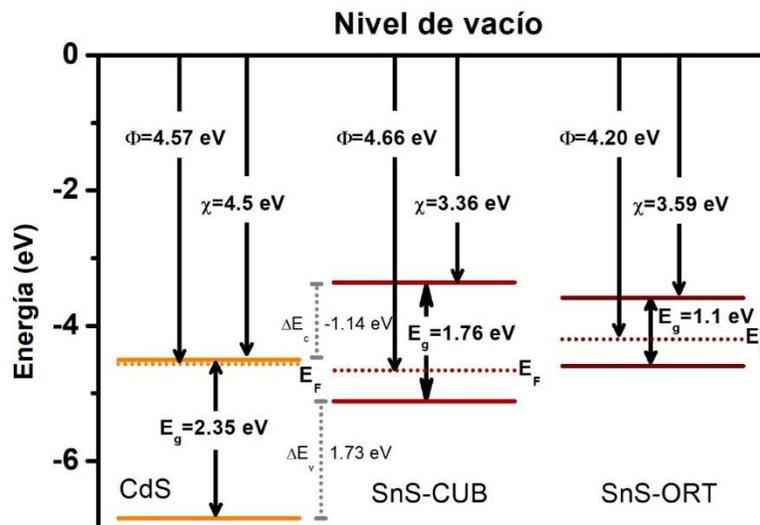


Figura 4.1 Diagrama de bandas planas entre el SnS-CUB, SnS-ORT como materiales absorbedores y el CdS como capa ventana.

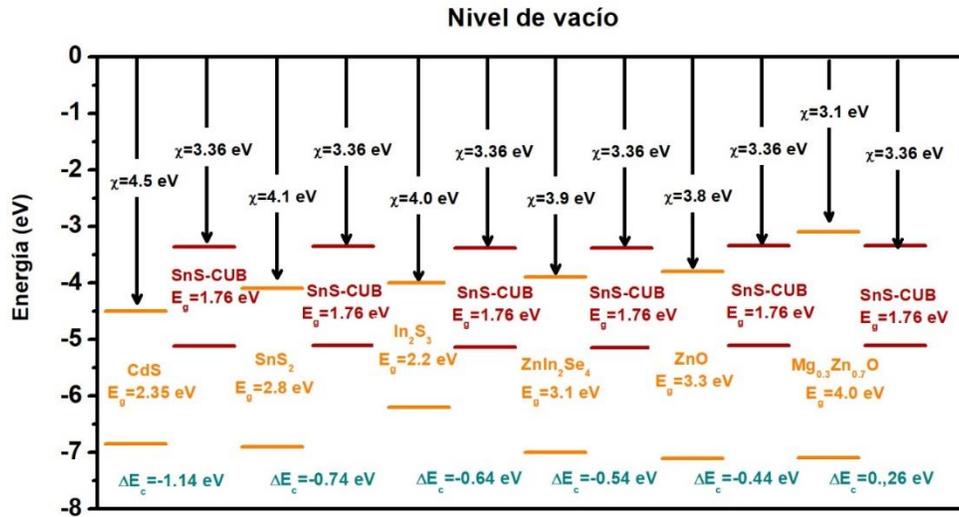


Figura 4.2 Diagrama de bandas planas entre el SnS-CUB y diferentes materiales con conductividad tipo n. Los datos de  $\chi$  y  $E_g$  han sido tomados de [67].

Tomando en cuenta que el SnS-CUB tiene una afinidad electrónica menor que el SnS-ORT se entiende que los resultados obtenidos en el diagrama de bandas planas en la Figura 4.1 y 4.2 sean similares a lo reportado para SnS-ORT. De manera similar al SnS-ORT, la heterounión SnS-CUB/CdS presenta una heteroestructura de tipo II (brechas de energía escalonadas). El comportamiento anterior es observado en el resto de los materiales tipo n presentados en la Figura 4.2, a excepción del Zn<sub>0.3</sub>Mg<sub>0.7</sub>O, en donde se observa una heteroestructura tipo I.

Pese a que el CdS teóricamente no es un material adecuado para su uso en celdas solares de sulfuro de estaño, debido a que los niveles de Fermi tanto del CdS como del SnS se encuentran casi a la misma energía respecto al nivel de vacío, existen reportes en los que se han obtenido valores de  $V_{oc}$  de hasta 0.500 V, utilizando una heterounión SnS/CdS [21, 25, 103]. Por tal motivo, se llevó a cabo un análisis de esta heterounión utilizando el software SCAPS 1D, tomando en cuenta los valores presentados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Resumen de los parámetros más relevantes para el diseño del diagrama de bandas planas de la heterounión SnS/CdS.

Parámetro	Película de CdS	Película de SnS-CUB	Película de SnS-ORT
<b>Electronegatividad EN</b> (eV)	5.29 [108] 5.18 [111]	5.16 (ecuación 4.1)	5.17 [111]
<b>Brecha de Energía</b> $E_g$ (eV)	2.35 [104]	1.76 eV (sección 2.4)	1.1 eV [69]
<b>Nivel de Fermi</b> $E_F$ (eV)	2.28 [104]	0.46 (ecuación 4.5)	0.40 [115]
<b>Afinidad electrónica</b> $\chi$ (eV)	4.5 [103,108]	3.36 [70] 4.22 (ecuación 4.2)	4.0 [65, 116, 117] 3.59 [118]
<b>Función de trabajo</b> $\Phi$ (eV)	3.88 [69] 4.57 [104]	4.66 [70] 5.52 (ecuación 4.6)	4.2 [69]
<b>Concentración de portadores mayoritarios</b> ( $\text{cm}^{-3}$ )	$n_n = 1 \times 10^{19}$ [112]	$p_p = 4.92 \times 10^{11}$ (ecuación 4.4) $5.62 \times 10^{12}$ [79]	$p_p = 1 \times 10^{17}$ [112] $10^{18}$ [119]
<b>Concentración de portadores minoritarios</b> ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.024 \times 10^{-22}$ $n_p = (n_i)^2 / p_p$	$2.177 \times 10^{-4}$ $p_n = (n_i)^2 / p_p$	$1 \times 10^3$ $p_n = (n_i)^2 / p_p$
<b>Concentración de portadores intrínsecos</b> ( $\text{cm}^{-3}$ )	$3.2 \times 10^{-2}$ [113]	$10.35 \times 10^3$ (ecuación 4.3)	$10^9$ [43]
<b>Movilidad de huecos</b> $\mu_p$ ( $\text{cm}^2/\text{V-s}$ )	50 [109]	19.1 [79]	50-90 [119]
<b>Movilidad de electrones</b> $\mu_n$ ( $\text{cm}^2/\text{V-s}$ )	340 [109]	76	25 [112]
<b>Constante dieléctrica</b> $\epsilon$	5.4 [109] 5.23-8.281 [121]	11.5 [114]	12.4 [112]
<b>Densidad efectiva de estados en la banda de conducción</b> $N_c$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$1.8 \times 10^{19}$ [112]	---	$1.18 \times 10^{18}$ [120]
<b>Densidad efectiva de estados en la banda de valencia</b> $N_v$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$2.24 \times 10^{18}$ [113]	---	$4.76 \times 10^{18}$ [120]
<b>Coefficiencia de absorción óptica</b> $\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$10^5$ [113]	$2 \times 10^4$ (sección 2.4)	$5 \times 10^4$ [122]

## 4.2 Simulación en SCAPS de la heterounión CdS/SnS

La Figura 4.3 muestra el diagrama de bandas de la heterounión SnS-CUB/CdS obtenido a través de la simulación en el programa SCAPS, considerando espesores de 500 nm para el SnS-CUB y 100 nm para el CdS. Al igual que en el diagrama mostrado en la Figura 4.1, se observa un valor de  $\Delta E_c$  de -1.14 eV. Así mismo, en la Figura 4.3 también se aprecia que el nivel de Fermi se encuentra muy cerca de la banda de conducción del sulfuro de cadmio.

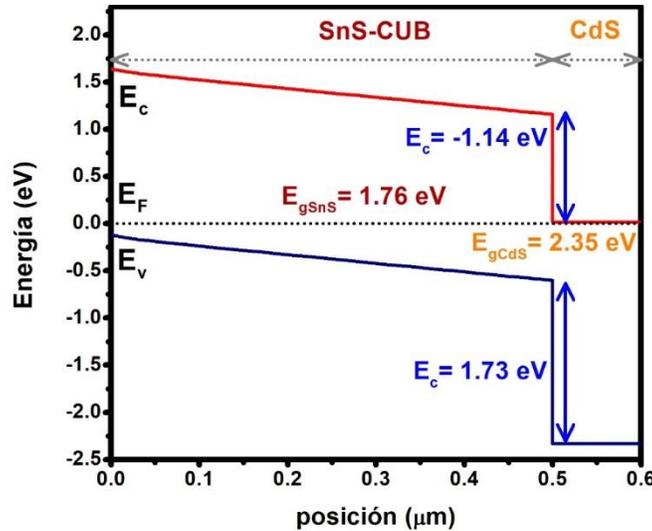


Figura 4.3 Diagrama de bandas en equilibrio (oscuridad) obtenido a través de la simulación en SCAPS 1D, correspondiente al SnS-CUB (500 nm) y el CdS (100 nm).

Bajo iluminación, el diagrama de bandas presentado en la Figura 4.4 a), entre el SnS-CUB y el CdS muestra una alineación del tipo “Cliff”, con una alta barrera de potencial entre el SnS-CUB y el CdS, la cual bloquea el paso de los portadores fotogenerados en la capa n y por tanto afecta directamente en las propiedades de la celda solar. En la Figura 4.4 b), la cual corresponde a la heterounión entre el SnS-ORT y el CdS, se observa que esta barrera es ligeramente menor.

En la Figura 4.4 se observa que existe una región de agotamiento en la zona del sulfuro de estaño, mientras que en la zona del CdS se observa una región de acumulación. Los resultados presentados en los diagramas 4.4 a) y 4.4 b) están de acuerdo con lo reportado por Xu et al. [112]

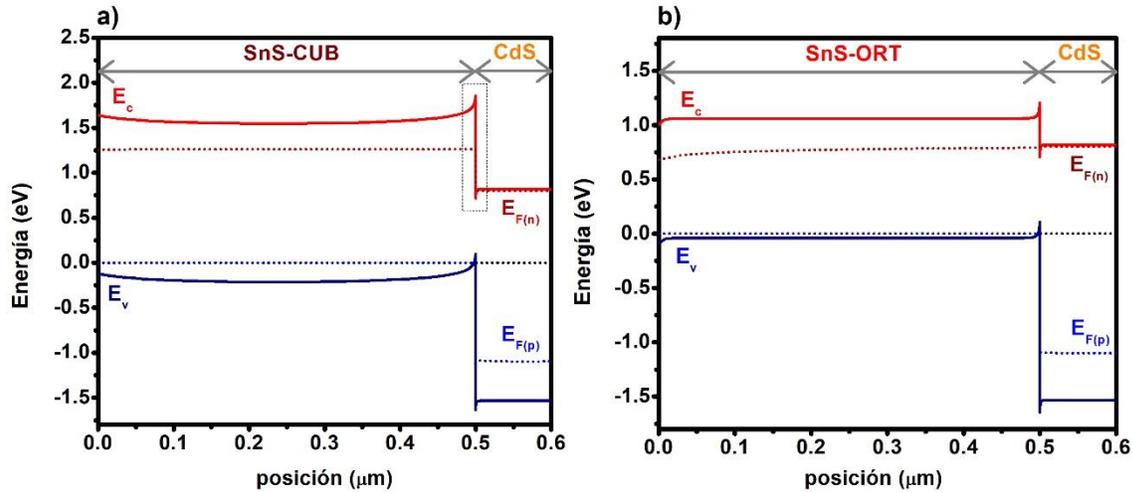


Figura 4.4 Diagrama de bandas bajo iluminación, obtenido a través de la simulación en SCAPS 1D, correspondiente a la heterounión a) SnS-CUB (500 nm)/CdS (100 nm) y b) SnS-ORT (500 nm)/CdS (100 nm).

Los parámetros de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF y eficiencia  $\eta$  de una celda solar de SnS-CUB/CdS también fueron obtenidos a través de la simulación en SCAPS 1D. La Figura 4.5 muestra la variación en la curva J-V respecto al espesor de SnS-CUB en una celda solar utilizando una heterounión SnS-CUB/CdS, fijando el espesor de este último en 100 nm. Con el aumento en el espesor de SnS-CUB claramente se observa un aumento en el valor de  $J_{sc}$ , aunque no de igual modo en el  $V_{oc}$ . Considerando un espesor de 500 nm para el SnS-CUB se obtiene un  $J_{sc}$  de 10.09 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  de 0.632 V, FF de 70.98 % y una eficiencia de 4.53%. Por otro lado, al incrementar el espesor hasta 1.5  $\mu\text{m}$  los valores de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF y eficiencia aumentan hasta 16.00 mA/cm<sup>2</sup>, 0.641 V, 69.48% y 7.13 %, respectivamente (Figura 4.5 b).

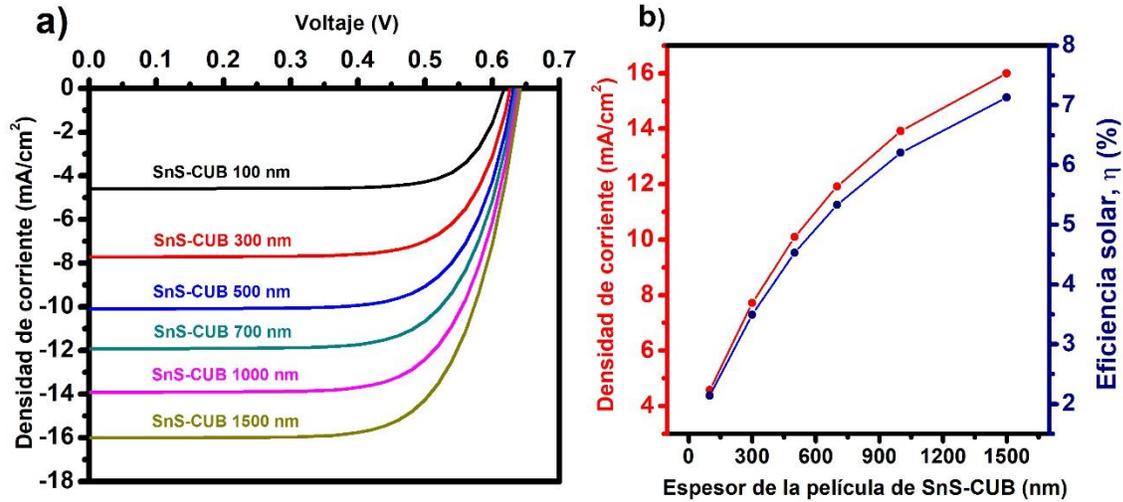


Figura 4.5 a) Curvas J-V obtenidas a través de la simulación en SCAPS 1D, b) cambio en la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) y eficiencia solar,  $\eta$ , respecto a la variación en el espesor de SnS-CUB en una celda solar con heterounión SnS-CUB/CdS.

Aunque es cierto que la alineación entre el SnS-ORT y el CdS no es del todo adecuada, el diagrama de bandas indica que esta alineación es preferible a la de SnS-CUB/CdS. Tomando en cuenta lo anterior, se llevó a cabo la simulación por SCAPS 1D de una celda solar incorporando el SnS-ORT entre la unión SnS-CUB/CdS. Las dos principales razones para llevar a cabo esto son: i) mejor alineación de bandas entre el SnS-CUB y el CdS y ii) al tratarse del material de SnS-ORT se evita la formación de otras fases diferentes al SnS.

Las curvas J-V obtenidas a través de la simulación de la unión SnS-CUB/SnS-ORT/CdS se muestran en la Figura 4.6. De acuerdo con la combinación de espesores del SnS-CUB y el SnS-ORT, el parámetro de  $J_{sc}$  se ve visiblemente influenciado. Para una celda solar únicamente de SnS-ORT, con espesor de 500 nm, la eficiencia alcanzada es de 16.64%, bastante más alta que la simulada para una celda solar de SnS-CUB (4.53%) con mismo espesor. Este aumento en la eficiencia está determinado principalmente por la densidad de corriente de corto circuito, la cual es mayor para el SnS-ORT, el cual presenta un mayor valor teórico de densidad de corriente fotogenerada, debido a su  $E_g$  menor.

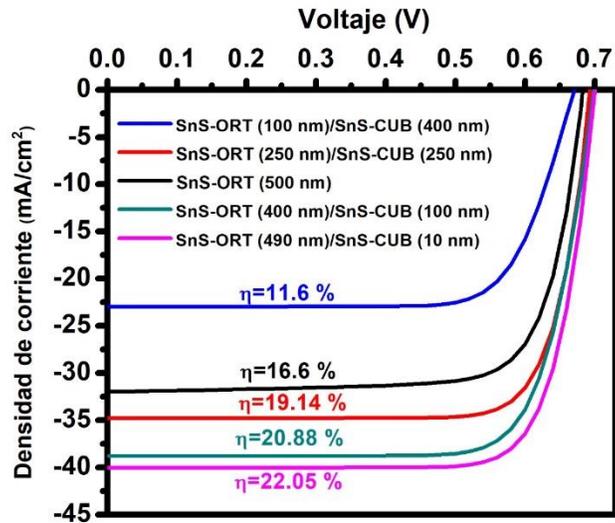


Figura 4.6 Curvas J-V obtenidas a través de la simulación en SCAPS 1D en una celda solar con heterounión SnS-ORT/SnS-CUB/CdS. Variación en la eficiencia respecto al espesor de SnS-ORT y SnS-CUB.

Cuando en la celda solar se utiliza tanto el SnS-CUB como el SnS-ORT, con el mismo espesor en ambas películas (250 nm), la eficiencia aumenta hasta un 19.14%. Sin embargo, es necesaria una mayor proporción en el espesor del SnS-ORT respecto del SnS-CUB para que el valor de  $J_{sc}$  y, por lo tanto, la eficiencia continúe aumentando. Finalmente, considerando un espesor mínimo de 10 nm para el caso de SnS-CUB y un espesor de 490 nm para el SnS-ORT, se alcanza un  $V_{oc}$  de 0.7 V, un  $J_{sc}$  de 40.14 mA/cm<sup>2</sup> y una eficiencia de 22.27%.

### 4.3 Conclusiones

Para el SnS-ORT existen diversos estudios teóricos y experimentales que presentan algunos materiales tipo n que podrían ser adecuados en celdas solares de SnS-ORT. Sin embargo, por el momento solo se tiene reportado un estudio relacionado con heterouniones de SnS-CUB. Lo anterior, confirma la importancia de los resultados presentados en este capítulo.

El diagrama de bandas planas mostrado en el presente capítulo indica que el CdS no es un material óptimo para ser utilizado en celdas solares de SnS-CUB. El valor de  $\Delta E_c$  en la heterounión SnS/CdS fue de -1.14 eV, indicando que se trata de una heteroestructura del tipo “Cliff”, la cual no es la idónea en celdas solares. Sin embargo, el cálculo de  $\Delta E_c$  para

diferentes heterouniones indicó que el material más adecuado para su uso en celdas solares de SnS-CUB es el ZnMgO.

Por otro lado, el análisis utilizando el software SCAPS para una heterounión de SnS-CUB/CdS sugiere que, utilizando una película de SnS-CUB con un espesor de 500 nm y una película de CdS de 100 nm, se podrían alcanzar valores de  $\eta$  de 4.53 %. Mientras que al incrementar el espesor de SnS-CUB dicho valor podría ser de 7.13%. Así mismo, la simulación por SCAPS muestra que la incorporación de SnS-ORT en la celda solar de SnS-CUB podría incrementar el valor de  $\eta$  hasta un 22.05 %.

Lo presentado en este capítulo resulta bastante interesante debido a que las eficiencias teóricas de 4.53 % y 22.05 % fueron obtenidas suponiendo una película de CdS como capa ventana. Por lo tanto, el utilizar un material como el ZnMgO, podría mejorar aún más los parámetros de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF y por lo tanto  $\eta$  en la celda solar.

Aunque los resultados presentados en esta sección se encuentran alejados de los resultados obtenidos experimentalmente, sirven de guía para el desarrollo de celdas solares de sulfuro de estaño con una mayor eficiencia.



## **5 Celdas solares de SnS-CUB en configuración superestrato**

---

### **5.1 Introducción**

Dentro de la literatura han sido reportadas diferentes celdas solares de SnS en estructura superestrato, utilizando sustratos con recubrimientos de óxidos conductivos como el SnO<sub>2</sub>:F [19, 93], el In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO) [103], el ZnO:Al [115], ZnMgO [102], Si [116], entre otros.

Hasta el momento, la celda solar en estructura superestrato (utilizando solo materiales semiconductores inorgánicos) de SnS con mayor eficiencia solar es la reportada por Ikuno et al. con un valor de 2.1% [103]. En el 2008 Avellaneda et al. presentaron uno de los pocos reportes para una solar de SnS-CUB en estructura superestrato [43]. En dicho estudio también fue presentada por primera vez una celda utilizando SnS-CUB y SnS-ORT, observándose un aumento en los parámetros de  $V_{oc}$  (0.4 V) y  $J_{sc}$  (0.085 mA/cm<sup>2</sup>).

Para el desarrollo de celdas solares en configuración tipo superestrato se utilizaron sustratos de vidrio con recubrimientos transparentes de óxido de estaño dopado con flúor (SnO<sub>2</sub>:F), comercialmente disponible y conocido como TEC 15. Las capas ventanas fueron películas delgadas de CdS y en algunos casos CdS y ZnS, las cuales fueron depositadas por métodos químicos reportados previamente. Por otro lado, en cuanto a la capa absorbadora se usaron películas delgadas de SnS, las cuales han sido el enfoque principal de esta tesis. Aunque el presente se centra en películas delgadas de SnS-CUB, también se desarrollaron algunas celdas solares utilizando SnS-ORT, la fase más reportada en el desarrollo de celdas solares de sulfuro de estaño. El depósito de SnS-ORT fue realizado por depósito químico asistido por presión y los detalles se encuentran incluidos más adelante, en la sección 5.2.3.

### **5.2 Desarrollo de celdas solares de SnS en configuración superestrato**

#### **5.2.1 Preparación de los sustratos**

Previo al depósito de la capa ventana, los sustratos de TEC 15 se dejaron en una solución de jabón neutro durante 24 horas, posteriormente se tallaron con una gasa húmeda y posteriormente se enjuagaron y secaron con una pistola de aire. Enseguida, se colocaron en una solución de ácido clorhídrico a una concentración de 6M durante 30 minutos. Nuevamente, los sustratos se lavaron con agua y jabón, se secaron y se colocaron en acetona

(Baker) durante 30 minutos. A continuación, los sustratos se colocaron en un vaso de precipitado con agua y se colocaron en el equipo ultrasónico durante 5 minutos. Finalmente se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con una pistola de aire.

### 5.2.2 Depósito de películas delgadas de CdS y ZnS

El depósito de películas delgadas de CdS se llevó a cabo de forma muy similar a lo reportado por García-Angelmo et al. en el 2016 [21]. En un vaso de precipitado de 100 cm<sup>3</sup> se colocaron 25 cm<sup>3</sup> de nitrato de cadmio (marca Fermont) a 0.1 M y posteriormente se agregaron 15 cm<sup>3</sup> de citrato de sodio (marca Fermont), la solución se continuó agitando y se agregaron 2 cm<sup>3</sup> de amonio acuoso (marca Fermont al 30%), 5 cm<sup>3</sup> de tiourea (marca J. T. Baker) de 1 M y finalmente 53 cm<sup>3</sup> de agua desionizada. Los sustratos de TEC 15 fueron colocados esta solución de forma vertical, y el vaso de precipitados con los sustratos en la solución de CdS fue colocado en un baño de recirculación (marca PolyScience) manteniendo una temperatura de 80 °C para continuar con el depósito durante una duración entre 60 y 120 minutos. Tras finalizar el depósito químico de sulfuro de cadmio, las películas se enjuagaron con agua desionizada. Un algodón húmedo permitió retirar el excedente sólido depositado sobre la película.

En el caso de ZnS las películas fueron depositadas a una temperatura de 80 °C durante 4 horas basado en lo reportado en [123]. Para llevar a cabo este depósito se colocó en un vaso de precipitados de 100 cm<sup>3</sup> la cantidad de 20 cm<sup>3</sup> de acetato de zinc (marca Productos químicos Monterrey) a una concentración de 0.2 M, posteriormente se agregaron 20 cm<sup>3</sup> de citrato de sodio (marca Fermont) a una concentración de 0.13 M, 5 cm<sup>3</sup> de una solución buffer a pH 10, 20 cm<sup>3</sup> de tiourea (0.6 M) y finalmente 35 cm<sup>3</sup> de agua desionizada. Una vez finalizada la preparación de la solución de ZnS, los sustratos se colocaron verticalmente en el vaso de precipitado con solución en un baño de recirculación, y tras 4 horas, se retiraron y enjuagaron con agua destilada. Finalmente, las películas de ZnS se limpiaron con un algodón húmedo para retirar cualquier residuo de polvo que pudiera haber quedado en la superficie de la película.

### 5.2.3 Depósito de películas absorbedoras de SnS-CUB y SnS-ORT (Autoclave)

Una vez que se llevó a cabo el depósito de CdS (y en algunos casos una capa adicional de ZnS) se realizó el depósito de SnS-CUB. Las películas delgadas de SnS-CUB fueron depositadas tal y como se describe en la sección 2.2 de la presente tesis.

En la celda solar en donde se incluyó una película delgada de SnS-ORT, el depósito de dicho material se realizó inmediatamente al depósito de SnS-CUB. El depósito por baño químico de SnS-ORT fue llevado a cabo de acuerdo con la metodología reportada en el 2019 por nuestro grupo de trabajo [124], en nitrógeno, a una presión de 2 atmósferas y una temperatura de 55 °C, durante 6 horas. La solución para el depósito químico se preparó disolviendo 1 g de SnCl<sub>2</sub> anhidro en 5 cm<sup>3</sup> de acetona. A continuación, se agregaron 30 cm<sup>3</sup> de ácido cítrico al 0.4 M, la solución se continuó agitando mientras se agregaban 35 cm<sup>3</sup> de trietanolamina (TEA) al 50% (~ 3.7 M), posteriormente 6 gotas de polivinilpirrolidona, 16 cm<sup>3</sup> de tiosulfato de sodio a 0.2 M y finalmente 24 cm<sup>3</sup> de agua desionizada. Al finalizar la preparación, los sustratos se colocaron en la solución, con una ligera inclinación dentro del vaso. Al cabo de 6 horas, los sustratos fueron retirados y enjuagados con agua destilada. Para secarlos se utilizó una pistola de aire.

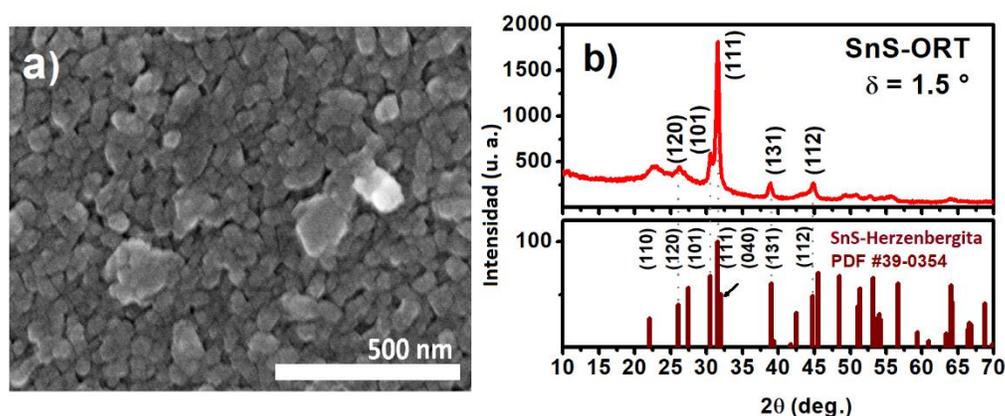


Figura 5.1 a) Micrografía FESEM superficial y b) Patrón de XRD de una película delgada de SnS-ORT con espesor de 300 nm depositada por el método de depósito químico asistido por presión.

Las películas de SnS-ORT depositadas por de SnS-ORT con espesor de 300 nm depositada por el método de depósito químico asistido por presión, en un equipop de autoclave muestran

una morfología compuesta por aglomerados, como se observa en la Figura 5.1 a). Las películas también muestran cristalinidad y un patrón de XRD que concuerda con una estructura ortorrómbica, además se que se observa un crecimiento preferencial en el plano (111) (Figura 5.1 b).

La brecha de energía de la película de SnS-ORT obtenida por depósito químico asistido por presión presentó un valor de 1.33 eV a través de una transición indirecta. Por otro lado, la conductividad de la película mostró un valor de  $4.8 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , mientras que en iluminación este valor fue de  $4.4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.2).

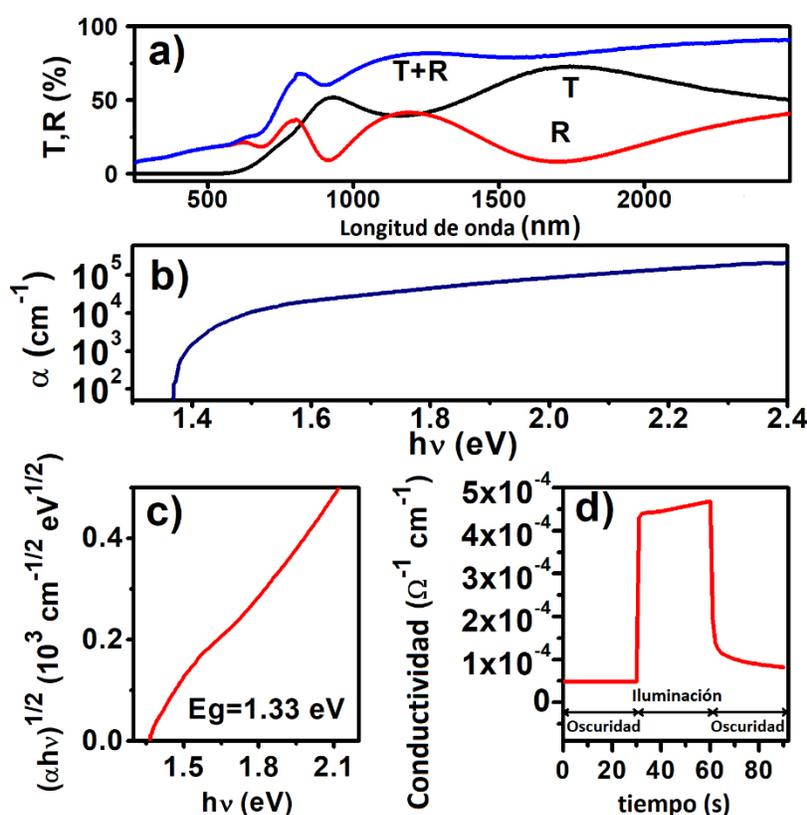


Figura 5.2 a) Transmitancia óptica (T), y reflectancia especular (R), b) variación del coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) con respecto a  $h\nu$ , c) variación de  $(\alpha h\nu)$  con respecto a  $h\nu$  para el análisis de la brecha de energía, d) fotoconductividad de una película de SnS-ORT con espesor de 300 nm depositada por el método de depósito químico asistido por presión.

### 5.2.4 Colocación de contactos

Al finalizar el depósito de cada una de las películas delgadas en las celdas solares en configuración superestrato, se colocaron contactos utilizando pintura de carbón de la marca SPI. La pintura se colocó con un pincel en un área de 0.20 - 0.25 cm<sup>2</sup>. Una vez colocados estos contactos, las celdas fueron horneadas a temperaturas entre 250 °C y 300 °C durante 30 minutos, a una presión entre 30 y 35 Torr en un horno de vacío VBF-1200 marca MTI-Corporation. Tras el tratamiento térmico, se pintaron electrodos de plata, sobre los electrodos de carbón utilizando un pincel. Estos electrodos disminuyen la resistencia. La pintura de plata utilizada es de la marca SPI. Finalmente, utilizando una solución diluida de HCl se llevó a cabo el aislamiento de los contactos y se colocaron electrodos de plata sobre la capa de conductor transparente del sustrato, a lo largo de la circunferencia de los contactos C/Ag, esto con la finalidad de aumentar la colección de portadores en la celda solar.

La estructura de las celdas solares desarrolladas en este trabajo se presenta en la Figura 5.3. La adición de ZnS en las celdas solares tiene el propósito de mejorar la alineación de bandas entre el CdS y el SnS, mientras que la adición de SnS-ORT tiene como finalidad aumentar la densidad de corriente de corto circuito en la estructura.

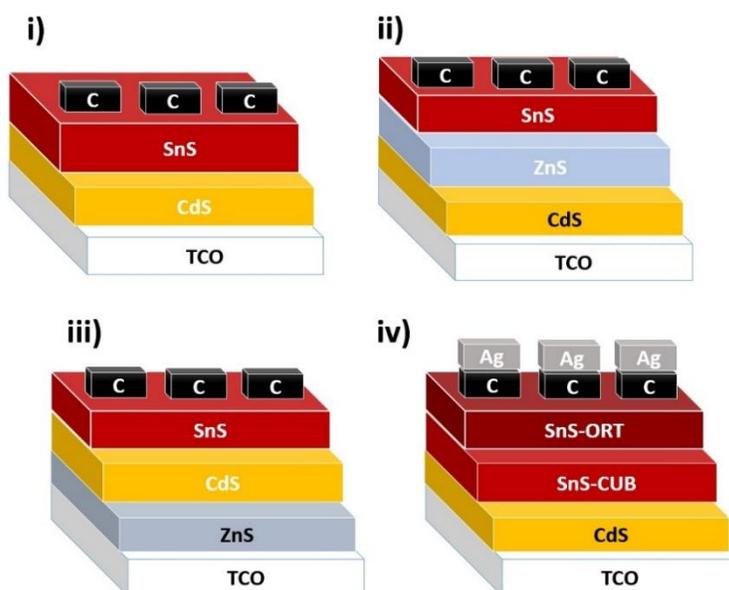


Figura 5.3 Esquema de las celdas solares de sulfuro de estaño cúbico en configuración superestrato.

### 5.2.5 Caracterización de las celdas solares desarrolladas

Las características de corriente-voltaje de las celdas solares en configuración sustrato y superestrato bajo iluminación se midieron tanto bajo radiación solar como a través de un simulador solar. Dentro del laboratorio la medición se realizó a 25 °C usando un sistema de medición fotovoltaica, (Photovoltaic Test Station: PTS) utilizando un equipo de la marca Sciencetech, Canadá, en donde se utiliza una lámpara de Xenón y filtros para ajustar la iluminación a una masa de aire AM 1.5 del espectro solar con una intensidad de 1000 W/m<sup>2</sup>. Por otro lado, las mediciones bajo radiación solar se llevaron a cabo con una intensidad de radiación entre 900 y 970 W/m<sup>2</sup>. Finalmente, se realizó un ajuste de la curva I-V utilizando los datos del simulador solar y las mediciones bajo radiación solar.

## 5.3 Resultados

### 5.3.1 Celdas solares con estructura TEC 15/CdS/SnS-CUB/C (serie i)

Dentro de esta primera serie se llevaron a cabo variaciones en el espesor tanto de la película de CdS como de SnS-CUB. En el 2016, Garcia-Angelmo et al. reportó el desarrollo de celdas solares de SnS en una configuración similar a la presentada en este trabajo de investigación [125], los cuales mostraron un ligero aumento en el  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  cuando el espesor del SnS incrementó de 420 a 550 nm para una celda solar en configuración sustrato.

En cuanto al SnS no hay reportes claros del aumento en los valores de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  con un aumento en el espesor de la película absorbadora. Sin embargo, existen estudios acerca del efecto de espesor del material absorbador sobre la eficiencia de la celda solar para materiales como el PbS [126]. La relación entre el espesor de la película absorbadora y el valor de corriente fotogenerada está relacionado a través de la ecuación (5.1). En el caso de una película delgada de SnS-CUB, teóricamente la densidad de corriente fotogenerada de acuerdo al espesor del SnS tendrá un comportamiento como el presentado en la Figura 5.4. A un espesor aproximado de 400 nm la densidad de corriente fotogenerada será de 18.8 mA/cm<sup>2</sup>, mientras que a 700 nm el valor será de 19.08 mA/cm<sup>2</sup>.

$$J_L(\text{mA}/\text{cm}^2) = 0.1 * q * \left[ \int_{\lambda_g}^{\infty} N_{ph}(\lambda)(1 - \exp^{-\alpha d}) d\lambda \right] \quad (5.1)$$

donde,  $q$  es la carga del electrón,  $N_{ph}$  el flujo de fotones en  $m^{-2} s^{-1} nm^{-1}$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\alpha$  el coeficiente de absorción óptica del material,  $d$  corresponde al espesor de la película delgada y el valor de 0.1 es un factor para obtener las unidades en  $mA/cm^2$ .

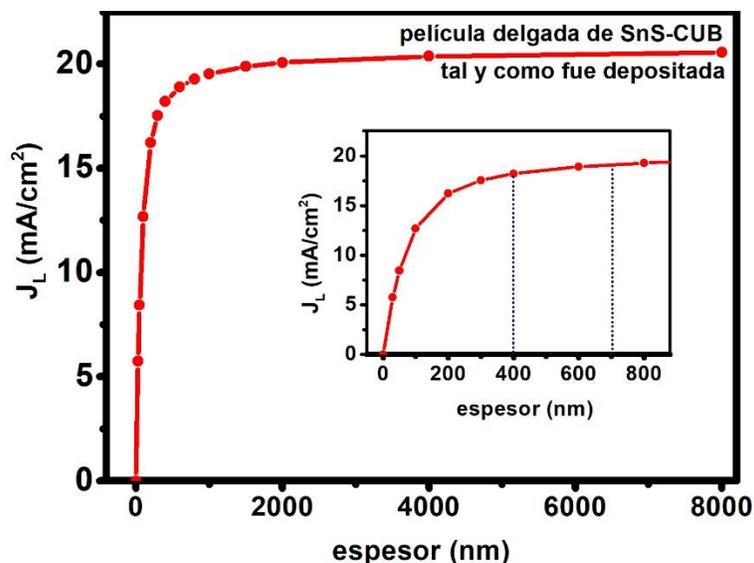


Figura 5.4 Efecto del espesor de una película delgada de SnS-CUB tal y como fue depositada en la densidad de corriente fotogenerada para una celda solar de SnS-CUB. Se anexa una ampliación de esta gráfica en el rango de 0 a 850 nm, para mayor claridad.

Tomando en cuenta lo anterior, se desarrolló una serie de celdas solares de sulfuro de estaño con variaciones en el espesor de CdS, así como en el SnS. Los espesores de CdS fueron de 160, 203 y 258 nm. Mientras que en el caso de SnS los espesores fueron de 400 nm y 700 nm. Los resultados de los parámetros de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF y eficiencia de las celdas solares antes y después de hornear se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Parámetros de la celda solar con estructura TCO/CdS/SnS-CUB/C, con un espesor de SnS de 400 nm y 700 nm, así como una variación el espesor de CdS.

Celda	Parámetros de la celda solar			
	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
SnS 400 nm				
CdS 117 nm	0.463	4.85	0.35	0.78
CdS 156 nm	0.444	4.06	0.42	0.76
CdS 211 nm	0.430	3.28	0.30	0.42

<b>SnS 700 nm</b>				
CdS 117 nm	0.470	4.95	0.37	0.86
CdS 156 nm	0.481	4.81	0.39	0.90
CdS 211 nm	0.459	3.83	0.37	0.65

Los resultados sugieren que un aumento en el espesor de CdS genera un decremento en el  $V_{oc}$ , así como en  $J_{sc}$  de las celdas solares de SnS-CUB. Lo anterior puede ser resultado de un bajo tamaño de cristal en el CdS, lo que genera un mayor número de defectos de bulto que causa una disminución en la colección de portadores de carga. Por otro lado, el aumento en el espesor de SnS-CUB genera un aumento en el valor de  $J_{sc}$ , lo cual está en acuerdo con lo discutido anteriormente acerca de la relación entre el espesor y la densidad de corriente fotogenerada.

La baja densidad de corriente de las celdas solares con estructura TEC 15/CdS/SnS-CUB/C puede estar relacionada con el tamaño de cristal del SnS-CUB, el cual es alrededor de 42 nm. En la literatura, valores relativamente altos de densidad de corriente se encuentran relacionados principalmente con el tamaño de grano del material semiconductor, que generalmente se encuentra alrededor de 500 nm. El tamaño de grano también tiene un efecto en el parámetro de FF, el cual no es mayor a 0.42 en la serie de celdas solares desarrolladas en el presente trabajo.

### **5.3.2 Celdas solares en configuración superestrato con estructura TEC 15/CdS/ZnS/SnS-CUB/C (serie ii)**

Algunos grupos de investigación han sugerido el uso de ZnS en celdas solares de SnS con la finalidad de mejorar la alineación de bandas entre el CdS y el SnS, o bien como sustituto del CdS [100, 127]. Considerando lo anterior se desarrollaron dos celdas solares con estructura a) TEC 15/ CdS (100 nm)/ ZnS (80 nm)/SnS-CUB (200 nm)/C y b) TEC 15/ CdS (100 nm)/ ZnS + Tratamiento térmico a 450 °C/SnS-CUB (500 nm)/C. El tratamiento térmico llevado a cabo a 450°C se realizó debido a que las películas de ZnS no son cristalinas tras el depósito, por lo que, un tratamiento térmico es necesario.

Como resultado, la celda solar con estructura a) TEC 15/ CdS (100 nm)/ ZnS (80 nm)/SnS-CUB (200 nm)/C mostró un valor de  $V_{oc}$  de 0.466 V, un valor considerablemente alto comparado con el reportado para otras celdas solares de SnS-ORT, tanto en estructura sustrato como superestrato [65, 103, 114, 127]. Desafortunadamente, el valor de  $J_{sc}$  observado en la celda solar bajo radiación solar de  $950 \text{ W/m}^2$  mostró un valor de apenas  $0.12 \text{ mA/cm}^2$ . Tras un tratamiento térmico a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  durante media hora, el  $V_{oc}$  decreció a 0.099 V, mientras que el valor de  $J_{sc}$  fue imperceptible por el equipo de medición.

El bajo valor de  $J_{sc}$  de la celda solar de sulfuro de estaño de estructura TEC 15/ CdS (100 nm)/ ZnS (80 nm)/SnS-CUB (200 nm)/C puede ser atribuido a la alta resistividad que presenta la película delgada de ZnS tal y como es depositada. Con la finalidad de superar esta limitación, se desarrolló una celda solar con estructura TEC 15/ CdS (100 nm)/ ZnS (80 nm)/SnS-CUB (550 nm)/C. El tratamiento térmico posterior al depósito químico de ZnS se fue llevado a cabo a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  en atmosfera de argón durante 30 minutos. Posteriormente, tres depósitos consecutivos de SnS-CUB fueron llevados a cabo y los contactos de carbono fueron colocados debidamente. El aumento en el espesor del SnS se llevó a cabo considerando que 200 nm es un espesor bastante bajo para ser utilizado en una celda solar.

La celda solar con estructura TEC 15/ CdS (100 nm)/ ZnS (80 nm) + T.T a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ /SnS-CUB (550 nm)/C presentó un valor de  $V_{oc}$  de 0.17 V y un valor de  $J_{sc}$  de  $0.012 \text{ mA/cm}^2$ . Los bajos valores tanto en  $V_{oc}$  como en  $J_{sc}$  indican una posible difusión de los materiales en la celda solar a tan altas temperaturas de horneado. La experiencia en celdas solares de SnS-CUB en configuración sustrato desarrolladas dentro del grupo de investigación indica que tratamientos térmicos mayores a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  son perjudiciales para la celda solar y sus principales parámetros de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$ .

### **5.3.3 Celdas solares en configuración superestrato con estructura TEC 15/ZnS/CdS/SnS-CUB/C (serie iii)**

Uno de los principales objetivos dentro del grupo de trabajo es desarrollar películas delgadas adecuadas que funcionen como capa buffer/ventana en celdas solares de sulfuro de estaño. Paralelo a la investigación presentada aquí, dentro del grupo de trabajo se investigó el depósito y caracterización de películas delgadas de ZnO y Zn (O, S) y el subsecuente tratamiento térmico de las mismas.

La caracterización de las películas delgadas de ZnS incluso tras un tratamiento térmico a 500 °C mostró una brecha de energía de 3.4 eV, mayor que la de CdS, la cual ha sido reportada como 2.6 eV [108] y 2.35 [104]. Considerando lo anterior, se desarrollaron tres celdas con estructura: a) TEC 15/ ZnS (160 nm)/ CdS (100)/SnS-CUB (500 nm)/C, b) TEC 15/ ZnS (T. T. a 500 °C)/CdS/SnS-CUB (200 nm)/C y c) TEC 15/ZnS (T. T. a 500 °C)/SnS-CUB (200 nm)/C.

En las celdas b) y c) un tratamiento térmico tras el depósito de la película delgada de ZnS fue llevado a cabo a 500 °C durante 30 min en aire. El resto de las películas en la celda solar (CdS y SnS) fueron depositadas de manera similar a lo reportado en las series i) y ii).

La celda solar a) de estructura TEC 15/ZnS (160 nm)/CdS (100 nm)/SnS-CUB (500 nm)/C presentó valores de  $V_{oc}$  de 0.355 V,  $J_{sc}$  de 1.79 mA/cm<sup>2</sup> y FF de 0.25. Si bien, el voltaje es casi 0.1 V menor que su estructura análoga (TEC 15/CdS/ZnS/SnS-CUB/C), el valor de  $J_{sc}$  muestra un aumento considerable respecto a tal celda.

Por otro lado, la celda solar con tratamiento térmico sobre la película de ZnS a 500 °C, TEC 15/ ZnS (T.T a 500°C)/CdS/SnS-CUB /C, mostró un  $V_{oc}$  de 0.393 V y  $J_{sc}$  de 0.18 mA/cm<sup>2</sup>. Así mismo, la ausencia de CdS en la celda c), con estructura TEC 15/ ZnS (T.T a 500°C)/SnS-CUB/C no presentó efecto fotovoltaico.

#### **5.3.4 Celdas solares en configuración superestrato incorporando SnS-ORT con estructura TEC 15/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/C/Ag (serie iv)**

Las celdas solares utilizando SnS-ORT han mostrado valores de  $J_{sc}$  mayores a los reportados en celdas solares de SnS-CUB [64, 128]. Sin embargo, debido a la brecha de energía de cada una de estas fases, la mayoría de los valores de  $V_{oc}$  en celdas solares de SnS-CUB se encuentran por arriba de 0.4 V, a diferencia de las celdas solares de SnS-ORT. Tomando en cuenta las virtudes de cada una de las fases de SnS, se llevó a cabo el diseño de una celda solar utilizando SnS-CUB y SnS-ORT en configuración superestrato, quedando la celda solar como TEC 15/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/C/Ag.

Para el desarrollo de la celda solar, fue depositada una película de sulfuro de cadmio de 100 nm. Posteriormente, una película de SnS-CUB de 200 nm fue depositada utilizando la misma técnica. A continuación, utilizando el método de baño químico asistido con presión, técnica

desarrollada dentro del grupo de trabajo para el depósito de películas delgadas de SnS-ORT [124], se depositó una película de SnS-ORT de un espesor aproximado de 350 nm. Después de colocar los contactos de pintura de carbón sobre la película de SnS-ORT, la celda solar fue hornada bajo condiciones de 250 °C, durante 30 minutos, a 30 Torr, en atmósfera de nitrógeno.

La gráfica de densidad de corriente contra voltaje y los parámetros obtenidos de la celda solar con estructura TEC 15/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/C/Ag se muestran en la Figura 5.5.

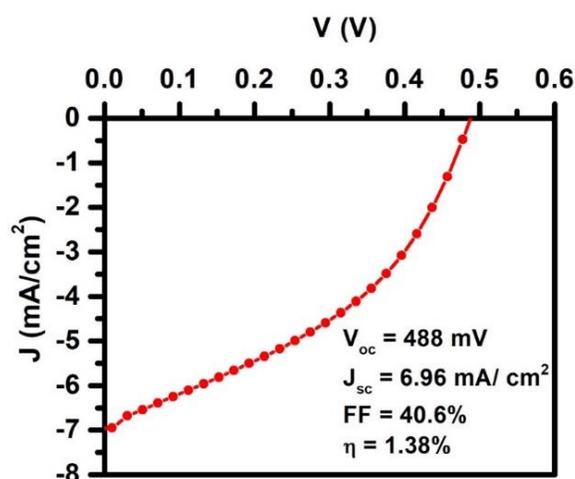


Figura 5.5 Curva de V-J de una celda solar de sulfuro de estaño en configuración superestrato con estructura TCO/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/C/Ag.

La celda solar de sulfuro de estaño con estructura TCO/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/C/Ag presentó un valor de  $V_{oc}$  de 0.488 V, el cual es el más alto de todas las series presentadas en este trabajo de investigación. Así mismo, la incorporación de SnS-ORT en la celda solar incrementa de manera importante el valor de  $J_{sc}$  respecto al resto de las series desarrolladas hasta un valor de casi 7 mA/cm<sup>2</sup>. Además del  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$ , el FF también presenta un aumento en su valor, lo que provee una eficiencia de la celda solar de 1.38%. Cabe resaltar que la eficiencia alcanzada en esta celda solar viene dada por la participación tanto del SnS-ORT como del SnS-CUB. Siendo fundamental la presencia de ambos para alcanzar un  $V_{oc}$  de 0.488 V así como un FF de 0.41.

Recientemente, en colaboración con una alumna de postdoctorado y un participante del proyecto de CEMIESOL, se llevó a cabo el desarrollo de una celda solar de SnS-ORT con estructura TCO/CdS/SnS-ORT/C/Ag [124], la cual alcanzó una densidad de corriente de 13

$\text{mA}/\text{cm}^2$ , un  $V_{oc}$  de 0.336 V y un FF de 0.25. Lo anterior muestra la relevancia de la celda solar utilizando SnS-CUB y SnS-ORT.

Con el fin de corroborar la presencia tanto de la fase cristalina cúbica como ortorrómbica del sulfuro de estaño en la celda solar, se procedió a llevar a cabo la difracción de rayos-x de la celda solar TCO/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/C/Ag llevando a cabo mediciones a diferentes valores de ángulo rasante (Figura 5.6). El resultado del patrón de difracción de rayos-x de la celda solar muestra ligeros cambios en la intensidad de los picos conforme el valor del ángulo rasante incrementa y, por lo tanto, la profundidad de penetración del haz de rayos-x en la muestra es mayor.

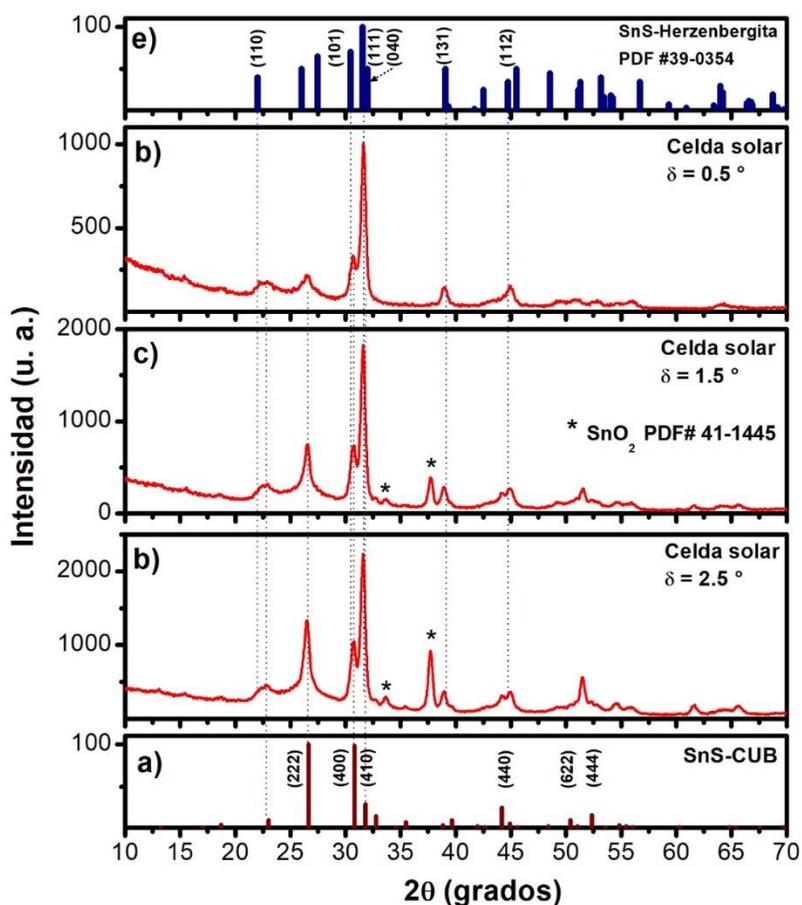


Figura 5.6 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26], Patrón de XRD de la celda solar de SnS-CUB y SnS-ORT en configuración superestrato con estructura TCO/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/C/Ag obtenido a un ángulo rasante de b)  $2.5^\circ$ , c)  $1.5^\circ$  y d)  $0.5^\circ$ ; e) Patrón de XRD de SnS-ORT (PDF #39-0354).

Para llevar a cabo el cálculo de profundidad de muestreo (SD) se utilizó la ecuación (5.2) [129].

$$SD = \frac{1}{\mu_L} \operatorname{sen} \theta \quad (5.2)$$

De dónde,  $\theta$  es el ángulo de haz razante y  $\mu_L$  el coeficiente de absorción lineal. Este valor puede ser obtenido a través de la ecuación (5.3).

$$\frac{1}{\mu_L} = \frac{1}{\rho_m} \left[ \sum C_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \right]^{-1} \quad (5.3)$$

En donde,  $\rho_m$  corresponde a la densidad de masa del material,  $C_i$  la fracción en peso del material  $i$ , y  $(\mu/\rho)_i$  el coeficiente de absorción másico del elemento  $i$ . Considerando lo anterior, los valores de  $\mu_L$  para SnS-CUB y SnS-ORT fueron de 1174.3 y 1182.9  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

A un ángulo rasante de 2.5 °, donde la profundidad de muestreo es cerca de 370 nm, se observa un pico localizado en  $2\theta = 26.5^\circ$ . Este pico corresponde al plano (222) del SnS-CUB, el cual en películas delgadas de SnS-CUB posee una intensidad relativa del 100%. Conforme la profundidad de penetración decrece, la intensidad del pico asignado al plano (222) comienza a decrecer, lo cual está en acuerdo como lo esperado al llevar a cabo el desarrollo de la celda solar, en donde el SnS-ORT fue depositado sobre una película de SnS-CUB.

En el patrón de XRD, dos picos más con alta intensidad, observados en  $2\theta = 30.72^\circ$  y  $31.6^\circ$ , han sido asignados a las contribuciones de los planos (400) y (410) del SnS CUB, respectivamente, así como a los planos (101) y (111) de la fase de SnS-ORT. Corroborando la presencia tanto de SnS-CUB como de SnS-ORT.

Por otro lado, el pico localizado en  $2\theta = 37.72^\circ$  corresponde al plano (200) de  $\text{SnO}_2\text{:F}$  presente en el sustrato, mientras que aquel localizado en  $2\theta = 51.48^\circ$  pertenece al plano (112) de la película de CdS. Ambas señales muestran un decremento conforme el análisis se lleva a cabo a menor profundidad.

## 5.4 Conclusiones

Las celdas solares utilizando una heterounión de SnS-CUB/CdS presentaron valores de  $V_{oc}$  mayores a 0.4 V y  $J_{sc}$  de 3-5 mA/cm<sup>2</sup>. Estos resultados son más altos que los reportados en [43] y corroboraron que un aumento en el espesor de la película absorbadora es benéfico para obtener mayores valores de  $J_{sc}$ .

Para las celdas solares de SnS en configuración superestrato se observó que la incorporación de ZnS en la celda solar muestra un ligero aumento en el voltaje de circuito abierto, lo que está en acuerdo con una mejora de la alineación de bandas entre el SnS y el CdS. Sin embargo, el valor de  $J_{sc}$  resultó muy bajo comparado con el resto de las celdas desarrolladas.

En cuanto a la incorporación del SnS-ORT, todos los parámetros de la celda solar se ven beneficiados y una eficiencia solar de 1.38% es alcanzada. Los valores de  $V_{oc}$  y FF alcanzados con la unión SnS-CUB/SnS-ORT como capa absorbadora son más altos que los alcanzados de forma independiente para cada una de las celdas solares de sulfuro de estaño.

Los resultados obtenidos mostrados en el presente trabajo acerca de la celda solar utilizando tanto SnS-CUB como SnS-ORT son una aportación importante a la investigación que comenzaron Avellaneda et al. el 2008 [43]. El usar estas dos fases de SnS mostró que un aumento en los parámetros de la celda solar. Por lo tanto, lo presentado en este capítulo tiene relevancia en el desarrollo de celdas solares de SnS y se espera que esta técnica permita obtener eficiencias mayores a las reportadas actualmente.

## **6 Celdas solares de SnS-CUB en configuración sustrato**

### **6.1 Introducción**

Lim et al. desarrollaron celdas solares de estructura SLG/Mo/ SnS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ni/Ag, en donde el sulfuro de estaño fue obtenido a través del método de RTA [30]. En dicha celda se obtuvieron valores de  $J_{sc}$  de 15.6 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 0.91 V y una eficiencia de 0.42 %, utilizando un espesor de SnS de 1  $\mu$ m. Por otro lado, en el 2017, Mikami et al. desarrollaron una celda solar de SnS obtenida a partir del depósito de una película de Sn utilizando el método de pulverización catódica y posteriormente, una sulfurización de la misma [34]. En la celda solar de estructura SLG (sola lime glass)/Mo/SnS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Al obtuvo una eficiencia de solo 0.028%. Dicho valor fue atribuido al tamaño de cristal del SnS, siendo este de 35 nm.

Uno de los problemas en el uso de molibdeno como contacto trasero en celdas solares basadas en SnS o  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  es la formación de  $MoS_2$  en la interface Mo/Absorbedor [62, 130]. Este material genera un decremento en la densidad de corriente, por lo que la búsqueda de nuevos materiales que sean utilizados como contactos traseros en celdas solares de SnS con estructura tipo sustrato ha adquirido una importante relevancia.

En el 2013, Burton et al. realizaron un análisis teórico para determinar cuáles eran los materiales óptimos para ser utilizados como contactos traseros en celdas solares de sulfuro de estaño [69]. Considerando una energía de ionización de 4.7 eV y una brecha de energía de 1.1 eV para el SnS con estructura ortorrómbica, los autores sugieren el uso de materiales con una menor función de trabajo que el molibdeno con la finalidad de evitar un desacople de bandas, el cual genera una disminución en la eficiencia de la celda solar. Los materiales propuestos por Burton et al. son el titanio, el tungsteno y el estaño, con funciones de trabajo ( $\phi$ ) de 4.33, 4.55 y 4.42 eV, respectivamente.

García-Angelmo et al. también llevó a cabo el desarrollo de celdas solares de SnS con estructura similar a la reportada por Mikami et al. y Lim et al. Sin embargo, los sustratos utilizados en estas celdas de SnS fueron de acero inoxidable, sobre los cuales fue depositado SnS-CUB por depósito químico a 17 °C [21]. En estas celdas, la eficiencia alcanzó un valor

de 1.28 % y un  $V_{oc}$  de 0.470 V. De esta forma, una de las primeras series desarrolladas en este trabajo de investigación fue utilizando SnS-CUB y sustratos de acero inoxidable.

Considerando lo anterior, en este trabajo se desarrollaron celdas solares de SnS utilizando como contactos traseros: acero inoxidable y sustratos de vidrio Corning cubiertos con titanio y titanio/tungsteno. Estos sustratos han sido poco reportados en la literatura, en donde se ha observado mayormente el uso de películas de molibdeno con espesores alrededor de 500 nm, depositadas a través del método de sputtering sobre un sustrato de vidrio, como contactos para celdas solares de SnS [60, 61]. Cabe resaltar que películas de titanio y titanio/tungsteno así como los óxidos de Zn (ZnO, ZnO:Al, ZnMgO) utilizadas en los dispositivos mencionados, fueron desarrolladas en colaboración con otros miembros del grupo como parte de otro proyecto de investigación (CeMIE-Sol 50).

Los detalles del desarrollo de las celdas solares de SnS en configuración sustrato y las características de dichas celdas solares están descritas en este capítulo.

## **6.2 Desarrollo de celdas solares de SnS en configuración sustrato**

### **6.2.1 Sustratos**

- **Acero inoxidable**

Se utilizaron laminas de acero inoxidable (T430 A, calibre 24) de 2.5 cm de ancho por 7.5 cm de largo y un espesor de 0.61 mm disponibles comercialmente como sustratos. Un tratamiento con ácido clorhídrico llevado a cabo se realizó de acuerdo con lo reportado por García-Angelmo et al. [21]: Los sustratos fueron colocados en una solución de ácido clorhídrico al 50% (v/v) durante una duración de inmersión total de 20 minutos, a través de ciclos de 6, 6, 4, y 4 minutos. Tras cada inmersión, los sustratos de acero se limpiaron con una gasa húmeda y posteriormente, se enjuagaron con agua destilada y después fueron secados con una pistola de aire. El propósito del tratamiento es erosionar la capa de óxido de cromo de la superficie de esta lamina.

Tras las cuatro inmersiones en solución ácida, los sustratos de acero presentaron una apariencia opaca y rugosa, con una mínima reflectividad.

- **Vidrios Corning con recubrimientos de Ti y Ti/W**

Los otros sustratos utilizados para el desarrollo de celdas solares en configuración sustrato fueron vidrios Corning. Para su preparación se procedió a colocarlos en una solución diluida de HCl durante un periodo de 2 a 3 días. Posteriormente, los sustratos fueron enjuagados y lavados con agua y jabón neutro. Una vez secos (utilizando una pistola de aire), los sustratos se colocaron en acetona durante 10 minutos. Posteriormente se enjuagaron y se colocaron en agua desionizada en un equipo de ultrasónico durante 15 minutos. Finalmente se secaron con una pistola de aire.

Sobre los sustratos de vidrio fueron colocadas películas delgadas de Ti y Ti/W por el método de pulverización catódica por corriente directa (D. C. Sputtering) en el caso de titanio y por radio frecuencia (R. F. Sputtering) en el caso del tungsteno, utilizando blancos de 7.8 cm (3 pulgadas) de diámetro de la marca Kurt Lesker. El depósito de estas películas se llevó a cabo colocando sustratos limpios de vidrios Corning sobre una plataforma giratoria. El equipo que se utilizó es de la marca Torr, modelo CRC622-2G3-FR-DC. Las condiciones de depósito de Ti y Ti/W se describe a continuación:

- Depósito de Titanio

Para iniciar el proceso, la cámara llegó a un alto vacío, a una presión de  $6 \times 10^{-6}$  Torr, el cual se alcanzó durante 2 horas. Posteriormente, el proceso continuó con una presión de argón de 6 mTorr a una potencia de 80 W durante 10 minutos. A continuación, la presión se incrementó a 175 W durante 15 minutos con una presión de 4.5 mTorr. En seguida la potencia incrementó a 186 W durante 50 minutos más a una presión de 4 mTorr. Finalmente, durante 30 minutos, la presión se mantuvo a 3.3 mTorr, con una potencia de 188 W. El espesor de esta película fue aproximadamente de 300 nm.

- Depósito de Titanio/tungsteno

En el caso del tungsteno el depósito de estas películas se realizó enseguida del depósito de titanio, el cual se realizó de acuerdo a las condiciones descritas anteriormente. Para el tungsteno, sin embargo, se inició con una potencia de 60 W y una presión de 6 mTorr durante 30 minutos, para posteriormente incrementar la potencia a 80 W a una presión de 4 mTorr durante 30 minutos, obteniéndose un espesor total de cerca de 400 nm.

Las películas de titanio mostraron una resistencia aproximada de 80  $\Omega$ . Mientras que las películas Ti/W presentaron una resistencia de 50  $\Omega$ .

### **6.2.2 Depósito de películas absorbedoras de SnS-CUB y SnS-ORT (Depósito Químico)**

El depósito de las películas delgadas de SnS-CUB para las celdas solares en configuración sustrato, sobre los sustratos mencionados anteriormente se llevó a cabo a través del depósito químico a una temperatura inicial de 17°C durante las primeras 3 horas y posteriormente se llevo a 8 °C durante 21 horas más, de acuerdo a lo establecido en la sección 2.2 de la presente tesis.

El depósito químico de SnS-ORT fue llevado a cabo de acuerdo con la metodología reportada en el 2019 por nuestro grupo de trabajo [124], así como lo descrito en la sección 5.2.3. A excepción de que en este caso el depósito químico se llevó a cabo en 100 cm<sup>3</sup> de volumen de solución, en un equipo de recirculación convencional y no fue asistido por presión. El vaso de precipitado con la solución y los sustratos correspondientes se colocaron en un baño de recirculación a una temperatura de 50 °C durante 5 horas. Al finalizar el depósito, las películas se enjuagaron con agua destilada y se secaron a temperatura ambiente.

El patrón de XRD de una película de SnS-ORT obtenida a través del depósito químico utilizando la metodología descrita en esta sección se presenta en la Figura 6.1. Así mismo, también fue obtenido el XRD de una película de SnS-ORT horneada a 400 °C, durante 1 hora en atmosfera de nitrógeno a una presión de 35 Torr.

Los resultados presentados en la Figura 6.1 indican un aumento en la cristalinidad de la película de SnS después del tratamiento térmico, el cual se ve reflejado en un aumento la intensidad de los picos de difracción, principalmente del pico localizado en  $2\theta = 31.72^\circ$ . El tamaño de cristal evaluado en la película indica un tamaño de 11.6 nm para la película tal y como fue depositada y 14.85 nm para la película horneada a 400 °C.

El tamaño de cristal calculado para la película de SnS-ORT obtenida por depósito químico convencional (descrito en la presente sección) es más pequeño que el reportado para una película de SnS-ORT depositada por el método de autoclave (depósito químico asistido por presión).

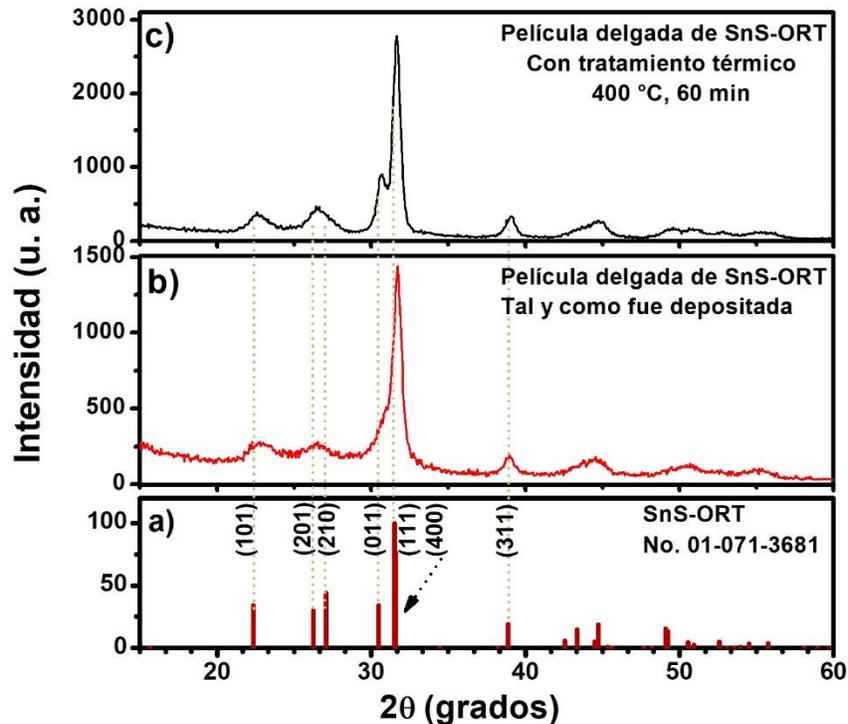


Figura 6.1 Patrón de XRD de a) SnS-ORT (No. 01-071-3681), b) Película delgada de SnS-ORT obtenida por depósito químico a 55 °C y c) película de SnS-ORT horneada a 400 °C.

### 6.2.3 Depósito de películas delgadas de CdS, ZnO, ZnMgO y ZnO:Al

Se depositaron las capas buffer/ventana sobre los sustratos con los depósitos de capas absorbedoras de SnS como se describe a continuación. Para las películas de CdS en las diferentes estructuras de configuración sustrato de las celdas solares de SnS se utilizó la misma técnica de depósito de baño químico a 80 °C durante diferentes duraciones de depósito, de acuerdo a lo descrito en la sección 5.2.2.

Por otro lado, las películas delgadas de óxidos de zinc para las celdas solares fueron elaboradas por el método de pulverización catódica por radio frecuencia (R. F. Sputtering), en donde se utilizan blancos de 7.8 cm (3 pulgadas) de diámetro de la marca Kurt Lesker. El equipo que se utilizó es de la marca Torr, modelo CRC622-2G3-RF-DC. Al inicio del proceso la cámara se evacuó hasta que llegó a un alto vacío ( $10^{-6}$  Torr) durante 2 h.

En el caso de ZnO, se utilizó un blanco de dicho material, en donde el depósito fue hecho a una presión de Argón de 6 mTorr y una potencia de 80 W durante 30 min. Por otro lado, para

el ZnMgO se utilizaron dos blancos, uno de ZnO y otro de Mg. La potencia utilizada para el ZnO fue de 150 W, mientras que para el Mg fue de 100 W, siendo la duración de depósito de 30 min. Finalmente, para el ZnO:Al las condiciones de depósito fueron de 2 mTorr a una potencia de 80 W durante 1 hora. Los espesores obtenidos para ZnO, ZnMgO y ZnO:Al fueron de 180 o 50 nm, 70 y 300 nm, respectivamente, utilizando las condiciones establecidas anteriormente.

#### 6.2.4 Contactos metálicos delanteros

En las celdas solares presentadas en esta investigación, se utilizó pintura de plata (marca Dupont PV428) para los electrodos. Con un área mínima, estos electrodos evitaron la perforación de las celdas solares durante las mediciones de voltaje-corriente.

#### 6.2.5 Caracterización de las celdas solares desarrolladas

Las características de corriente-voltaje de las celdas solares en configuración sustrato y superestrato bajo iluminación se midieron tanto bajo radiación solar como a través de un simulador solar, como se describió anteriormente en la sección 5.2.5.

Las diferentes estructuras de las celdas solares obtenidas por depósito secuencial de varios componentes mencionados anteriormente se encuentran resumidas a continuación además de ser esquematizadas en la sección 6.3 de este capítulo.

---

##### Serie (i)

- a) Acero Inoxidable/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag
- b) Acero Inoxidable/SnS-CUB/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag

---

##### Serie (ii)

- a) Vidrio/Ti/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag
- b) Vidrio/Ti/W/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag

---

##### Serie (iii)

Vidrio/Titanio/SnS-ORT/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag

---

##### Serie (iv)

vidrio/SnS-CUB (T.T. a 400 °C)/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag

---

### 6.3 Resultados

#### 6.3.1 Celdas solares con estructura

##### Acero Inoxidable/SnS-CUB/CdS/ZnO (o ZnMgO)/ZnO:Al/Ag (serie i)

La Figura 6.2 muestra el esquema de las dos diferentes estructuras de celdas solares depositadas sobre acero inoxidable, una con ZnO y la otra con ZnMgO como parte del componente ventana. El esquema de las celdas solares de la Figura 6.2 es muy similar a la desarrollada para celdas solares de CZTSSe o CIGS [131, 132]. El absorbedor en estos casos tiene un espesor de 1.2  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$ , respectivamente, mientras que en el CdS es de 50 nm. Dichas estructuras presentan valores de eficiencia de 8.06% usando CZTSSe y 12.1% con películas delgadas de CIGS. En este caso, los espesores utilizados en cada una de las películas fueron de 600 nm de SnS-CUB, 50, 35 y 18 nm para CdS y 180, 70 y 450 nm para ZnO, ZnMgO y ZnO:Al, respectivamente.

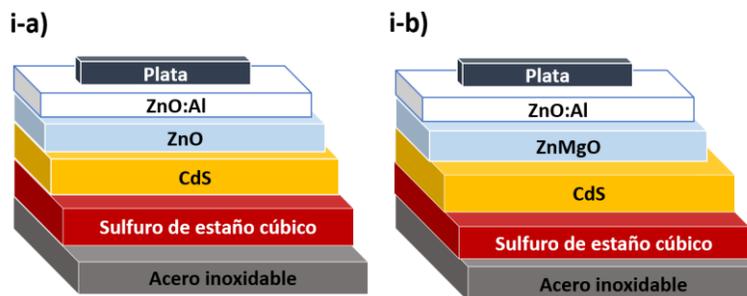


Figura 6.2 Esquema de las celdas solares de sulfuro de estaño en configuración sustrato con diferentes espesores de CdS, utilizando i-a) ZnO, y i-b) ZnMgO como capa ventana.

Los parámetros de las celdas solares con estructura Inox/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag (serie ia) se presentan en la Tabla 6.1, mientras que las curvas de I-V se encuentran en la Figura 6.3.

Tabla 6.1 Parámetros de la celda solar con estructura Inox/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag.

Espesor de CdS (nm)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF	$\eta$ (%)
50	0.351	2.05	0.42	0.30
35	0.399	2.08	0.49	0.40
18	0.323	2.55	0.40	0.32

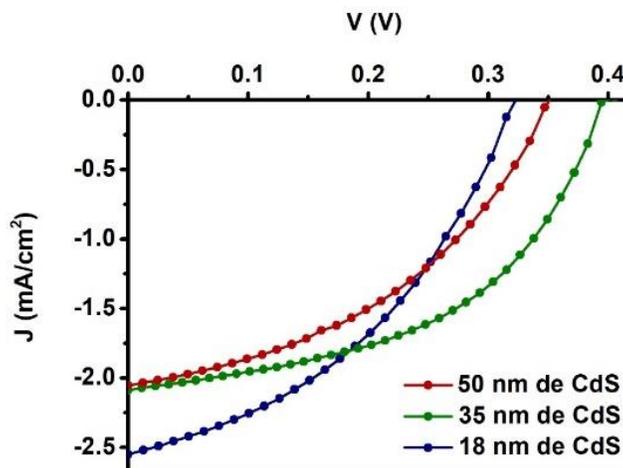


Figura 6.3 Curva J-V de una celda solar de configuración Inx/SnS-CUB (600 nm)/CdS/ZnO (180 nm)/ZnO:Al (450 nm)/Ag con cambio en el espesor de la película de CdS.

En cuanto a las celdas solares con estructura Inx/SnS-CUB/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag, en donde se evita la presencia de ZnO, los resultados presentados en la Tabla 6.2, así como en la Figura 6.4 muestran claramente que las celdas desarrolladas tienen un valor de  $V_{oc}$  ligeramente mayor a la serie ia), con lo que la alineación de bandas entre los materiales resulta favorable. Así mismo, se observa un aumento en el valor de  $J_{sc}$  en las celdas en solares en donde el CdS se encuentra incluido en la serie. Además, el FF en esta serie tiene un ligero aumento, con lo cual la eficiencia de la celda Inx/SnS-CUB/CdS (50 nm)/ZnMgO/ZnO:Al/Ag es la más alta de toda la serie i).

Los resultados también muestran que, en ausencia de CdS, tanto el  $V_{oc}$  como el valor de  $J_{sc}$  disminuyen considerablemente. A diferencia de otros reportes en donde el ZnMgO sustituye al CdS, en este caso, el omitir al CdS resulta en bajos valores de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$ .

Tabla 6.2 Parámetros de la celda solar con estructura Inx/SnS-CUB/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag.

Espesor de CdS (nm)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
50	0.483	3.30	0.50	0.80
30	0.456	3.67	0.45	0.75
Sin CdS	0.238	0.02	0.24	--

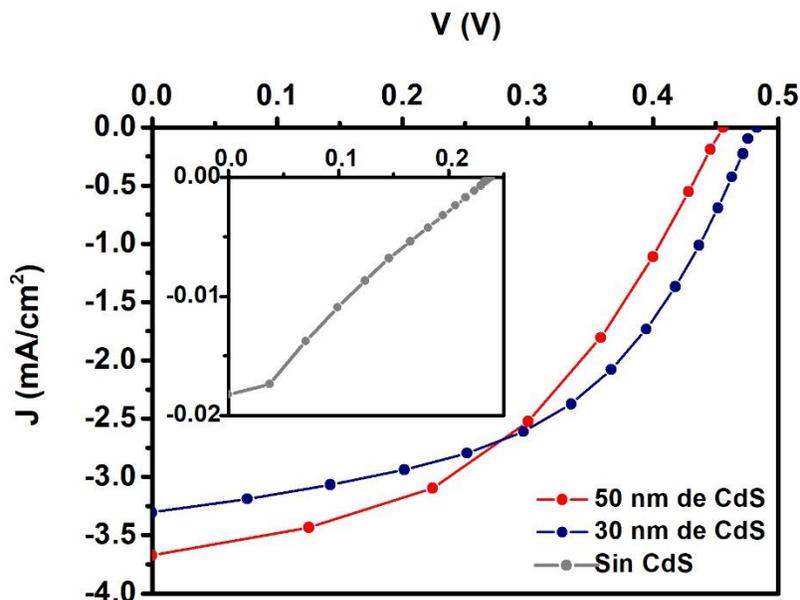


Figura 6.4 Curva de J-V de una celda solar de configuración Inox/SnS-CUB (600 nm)/CdS/ZnMgO (70 nm)/ZnO:Al (450 nm)/Ag con cambio en el espesor de la película de CdS.

Existen reportes previos al presente estudio relacionados con el desarrollo de celdas solares incorporando el material de ZnMgO en celdas de SnS-ORT, sin embargo, no se tiene reportes de celdas solares utilizando este material en conjunto con el sulfuro de cadmio. Reddy et al. han desarrollado celdas solares de sulfuro de estaño en configuración sustrato utilizando como capa ventana el material de ZnMgO, obteniendo valores de  $V_{oc}$  de hasta 0.575 V y  $J_{sc}$  de 9.96 mA/cm<sup>2</sup> [59]. Ikuno et al. también han incorporado ZnMgO como capa ventana en celdas solares de SnS en configuración superestrato, alcanzando una eficiencia de 2.1% [103].

Con el propósito de confirmar la estabilidad de la estructura cristalina cúbica de las películas de SnS-CUB, así como de las películas delgadas de los otros materiales, se analizó el patrón de la difracción de rayos-x de la celda solar con estructura Inox/SnS-CUB/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag (Figura 6.5). En esta imagen se muestra una comparación en la estructura cristalina del material SnS-CUB en la celda solar con respecto a la película tal y como fue depositada.

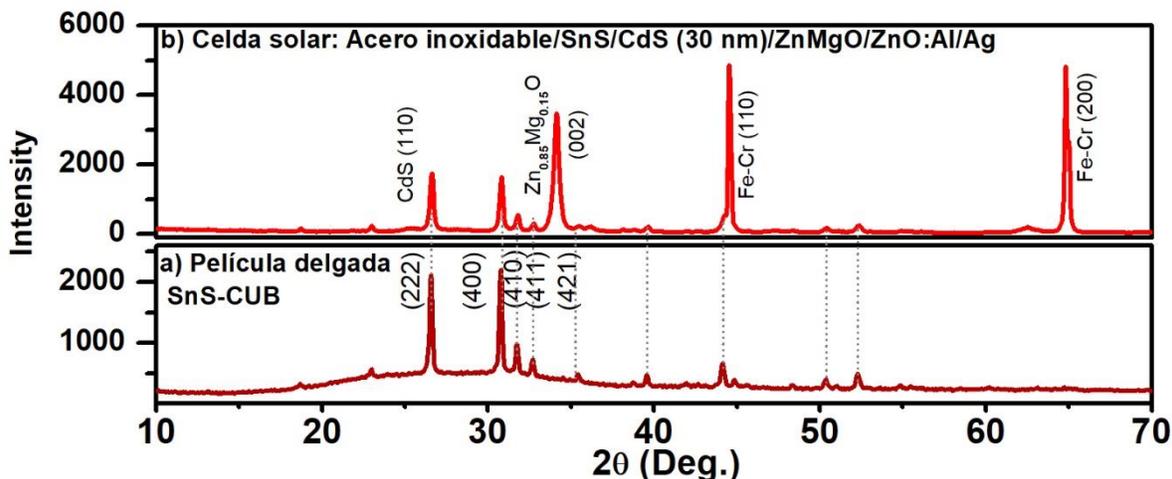


Figura 6.5 a) Patrón de difracción de rayos-x de una película de SnS-CUB de 600 nm tal y como fue depositada, b) patrón de difracción de rayos-x de una celda solar utilizando SnS-CUB, con estructura Inox/SnS-CUB/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag.

El patrón de XRD (Figura 6.5) de la película de sulfuro de estaño cúbico corresponde con la estructura cristalina presentada en la sección 2.4. Por otro lado, el patrón de difracción de rayos-x obtenido de la celda solar Inox/SnS-CUB/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag muestra que el material de SnS-CUB depositado sobre un sustrato de acero inoxidable conserva su estructura cristalina. Los picos con mayor intensidad corresponden al sustrato utilizado, mientras que el pico localizado en  $2\theta = 34.14^\circ$  se asemeja al valor de  $2\theta$  asignado al pico correspondiente al plano (002) de la fase  $Zn_{0.85}Mg_{0.15}O$ , pese a que el análisis de EDS indica una relación atómica entre el Zn y el Mg de 1 a 0.091.

De los resultados anteriores cabe resaltar que la celda con menor  $J_{sc}$  fue aquella con estructura Inox/SnS-CUB/ZnMgO/ZnO:Al/Ag, en donde la ausencia de CdS genera una unión entre el SnS y el ZnMgO, la cual ha sido propuesta por algunos grupos de investigación [69].

### 6.3.2 Celdas solares sobre sustratos de titanio con estrura

#### Vidrio/Ti (o Ti/W)/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag (serie ii)

La Figura 6.5 presenta un esquema de las celdas solares desarrolladas con estructura similar a la serie i) sobre sustratos de vidrio con películas de titanio y titanio/tungsteno. Para estas celdas solares los espesores de las películas fueron de 300 nm para el titanio, 100 nm de

tungsteno, 600 nm para la película de SnS-CUB, 50 nm para el CdS, 50 nm para el ZnO y 300 nm para el ZnO:Al.

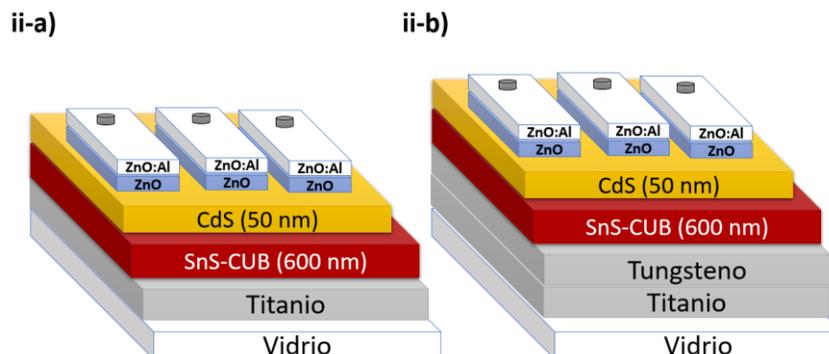


Figura 6.6 Esquema de las celdas solares de sulfuro de estaño en configuración sustrato utilizando titanio depositado sobre vidrio Corning como contacto trasero.

Los parámetros de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$  para la celda solar 6.6 ii-a) se muestran en la Figura 6.7. Si bien el titanio ha sido propuesto como alternativa para ser usado como contacto en celdas solares de SnS, como se mencionó anteriormente, son muy pocos los reportes sobre celdas solares utilizando este material como contacto trasero. El  $V_{oc}$  observado en esta celda solar es de 0.426 V, el  $J_{sc}$  de 2.49 mA/cm<sup>2</sup> y FF de 0.34, dando una eficiencia de 0.36%. Al comparar esta celda con aquella de estructura similar utilizando acero inoxidable (función de trabajo de 4.5 eV [133]) se observa por qué el titanio ha sido sugerido como contacto trasero en celdas solares en configuración sustrato. Así mismo, el valor de  $J_{sc}$  utilizando titanio en lugar de acero presenta un ligero aumento, de 2.05 a 2.49 mA/cm<sup>2</sup>.

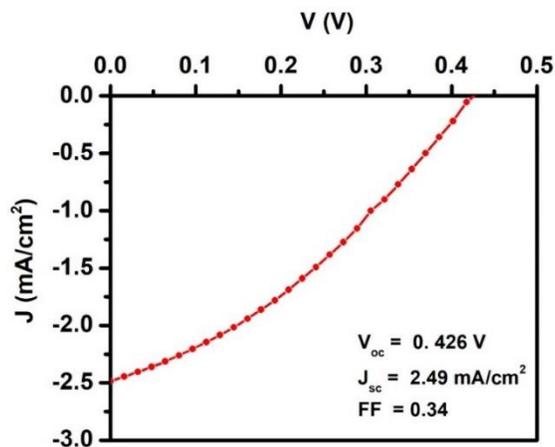


Figura 6.7 Curva de J-V una celda solar con configuración Vidrio/Titanio (300 nm)/SnS-CUB (600 nm)/CdS (50 nm)/ZnO (50 nm)/ZnO:Al (300 nm)/Ag.

Una limitación en el uso de películas de titanio sobre sustratos de vidrios Corning es la oxidación de este metal. Con la finalidad de disminuir este efecto y considerando que el tungsteno también ha sido propuesto como contacto trasero, se realizó el depósito de una película delgada de tungsteno de 100 nm de espesor inmediatamente después del depósito de la película de titanio, generando una celda solar con estructura Vidrio/Titanio/Tungsteno/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag (Figura 6.6 ii-b). Cabe resaltar que, bajo las condiciones de depósito utilizadas, no fue posible desarrollar una celda usando únicamente tungsteno como contacto de metal, debido a la poca adherencia de este en el sustrato de vidrio Corning tras el depósito químico.

La celda solar Vidrio/Titanio/Tungsteno/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag resultó con parámetros de  $V_{oc}$  de 0.477 V y un valor de  $J_{sc}$  de 2.99 mA/cm<sup>2</sup>, aumentando no solo en el valor de  $V_{oc}$  sino también en el valor de  $J_{sc}$ . El aumento en el  $V_{oc}$  puede ser debido a una mejor alineación de bandas entre SnS-CUB/W más que con SnS-CUB/Ti. Por otro lado, el aumento en la densidad de corriente de circuito abierto es atribuido principalmente a la disminución en la resistencia del contacto trasero para el contacto Ti/W en comparación con el contacto únicamente de titanio.

### 6.3.3 Celdas solares utilizando SnS-CUB y SnS-ORT con estructura

#### Vidrio/Titanio/SnS-ORT/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag (serie iii)

Una de las limitantes que ha mostrado el desarrollo de celdas solares de sulfuro de estaño con estructura cúbica es el presentar una baja densidad de corriente respecto a celdas solares de sulfuro de estaño con estructura ortorrómbica. Mientras que para el SnS-CUB se han reportado valores de  $J_{sc}$  de  $6 \text{ mA/cm}^2$ , en el caso de celdas solares de SnS-ORT se tiene evidencia de valores de  $J_{sc}$  de hasta  $24.9 \text{ mA/cm}^2$ . Como se mencionó en el capítulo 5, la razón se basa en el hecho de que la máxima densidad de corriente fotogenerada se encuentra relacionada con la brecha de energía. Mientras que para el SnS-ORT el valor máximo calculado de  $J_L$ , considerando una brecha de energía de  $1.1 \text{ eV}$  es cerca de  $43.9 \text{ mA/cm}^2$  [21], en el caso de una película delgada de SnS-CUB depositada a través de la metodología descrita en 2.4, la máxima densidad de corriente fotogenerada, considerando una brecha de energía de  $1.76 \text{ eV}$ , es de  $20.9 \text{ mA/cm}^2$ .

Siendo la brecha de energía una de las diferencias más significativas entre SnS-CUB y el SnS-ORT, se optó por llevar a cabo una celda solar en configuración sustrato con ambas fases de SnS con la finalidad de ampliar el rango de energía en el material absorbedor y así aumentar el valor de  $J_{sc}$  en la celda solar.

En este estudio, se desarrollaron dos celdas solares con estructura vidrio/titanio/SnS-ORT/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag utilizando dos métodos para el depósito de SnS con estructura ortorrómbica. En el primer caso, serie iii-a), el SnS-ORT fue obtenido a través del depósito químico de acuerdo a la metodología descrita en la sección 6.2.2. Debido a que bajo estas condiciones la película presenta baja cristalinidad, un tratamiento térmico es necesario. Por otro lado, en el caso de la celda iii-b) el método de depósito de la película de SnS-ORT se llevó a cabo en un equipo de autoclave [124]. Los resultados de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  para ambas celdas se presentan en la Tabla 6.3 y en la Figura 6.8.

Tabla 6.3 Parámetros de la celda solar con estructura Vidrio/Titanio/SnS-ORT/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag a partir de dos métodos de depósito de SnS-ORT.

Método de depósito de SnS-ORT	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
Baño químico + tratamiento térmico a 400 °C	239	2.74	0.42	0.27
Autoclave (2 atm)	194	2.02	0.43	0.17

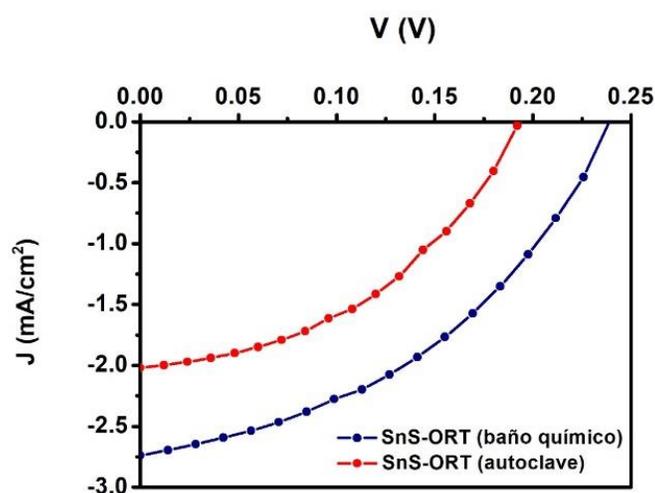


Figura 6.8 Curva de J-V de una celda solar con configuración Vidrio/Titanio (300 nm)/SnS-ORT (350 nm)/SnS-CUB (600 nm)/CdS (50 nm)/ZnO (50 nm)/ZnO:Al (300 nm)/Ag.

Los resultados muestran que las celdas con SnS-ORT/SnS-CUB presentan valores de  $V_{oc}$  menores que la celda que contiene únicamente SnS-CUB. Si bien este valor se encuentra relacionado con la brecha de energía de 1.3 eV del sulfuro de estaño ortorrómbico, el voltaje es muy bajo comparado con otras celdas reportadas de SnS-CUB. Aunque el depósito de SnS-ORT por autoclave resulta en películas delgadas con mayor cristalinidad que en el caso del depósito químico convencional, los resultados muestran que la celda solar utilizando una película de SnS-ORT obtenida por depósito químico y horneada a 400 °C presenta valores más altos de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  que la celda solar utilizando SnS-ORT por autoclave. Por lo tanto, se espera que un tratamiento térmico a 400 °C para la celda con SnS-ORT por autoclave mejore los parámetros de la celda solar.

Con la finalidad de corroborar el crecimiento de SnS-CUB sobre la película de SnS-ORT en la celda solar, la cual fue depositada sobre una película con estructura ortorrómbica, se obtuvo el patrón de difracción de rayos-x de las dos estructuras de Vidrio/Titanio/SnS-ORT/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag, el cual se presenta en la Figura 6.9. Los resultados obtenidos en el XRD de las celdas solares muestran la presencia de picos correspondientes tanto a la fase cúbica como ortorrómbica, indicando que, a través de la metodología descrita en la sección 2.2 es posible obtener una película de SnS que conserve su estructura cristalina cúbica, aun cuando es depositada sobre una película delgada de SnS-ORT.

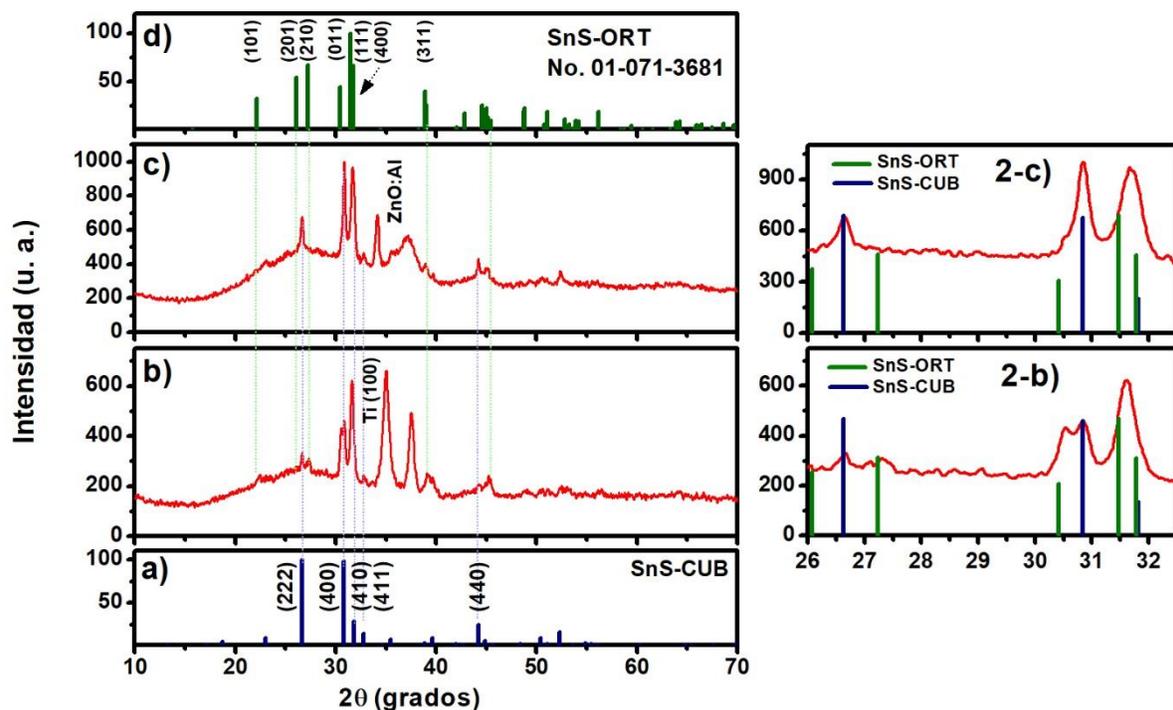


Figura 6.9 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26]. Celda solar de SnS-ORT/SnS-CUB utilizando SnS-ORT depositado por el método de b) baño químico y c) autoclave, d) patrón de difracción de rayos-x de SnS-ORT. Las gráficas anexadas 2-b) y 2-c) corresponden a una ampliación de las figuras b) y c) en la escala de  $2\theta = 26$  a  $35.5^\circ$ .

### 6.3.4 Celdas solares de SnS con tratamientos térmicos, de estructura vidrio/SnS-CUB (T.T. a 400 °C)/CdS/ZnO/ZnO:Al (serie iv)

Los tratamientos térmicos son una técnica muy utilizada en desarrollo de celdas solares, debido a que bajo las condiciones adecuadas el tamaño de cristal del material absorbedor incrementa y, por lo tanto, los parámetros de movilidad ( $\mu$ ), tiempo de vida ( $\tau$ ) y densidad de corriente de corto circuito también muestran un aumento en sus correspondientes valores [60, 93].

Considerando lo anterior, se optó por llevar a cabo una serie de tratamientos térmicos a una temperatura de 400 °C, en atmósfera de argón, durante 2 horas para 3 estructuras de Vidrio/Ti/SnS-CUB y una más de Vidrio/Ti/SnS-ORT (depositado por el método de baño químico descrito en la sección 6.2.2). Las condiciones utilizadas de las 4 celdas se encuentran en el esquema de la Figura 6.10.

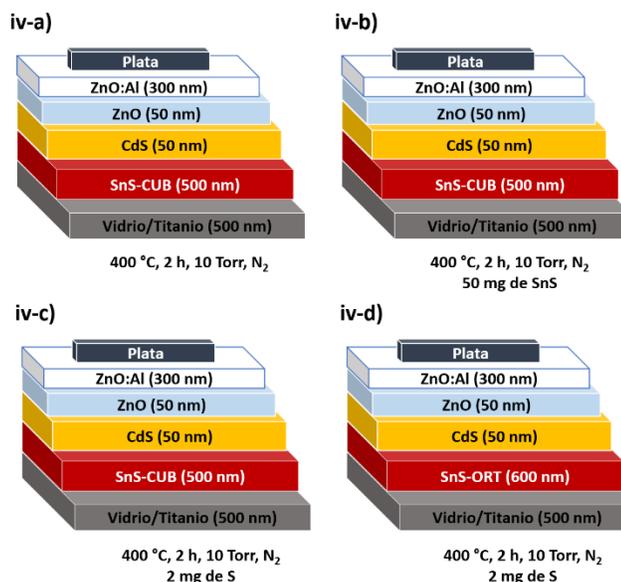


Figura 6.10 Esquema de las celdas solares de sulfuro de estaño en configuración sustrato utilizando titanio depositado sobre vidrios Corning como contacto trasero: Variaciones en los tratamientos térmicos sobre la estructura Vidrio/Ti/SnS.

Los resultados de las mediciones de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF y eficiencia de las celdas solares de sulfuro de estaño mostradas en el esquema 6.8 y su comparativa con una celda solar sin tratamiento térmico son presentados en la Tabla 6.4.

Tabla 6.4 Parámetros de la celda solar con estructura Vidrio/Titanio/SnS/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag bajo diferentes condiciones de tratamiento térmico del SnS

Celda solar	Sulfuro de estaño	Fuente de azufre	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$ (%)
iv-a	Cúbico	Sin fuente de azufre	0.218	10.0	0.26	0.57
iv-b	Cúbico	50 mg de SnS	0.256	10.71	0.25	0.68
iv-c	Cúbico	2 mg de S	0.238	12.17	0.26	0.75
iv-d	Ortorrómico	2 mg de S	0.204	6.97	0.33	0.47
ii-a	Cúbico	Sin Tratamiento térmico	0.426	2.49	0.34	0.36

De manera general, la serie en la cual se implementó un tratamiento térmico posterior al depósito químico de SnS muestra un incremento sustancial en los valores de  $J_{sc}$ . Cabe mencionar que uno de los contactos correspondientes a la celda solar con estructura Vidrio/SnS CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag, horneada en presencia de 2 mg de azufre, alcanzó una densidad de corriente de corto circuito de 18 mA/cm<sup>2</sup>. Valores de  $J_{sc}$  de 18.7 mA/cm<sup>2</sup> han sido reportados solo para algunas celdas de SnS con tamaños de cristal de 0.9  $\mu\text{m}$  [115]. La celda con 18 mA/cm<sup>2</sup>, un voltaje de 0.248 V y un FF de 0.26 presenta una eficiencia de 1.16%.

Debido a la disminución en el  $V_{oc}$  y el drástico aumento en  $J_{sc}$  observado en la celda solar y considerando las condiciones de horneado, es posible que el tratamiento térmico de lugar a un cambio de fase en el sulfuro de estaño. Por esta razón, se obtuvo el patrón de difracción de rayos-x de la celda solar con estructura Vidrio/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag, horneada a 400 °C durante 2 horas en presencia de 2 mg de polvo de azufre comercialmente disponible (Figura 6.11).

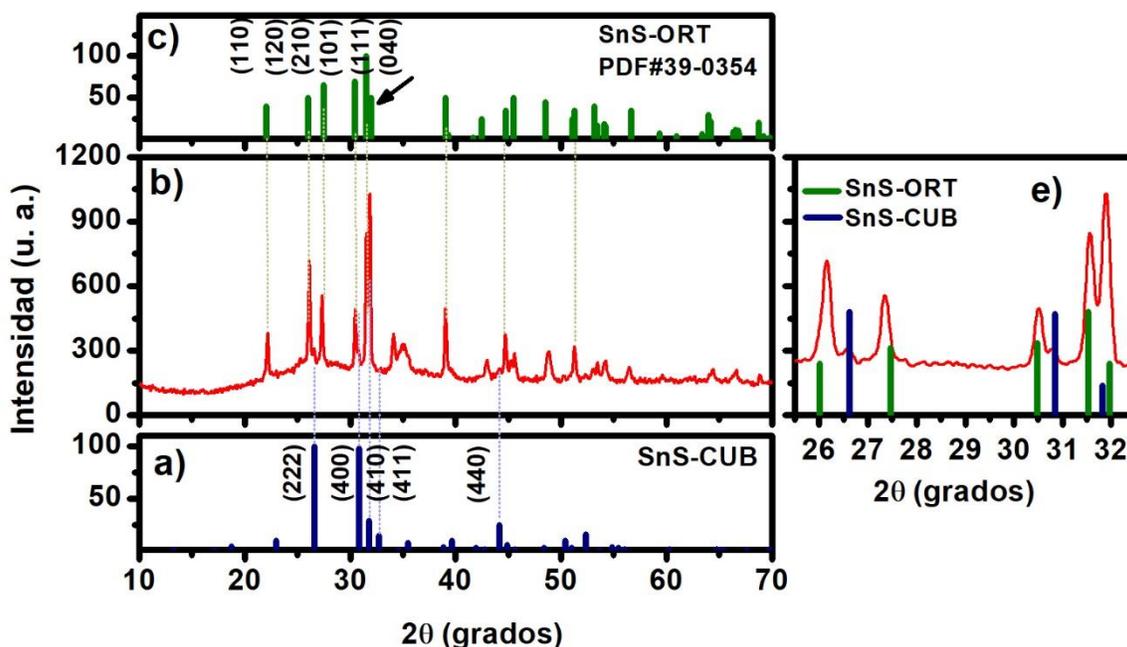


Figura 6.11 a) Patrón de XRD de SnS-CUB para una celda cúbica con  $a = 11.587 \text{ \AA}$  propuesta en [26]. b) celda solar con estructura Vidrio/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag con tratamiento térmico a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 2 horas, c) patrón de difracción de rayos-x de SnS-ORT. La Figura 6.11 e) corresponde a una ampliación del patrón de difracción de rayos-x en la escala entre  $2\theta = 25.5^\circ$  a  $32.5^\circ$ .

Aunque el depósito químico de películas delgadas de SnS se llevó a cabo de acuerdo con la metodología descrita en 2.2, la cual ha mostrado tener una estructura cristalina cúbica aun cuando el depósito se realiza sobre sustratos de Vidrio/titanio, la difracción de rayos-x de la celda solar indica la presencia de picos correspondientes a la fase de SnS-ORT. Pese a que también son observados los picos que corresponden a los planos (222) y (400) de la fase de SnS-CUB, la intensidad de estos es mucho menor que los picos correspondientes al SnS-ORT, indicando que bajo las condiciones de horneado utilizadas para la estructura Vidrio/Titanio/SnS-CUB, el tratamiento térmico induce un cambio de fase cristalina en el SnS-CUB.

## 6.4 Conclusiones

En este trabajo se desarrollaron celdas solares de SnS-CUB. El método de depósito de SnS-CUB en todas las celdas fue el método de baño químico, así como en las películas de sulfuro de cadmio.

Las celdas solares en estructura tipo sustrato mostraron la necesidad de usar sulfuro de cadmio, aun cuando fue incorporado el material ZnMgO. En la estructura Acero Inoxidable/SnS/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag se observó un aumento en el valor de  $V_{oc}$ . Además, el evitar el uso de ZnO en la celda solar con estructura Inox/SnS-CUB/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag permitió aumentar la densidad de corriente de corto circuito y alcanzar una eficiencia de 0.8% en dicha celda solar.

La celda solar de SnS, con estructura Vidrio/Titanio/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag mostró un valor de  $V_{oc}$  de 0.426 V y una densidad de corriente de 2.49 mA/cm<sup>2</sup> dando lugar a eficiencia de 0.36%. Los parámetros de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  aumentaron hasta 0.477 V y 2.99 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente, cuando sobre el titanio fue colocada una película de tungsteno.

Si bien la incorporación de SnS-ORT en la celda solar, Vidrio/Titanio/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag no mostró un aumento en la eficiencia solar de la celda, el tratamiento térmico de SnS en esta estructura incrementó la densidad de corriente hasta 12 mA/cm<sup>2</sup> y en uno de los casos hasta 18 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 0.248 V y un factor de forma de 0.26, presentando una eficiencia de 1.16%.

Los resultados presentados en este capítulo muestran innovación en el desarrollo de celdas solares de sulfuro de estaño, pese que son necesarios mayores esfuerzos y una mayor investigación en películas delgadas que funcionen como capa buffer. Además, los resultados forman parte de un precedente para el desarrollo de celdas solares de SnS con mayores valores en la eficiencia.



## **Conclusiones Generales**

---

Los resultados presentados en esta tesis muestran que un cambio en la temperatura de depósito de 17°C por tres horas y el subsecuente cambio a 8°C durante 21 horas permite un aumento en el espesor de 150 nm hasta 200-220 nm por depósito. Lo anterior permite reducir la duración del proceso y el gasto de reactivos en el desarrollo de una celda solar. Además, la película de SnS-CUB conserva su estructura cristalina aun cuando se lleva a cabo el depósito de este material sobre materiales diferentes, incluyendo películas de CdS y titanio. A diferencia del depósito de películas delgadas de SnS-ORT, el sulfuro de estaño permanece cúbico a temperaturas de depósito mayores a 30 °C.

El tratamiento térmico de las películas delgadas de SnS en atmosfera de nitrógeno confirma la estabilidad de este material hasta 500 °C, bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Las propiedades de las películas horneadas difieren ligeramente de aquellas sin ningún tratamiento térmico, con un ligero aumento en el tamaño de cristal y un decremento en la conductividad y brecha de energía. Llevando a cabo algunas variaciones durante el proceso de horneado se logró observar, a través de la difracción de rayos-x, lo que parece ser un cambio de transición de la estructura cúbica a ortorrómbica, aunado a un cambio evidente en el valor de conductividad eléctrica y brecha de energía.

El tratamiento térmico de las películas de SnS-CUB en atmosfera de argón también muestra cierta estabilidad de la estructura cristalina de las mismas, pese a que picos correspondientes a la fase de SnS<sub>2</sub> son observados. La aparición de esta fase puede ser evitada incrementando la duración de horneado de las películas delgadas. Por otro lado, el uso de H<sub>2</sub>S durante el tratamiento térmico sugiere que un cambio en la estructura cristalina de cúbica a ortorrómbica se lleva a cabo entre 300 °C y 400 °C.

El desarrollo de las celdas en configuración superestrato corrobora la importancia de incrementar el espesor del absorbedor en la celda solar. Sin embargo, se observa que el mejorar las propiedades del material, tales como incrementar el tamaño de grano y la disminución en las fronteras de grano es fundamental para aumentar la densidad de corriente de corto circuito en cada una de las celdas. Pese a que la incorporación de ZnS en las celdas solares no fue favorable, el análisis de bandas indica una inadecuada alineación entre el CdS

y el SnS, por lo que el mejoramiento de películas de ZnS para incluirse en la celda solar o bien, el uso de otros materiales tales como ZnMgO, con adecuadas propiedades favorecerá los parámetros de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF y  $\eta$  este tipo de celdas en configuración superestrato.

De las celdas solares presentadas en este trabajo de investigación, la celda solar con mejor eficiencia fue aquella en la que se incorporó una película de SnS-ORT. La celda solar de estructura TEC 15/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT presentó una eficiencia de 1.38% y un  $V_{oc}$  de 0.488 V.

En cuanto a las celdas solares en configuración sustrato, se observa que pese a que el ZnMgO mejora las propiedades de la celda solar con estructura Acero inoxidable/SnS-CUB/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag, en comparación con aquella en ausencia de este material, es necesaria la presencia de CdS para que los valores de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  no decaigan.

En este trabajo también fueron desarrolladas celdas solares sobre sustratos de vidrio recubiertos con una película delgada de titanio, así como titanio/tungsteno. Los valores de  $V_{oc}$  en ambas celdas solares con estructura Vidrio/Titanio (o Titanio/Tungsteno)/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag son comparables con los reportados en celdas solares utilizando acero inoxidable, además de ser más altos que la mayoría de los valores reportados en la literatura.

La incorporación de SnS-ORT en las celdas solares de configuración sustrato no pareció mejorar los parámetros de las celdas solares de SnS-CUB, sin embargo, un aumento en el FF es observado cuando ambas fases están presentes en la celda solar. Además, la difracción de rayos-x de la celda solar antes mencionada indica que aun cuando es depositada sobre una estructura cristalina ortorrómbica, el SnS-CUB conserva su estructura.

Finalmente, el tratamiento térmico de la celda solar de SnS-CUB en presencia tanto de polvo de azufre como de polvo de SnS genera un aumento en la densidad de corriente hasta 12 mA/cm<sup>2</sup>, y en uno de los casos hasta 18 mA/cm<sup>2</sup>.

De acuerdo con todo lo anterior, se concluye que los resultados presentados en esta tesis de investigación son innovadores y demuestran la factibilidad de usar sulfuro de estaño como material absorbedor en celdas solares. Además, se observa un aumento en el desempeño

fotovoltaico de la celda solar de SnS en estructura tipo superestrato, respecto a lo reportado anteriormente por nuestro grupo de investigación.

Si bien aún falta un largo camino por recorrer en cuanto a la investigación de celdas solares de SnS, lo presentado en este trabajo de investigación es un paso más en el desarrollo de celdas solares de sulfuro de estaño y puede servir como base para futuras investigaciones en relación a este tema.



## Sugerencias para trabajo futuro

---

El desarrollo de celdas solares de SnS-CUB con eficiencias mayores a 1.38 % aún se encuentra en proceso, por lo cual es importante desarrollar estrategias que permitan identificar e incrementar los valores en los parámetros de la celda solar de SnS-CUB.

Algunos de los puntos a considerar para lograr un aumento en los parámetros de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF y por lo tanto  $\eta$ , se describen a continuación:

- La presente tesis muestra un tamaño de cristal de 42 nm para las películas de SnS-CUB sin tratamiento térmico y aumenta hasta 54 nm después de un tratamiento térmico. Aunque este valor es ligeramente mayor al reportado anteriormente dentro del grupo de trabajo, es importante buscar alternativas a través de modificaciones en el baño químico o variaciones en el tratamiento térmico para alcanzar valores semejantes al observado para las aglomeraciones de cristales observados por la técnica de SEM.
- Los resultados presentados indican que las películas delgadas de SnS-ORT obtenidas por depósito químico asistido por presión tiene una mayor cristalinidad que aquellas depositadas por el método convencional de depósito químico. Por lo tanto, se sugiere estudiar el efecto en la cristalinidad de películas delgadas de SnS-CUB obtenidas por depósito químico asistido por presión.
- Los resultados obtenidos de los tratamientos térmicos corroboraron la estabilidad de SnS-CUB bajo ciertas condiciones de temperatura, presión y duración del horneado. Estas condiciones podrían ser de utilidad para llevar a cabo tratamientos térmicos que además de mostrar un aumento en el tamaño de cristal, eviten una disminución en la conductividad eléctrica del material.
- En relación con lo mencionado en el punto anterior, y considerando que para películas delgadas de SnS-ORT el dopaje de estas, en algunos casos, ha mostrado un aumento en la conductividad eléctrica y la concentración de portadores de carga. Llevar a cabo estudios análogos en películas delgadas de SnS-CUB podría beneficiar las propiedades eléctricas de dicho material.

- Diferentes cualidades para el SnS-CUB han sido observadas. Sin embargo, es importante llevar a cabo mayores estudios para encontrar una capa ventana adecuada para heterouniones en celdas solares de SnS-CUB. Aunque el ZnMgO y el Zn(O,S) son buenos candidatos es necesario trabajar en las condiciones de depósito de estos materiales para obtener funciones de trabajo que favorezcan la unión con el SnS-CUB.
- Aumentar la conductividad de las películas de Ti y Ti/W a través de variaciones en las condiciones de depósito, con la finalidad de mejorar los parámetros de las celdas solares de SnS-CUB en configuración sustrato. Con base a los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, utilizar estos materiales como contactos delanteros en celdas solares en configuración sustrato.
- Llevar a cabo variaciones en el espesor de las películas de SnS-CUB y SnS-ORT tanto en celdas en configuración sustrato como en configuración superestrato.

## Referencias

---

- [1] A. Goetzberger, C. Hebling, H.-W. Schock, Photovoltaic materials, history, status and outlook, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 40 (2003) 1–46.
- [2] L.M. Fraas, Low-cost solar electric power, *Low-Cost Sol. Electr. Power*. 9783319075 (2014) 1–181.
- [3] Annual report 2017- REN21: Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. [Accesado el día 1 de marzo de 2019] [http://www.ren21.net/gsr-2018/chapters/chapter\\_01/chapter\\_01/](http://www.ren21.net/gsr-2018/chapters/chapter_01/chapter_01/)
- [3] “Agency International Energy”- Statistics, Line Data Base [Accesado el día 1 de marzo de 2019]. <https://www.iea.org/statistics/?country=WORLD&year=2015&category=Key%20indicators&indicator=ShareRenewGen&mode=chart&dataTable=RENEWABLES>
- [5] M. Dhankhar, O. Pal Singh, V.N. Singh, Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 40 (2014) 214–223.
- [6] PVEducation.org [on line] /Solar cell structure/ PVEducation. org, [Accesado el día 20 de Octubre de 2018] <https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-structure>.
- [7] A.M. Bagher, M. Mahmoud, A. Vahid, M. Mohsen, Types of Solar Cells and Application, 3 (2015) 94–113.
- [8] M.A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, A.W.H. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (version 50), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 25 (2017) 668–676.
- [9] S. Siebentritt, S. Schorr, Kesterites—a challenging material for solar cells, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 20 (2012) 512–519.
- [10] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1–5.

- [11] S. Siebentritt, Why are kesterite solar cells not 20% efficient?, *Thin Solid Films*. 535 (2013) 1–4.
- [12] M. Nakashima, J. Fujimoto, T. Yamaguchi, M. Izaki,  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  thin-film solar cells fabricated by sulfurization from NaF/Cu/Sn stacked precursor, *Appl. Phys. Express*. 8 (2015) 42303.
- [13] F. De Bray Sánchez, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Optimum chemical composition of antimony sulfide selenide for thin film solar cells, *Appl. Surf. Sci.* 454 (2018) 305–312.
- [14] R. Tang, X. Wang, C. Jiang, S. Li, G. Jiang, S. Yang, C. Zhu, T. Chen, A vacuum assisted solution processing for highly efficient  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells, *J. Mater. Chem. A*. (2018) 16322–16327.
- [15] D. Saikia, P. Phukan, Fabrication and evaluation of CdS/PbS thin film solar cell by chemical bath deposition technique, *Thin Solid Films*. 562 (2014) 239–243.
- [16] M. Tadatsugu, N. Yuki, M. Toshihiro, Efficiency enhancement using a  $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{-O}$  thin film as an n-type window layer in  $\text{Cu}_2\text{O}$ -based heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Express*. 9 (2016) 52301.
- [17] K. Hartman, J.L. Johnson, M.I. Bertoni, D. Recht, M.J. Aziz, M.A. Scarpulla, T. Buonassisi, SnS thin- films by RF sputtering at room temperature, *Thin Solid Films*. 519 (2011) 7421–7424.
- [18] A.R. Garcia-Angelmo, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Evolution of crystalline structure in SnS thin films prepared by chemical deposition, *Solid State Sci.* 30 (2014) 26–35.
- [19] M. Patel, A. Ray, Junction and Back Contact Properties of Spray-Deposited  $\text{M/SnS/In}_2\text{S}_3/\text{SnO}_2:\text{F}$  /Glass (M = Cu, Graphite) Devices: Considerations to Improve Photovoltaic Performance, (2014). [20] M. Parenteau, C. Carlone, Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors, *Phys. Rev. B*. 41 (1990) 5227–5234.
- [21] A.R. Garcia-Angelmo, R. Romano-Trujillo, J. Campos-Álvarez, O. Gomez-Daza, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 212 (2015) 2332–2340.

- [22] V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R.E. Brandt, J.R. Poindexter, Y.S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H.H. Park, R.G. Gordon, T. Buonassisi, 3.88% Efficient Tin Sulfide Solar Cells Using Congruent Thermal Evaporation, *Adv. Mater.* 26 (2014) 7488–7492.
- [23] V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, SnS absorber thin films by co-evaporation: Optimization of the growth rate and influence of the annealing, *Thin Solid Films.* 582 (2015) 249–252.
- [24] M. Gurubhaskar, N. Thota, M. Raghavender, G. Hema Chandra, P. Prathap, Y.P. Venkata Subbaiah, Influence of sulfurization time on two step grown SnS thin films, *Vacuum.* 155 (2018) 318–324.
- [25] O. V. Bilousov, Y. Ren, T. Törndahl, O. Donzel-Gargand, T. Ericson, C. Platzer-Björkman, M. Edoff, C. Hägglund, Atomic Layer Deposition of Cubic and Orthorhombic Phase Tin Monosulfide, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2969–2978.
- [26] P.K. Nair, A.R. Garcia-Angelmo, M.T.S. Nair, Cubic and orthorhombic SnS thin-film absorbers for tin sulfide solar cells, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 213 (2016) 170–177.
- [27] H.W. Do, Y.H. Kwon, H.K. Cho, Single phase tin sulfide films prepared by one-bath electrodeposition, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 8609–8615.
- [28] G.G. Ninan, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, Spray pyrolysed SnS thin films in n and p type: Optimization of deposition process and characterization of samples, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* (2016).
- [29] Y. Kawano, J. Chantana, T. Minemoto, Impact of growth temperature on the properties of SnS film prepared by thermal evaporation and its photovoltaic performance, *Curr. Appl. Phys.* 15 (2015) 897–901.
- [30] D. Lim, J. Heo, Facile strategy for the formation of tin monosulfide thin films by rapid thermal annealing, *Mater. Lett.* 205 (2017) 102–105.

- [31] M. Cao, C. Wu, K. Yao, J. Jing, J. Huang, M. Cao, J. Zhang, J. Lai, O. Ali, L. Wang, Y. Shen, Chemical bath deposition of single crystal SnS nanobelts on glass substrates, *Mater. Res. Bull.* 104 (2018) 244–249.
- [32] P. Sinsermsuksakul, J. Heo, W. Noh, A.S. Hock, R.G. Gordon, Atomic layer deposition of tin monosulfide thin films, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1116–1125.
- [33] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, K. Ramesh, H.R. Sumana, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, K.T. Ramakrishna Reddy, The effect of substrate surface on the physical properties of SnS films, *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) 1495–1501.
- [34] S. Mikami, T. Yokoi, H. Sumi, S. Aihara, I. Khatri, M. Sugiyama, I. Tin, E. Sn, Effect of sulfur vapor pressure on SnS thin films grown by sulfurization, 1600160 (2017).
- [35] H. Kafashan, F. Jamali-Sheini, R. Ebrahimi-Kahrizangi, R. Yousefi, Influence of growth conditions on the electrochemical synthesis of SnS thin films and their optical properties, *Int. J. Min. Met. Mater.* 23 (2016) 1-9.
- [36] S.H. Chaki, M.D. Chaudhary, M.P. Deshpande, Effect of Indium and Antimony Doping on SnS Photoelectrochemical Solar Cells, *Chinese Phys. Lett.* 31 (2014) 106102.
- [37] H.T. Hsu, M.H. Chiang, C.H. Huang, W.T. Lin, Y.S. Fu, T.F. Guo, Effects of Ge-and Sb-doping and annealing on the tunable bandgaps of SnS films, *Thin Solid Films.* 584 (2015) 37–40.
- [38] M. Reghima, A. Akkari, C. Guasch, Structural, Optical and Electrical Properties of SnS:Ag Thin Films, *J. Electron. Mater.* 44 (2015) 4392–4399.
- [39] M. Reghima, A. Akkari, C. Guasch, M. Castagné, N. Kamoun-Turki, Synthesis and characterization of Fe-doped SnS thin films by chemical bath deposition technique for solar cells applications, *J. Renew. Sustain. Energy.* 5 (2013) 63109.
- [40] F. Niknia, F. Jamali-Sheini, R. Yousefi, Examining the effect of Zn dopant on physical properties of nanostructured SnS thin film by using electrodeposition, *J. Appl. Electrochem.* 46 (2016) 323–330.

- [41] T.H. Sajeesh, A.R. Warriar, C.S. Kartha, K.P. Vijayakumar, Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 4370–4374.
- [42] D. Avellaneda, G. Delgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 5771–5776.
- [43] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Polymorphic Tin Sulfide Thin Films of Zinc Blende and Orthorhombic Structures by Chemical Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) D517.
- [44] C. Gao, H. Shen, L. Sun, H. Huang, L. Lu, H. Cai, Preparation of SnS films with zinc blende structure by successive ionic layer adsorption and reaction method, *Mater. Lett.* 64 (2010) 2177–2179.
- [45] E.C. Greyson, J.E. Barton, T.W. Odom, Tetrahedral zinc blende tin sulfide nano-and microcrystals, *Small*. 2 (2006) 368–371.
- [46] R.E. Abutbul, E. Segev, L. Zeiri, V. Ezersky, G. Makov, Y. Golan, Synthesis and properties of nanocrystalline p-SnS – a new cubic phase of tin sulphide, *RSC Adv.* 6 (2016) 5848–5855.
- [47] R.E. Abutbul, A.R. Garcia Angelmo, Z. Burshtein, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Y. Golan, Crystal Structure of a Large Cubic Tin Mono-Sulfide Polymorph: an Unraveled Puzzle, *CrystEngComm*. 18 (2016) 5188–5194.
- [48] P.K. Nair, E. Barrios-Salgado, M.T.S. Nair, Cubic-structured tin selenide thin film as a novel solar cell absorber, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 213 (2016) 2229–2236.
- [49] E. Barrios-Salgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Chemically Deposited SnSe Thin Films: Thermal Stability and Solar Cell Application, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 3 (2014) Q169–Q175.
- [50] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, S.H. Park, Growth and properties of cubic SnS films prepared by chemical bath deposition using EDTA as the complexing agent, *J. Alloys Compd.* 689 (2016) 938–944.

- [51] K.O. Hara, S. Suzuki, N. Usami, Formation of metastable cubic phase in SnS thin films fabricated by thermal evaporation, *Thin Solid Films*. 639 (2017) 7–11.
- [52] L.A. Burton, A. Walsh, Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS<sub>2</sub>, and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 24262–24267.
- [53] R.E. Abutbul, E. Segev, S. Samuha, L. Zeiri, V. Ezersky, G. Makov, Y. Golan, A new nanocrystalline binary phase: synthesis and properties of cubic tin monoselenide, *CrystEngComm*. 18 (2016) 1918–1923.
- [54] J.M. Skelton, L.A. Burton, F. Oba, A. Walsh, Chemical and Lattice Stability of the Tin Sulfides, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 6446–6454.
- [55] S.S. Hegde, A.G. Kunjomana, P. Murahari, B.K. Prasad, K. Ramesh, Vacuum annealed tin sulfide (SnS) thin films for solar cell applications, *Surfaces and Interfaces*. 10 (2018) 78–84.
- [56] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, S.H. Park, Effect of post-deposition annealing on the growth and properties of cubic SnS films, *Superlattices Microstruct.* 103 (2017) 221–229.
- [57] R.E. Banai, J.C. Cordell, G. Lindwall, N.J. Tanen, S.L. Shang, J.R. Nasr, Z.K. Liu, J.R.S. Brownson, M.W. Horn, Control of Phase in Tin Sulfide Thin Films Produced via RF-Sputtering of SnS<sub>2</sub> Target with Post-deposition Annealing, *J. Electron. Mater.* 45 (2015) 499–508.
- [58] V. Robles, J.F. Trigo, C. Guillén, J. Herrero, Growth of SnS thin films by co-evaporation and sulfurization for use as absorber layers in solar cells, *Mater. Chem. Phys.* 167 (2015) 165–170.
- [59] M. Reghima, A. Akkari, C. Guasch, Structure, Surface Morphology, and Optical and Electronic Properties of Annealed SnS Thin Films Obtained by CBD, *Journal of Electronic Materials*, 43 (2014) 3138–3144.
- [60] P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H.H. Park, S.B. Kim, C. Yang, R.G. Gordon, Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1–7.

- [61] V.R. Minnam Reddy, S. Gedi, C. Park, M. R.w, R.R. Ramakrishna, Development of sulphurized SnS thin film solar cells, *Curr. Appl. Phys.* 15 (2015) 588–598.
- [62] J.A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil-Galán, SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 26 (2015) 4541–4556.
- [63] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, O. Omoto, Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 35 (1994) 325–331.
- [64] H.H. Park, R. Heasley, L. Sun, V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, D. Sinsermsuksakul, Prasert Chua, T. Buonassisi, R. Gordon, Co-optimization of SnS absorber and Zn(O,S) buffer materials for improved solar cells, *Prog. PHOTOVOLTAICS Res. Appl.* 23 (2015) 901–908.
- [65] S. Gedi, V.R. Minna Reddy, B. Pejjai, C.W. Jeon, C. Park, R.R. Kt, A facile inexpensive route for SnS thin film solar cells with SnS<sub>2</sub> buffer, *Appl. Surf. Sci.* 372 (2016) 116–124.
- [66] B.I. Park, Y.H. Jang, S.Y. Lee, D.K. Lee, Mechanochemically Synthesized SnS Nanocrystals: Impact of Nonstoichiometry on Phase Purity and Solar Cell Performance, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 3002–3009.
- [67] M. Sugiyama, T. Shimizu, D. Kawade, K. Ramya, K. T. Ramakrishna Reddy, Experimental determination of vacuum-level band alignments of SnS-based solar cells by photoelectron yield spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 115 (2014).
- [68] K. Ramya, K.T. Ramakrishna Reddy, Investigations on the parameters limiting the performance of CdS/SnS solar cell, *Int. J. Energy Res.* 42 (2018) 1914–1920.
- [69] L. a Burton, A. Walsh, Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 132111.
- [70] K. C. Sanal, R. Ballinas-Morales, V. E. González-Flores, S. Shaji, P. K. Nair, M. T. S. Nair, Co-sputtered Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O films and interfacial band offsets at heterojunctions with SnS-CUB, *J. Alloy Compd.* 763 (2018) 909-915.

- [71] K.T.R. Reddy, K. Ramya, G. Sreedevi, Studies on the Energy Band Discontinuities in SnS/ZnMgO Thin Film Heterojunction, *Energy Procedia*. 10 (2011) 172–176.
- [72] P. O'Brien, J. McAleese, Bath deposition of ZnS and CdS, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2309–2314.
- [73] P.K. Nair, V.M. Garcia, O. Gomez-Daza, M.T.S. Nair, High thin-film yield achieved at small substrate separation in chemical bath deposition of semiconductor thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 16 (2001) 855–863.
- [74] J. Li, G. Chen, C. Xue, X. Jin, W. Liu, C. Zhu,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{4-x}\text{Se}_x$  solar cells fabricated with precursor stacked layer ZnS/Cu/SnS by a CBD method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 137 (2015) 131–137.
- [75] T. Nakada, M. Mizutani, 18% efficiency Cd-free Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells fabricated using chemical bath deposition (CBD)-ZnS buffer layers, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 41 (2002) 165–167.
- [76] G. Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, Inc., New York, 2002.
- [77] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O.S. Joo, C.D. Lokhande, Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) 117–161.
- [78] E. Guneri, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, F. Gode, C. Gumus, Effect of deposition time on structural, electrical, and optical properties of SnS thin films deposited by chemical bath deposition, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1189–1195.
- [79] U. Chalapathi, B. Poornaprakash, S. Park, Chemically deposited cubic SnS thin films for solar cell applications, *Sol. Energy*. 139 (2016) 238–248.
- [80] S. Gedi, V. Reddy, M. Reddy, C. Park, J. Chan-wook, R.R.K. T, Comprehensive optical studies on SnS layers synthesized by chemical bath deposition, *Opt. Mater. (Amst)*. 42 (2015) 468–475.

- [81] J. Bassett, R. C. Denney, G.H Jeffery, J. Mendham., Vogel's textbook of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis, Longman Group Limited, London, 1978.
- [82] M. Du, X. Yin, H. Gong, Effects of triethanolamine on the morphology and phase of chemically deposited tinsulfide, *Mater. Lett.* 152 (2015) 40–44.
- [83] N. Kabiri Samani, Z. Dehghani Tafti, H.A. Bioki, M.B. Zarandi, S. Shayegh, Annealing effect on structural and optical constants of SnS thin films for solar cells application, *Opt. Int. J. Light Electron Opt.* 131 (2017) 231–241.
- [84] H. Choi, J. Lee, S. Shin, J. Lee, S. Lee, H. Park, S. Kwon, N. Lee, M. Bang, S.-B. Lee, H. Jeon, Fabrication of high crystalline SnS and SnS<sub>2</sub> thin films, and their switching device characteristics, *Nanotechnology.* 29 (2018).
- [85] S. Banu, S. Jin, Y. Joo, J. Gwak, A. Cho, Tin monosulfide ( SnS ) thin films grown by liquid-phase deposition, *Sol. Energy.* 145 (2016) 33-41.
- [86] E. Barrios-Salgado, L.A. Rodríguez-Guadarrama, A.R. Garcia-Angelmo, J. Campos Álvarez, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Large cubic tin sulfide–tin selenide thin film stacks for energy conversion, *Thin Solid Films.* 615 (2016) 415–422. doi:10.1016/j.tsf.2016.07.048.
- [87] N. Revathi, S. Bereznev, J. Iljina, M. Safonova, E. Mellikov, O. Volobujeva, PVD grown SnS thin films onto different substrate surfaces, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24 (2013) 4739–4744.
- [88] O.E. Ogah, K.R. Reddy, G. Zoppi, I. Forbes, R.W. Miles, Annealing studies and electrical properties of SnS-based solar cells, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 7425–7428.
- [89] M. Reghima, A. Akkari, C. Guasch, N. Turki-Kamoun, Effects of gallium doping and thermal annealing on the physical properties of tin sulphide thin films, *J. Renew. Sustain. Energy.* 7 (2015).
- [90] R. Furushima, S. Tanaka, Z. Kato, K. Uematsu, Orientation distribution – Lotgering factor relationship in a polycrystalline material — as an example of bismuth titanate prepared by a magnetic field, *Journal of the Ceramic Society of Japan* (2010) 921–926.

- [91] M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray, Annealing influence over structural and optical properties of sprayed SnS thin films, *Opt. Mater. (Amst)*. 35 (2013) 1693–1699.
- [92] P. Jain, P. Arun, Influence of grain size on the band-gap of annealed SnS thin films, *Thin Solid Films*. 548 (2013) 241–246.
- [93] Y. Gupta, P. Arun, Suitability of SnS thin films for photovoltaic application due to the existence of persistent photocurrent, *Phys. Status Solidi Basic Res*. 253 (2016) 509–514.
- [94] M. Devika, N.K. Reddy, K. Ramesh, K.R. Gunasekhar, E.S.R. Gopal, K.T.R. Reddy, Influence of annealing on physical properties of evaporated SnS films, *Semicond. Sci. Technol*. 21 (2006) 1125–1131.
- [95] B. Ghosh, R. Bhattacharjee, P. Banerjee, S. Das, Structural and optoelectronic properties of vacuum evaporated SnS thin films annealed in argon ambient, *Appl. Surf. Sci*. 257 (2011) 3670–3676.
- [96] T.S. Reddy, B.H. Kumar, M.C.S. Kumar, Effect of Annealing on the optical properties and photoconductivity of SnS thin film, *AIP Conference Proceeding*, 1832, (2017) 2–5.
- [97] R. Caballero, V. Condé, M. León, SnS thin films grown by sulfurization of evaporated Sn layers: Effect of sulfurization temperature and pressure, *Thin Solid Films*. 612 (2016) 202–207.
- [98] A. Voznyi, V. Kosyak, L. Grase, J. Vecstaudža, P. Onufrijevs, Y. Yeromenko, A. Medvid, A. Opanasyuk, Formation of SnS phase obtained by thermal vacuum annealing of SnS<sub>2</sub> thin films and its application in solar cells, *Mater. Sci. Semicond. Process*. 79 (2018) 32–39.
- [99] M.G. Sousa, A.F. da Cunha, High SnS phase purity films produced by rapid thermal processing of RF-magnetron sputtered SnS<sub>2-x</sub> precursors, *Appl. Surf. Sci*. 472 (2019) 64-70.
- [100] M. Safonova, P.K. Nair, E. Mellikov, A.R. Garcia, K. Kerm, N. Revathi, T. Romann, V. Mikli, O. Volobujeva, Chemical bath deposition of SnS thin films on ZnS and CdS substrates, (2014) 3160–3165.

- [101] A.M.S. Arulanantham, S. Valanarasu, K. Jeyadheepan, V. Ganesh, M. Shkir, Development of SnS (FTO/CdS/SnS) thin films by nebulizer spray pyrolysis (NSP) for solar cell applications, *J. Mol. Struct.* 1152 (2018) 137–144.
- [102] M. Abderrezek, M. Fathi, F. Djahli, Comparative study of temperature effect on thin film solar cells, *J. Nano- Electron. Phys.* 10 (2018) 1–6.
- [103] T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi, N. Takahashi, N. Kato, T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi, N. Takahashi, N. Kato, SnS thin film solar cells with  $Zn_{1-x}Mg_xO$  buffer layers, *Appl. Phys. Lett.* 193901 (2013) 1–5.
- [104] J. Escorcia-García, D. Becerra, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Heterojunction CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation, *Thin Solid Films.* 569 (2014) 28–34.
- [105] M.A. Butler, D.S. Ginley, J.E. Soc, M.A. Butler, D.S. Ginley, Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor - Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 228–232.
- [106] H. Hotop, W. C. Lineberger, Binding energies in atomic negative ions, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4 (1975) 539-576.
- [107] C. Kittel (2007) *Introduction to solid state physics*, John Wiley and Sons, 7 edition.
- [108] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> and Cu<sub>4</sub>SnS<sub>4</sub> Thin Films via Chemical Deposition for Photovoltaic Application, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) D346–D352.
- [109] S. M. Sze, K. K. Ng (2006) *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, 3 edition.
- [110] M. Sugiyama, K.T.R. Reddy, N. Revathi, Y. Shimamoto, Y. Murata, Band offset of SnS solar cell structure measured by X-ray photoelectron spectroscopy, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 7429–7431.
- [111] Y. Xu, M. A. A. Schoonen, The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals, *Am. Mineral* 85 (2000) 543–556.

- [112] J. Xu, Y. Yang, Study on the performances of SnS heterojunctions by numerical analysis, *Energy Convers. Manag.* 78 (2014) 260–265.
- [113] J. Capistrán Martínez, Celdas solares de películas delgadas de Ag-Sb-S, Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [114] J.M. Skelton, L.A. Burton, F. Oba, A. Walsh, Metastable cubic tin sulfide: A novel phonon-stable chiral semiconductor, *APL Mater.* 5 (2017).
- [115] A. Schneikart, H. Schimper, A. Klein, W. Jaegermann, Efficiency limitations of thermally evaporated thin-film SnS solar cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 305109.
- [116] F. Jiang, H. Shen, J. Jiao, Effect of the thickness on the optoelectronic properties of SnS films and photovoltaic performance of SnS/i-a-Si/n-a-Si solar cells, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 117 (2014) 2167–2173.
- [117] V. Stevanović, K. Hartman, R. Jaramillo, S. Ramanathan, T. Buonassisi, P. Graf, Variations of ionization potential and electron affinity as a function of surface orientation: The case of orthorhombic SnS, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 0–4.
- [118] L. a Burton, D. Colombara, R.D. Abellon, F.C. Grozema, L.M. Peter, T.J. Savenije, G. Dennler, A. Walsh, Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>, *Chem. Mater.* 25 (2013) 4908–4916.
- [119] M. Calixto-Rodriguez, H. Martinez, A. Sanchez-Juarez, J. Campos-Alvarez, A. Tiburcio-Silver, M.E. Calixto, Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 2497–2499.
- [120] S. Lin, X. Li, H. Pan, H. Chen, X. Li, Y. Li, Superlattices and Microstructures Numerical analysis of SnS homojunction solar cell Front contact Back contact, *Superlattices Microstruct.* 91 (2016) 375–382.
- [121] S. Ninomiya, S. Adachi, S. Ninomiya, S. Adachi, Optical properties of wurtzite CdS Optical properties of wurtzite, *J. Appl. Phys.* 1183 (1995) 1183.
- [122] F. Jiang, H. Shen, C. Gao, B. Liu, L. Lin, Z. Shen, Preparation and properties of SnS film grown by two-stage process, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 4901–4905.

- [123] M. Ladar, E. Popovici, I. Baldea, R. Grecu, E. Indrea, Studies on chemical bath deposited zinc sulphide thin films with special optical properties, *J. Alloys Compd.* 434-435 (2007) 697-700.
- [124] V.E. González-flores, R.N. Mohan, R. Ballinas-morales, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Thin film solar cells of chemically deposited SnS of cubic and orthorhombic structures, *Thin Solid Films.* 672 (2019) 62–65.
- [125] A.R. Garcia-Angelmo, Celdas solares de heterouniones de películas delgadas de sulfuros de estaño, IER-UNAM, 2016.
- [126] A.M. Al-Zuhery, S.M. Al-Jawad, A.K. Al-Mousoi, The effect of PbS thickness on the performance of CdS/PbS solar cell prepared by CSP, *Optik (Stuttg).* 130 (2017) 666–672.
- [127] T. Miyawaki, M. Ichimura, Fabrication of ZnS thin films by an improved photochemical deposition method and application to ZnS/SnS heterojunction cells, 61 (2007) 4683–4686.
- [128] P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S. Bok Kim, J. Heo, L. Sun, H. Hejin Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi, R.G. Gordon, Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013).
- [129] B. E. McCandless, Glancing Incidence X-Ray Diffraction of Polycrystalline Thin Films, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 865 (2005) 1–12.
- [130] C.Z. S, S.T.S. Cells, J.J. Scragg, J.T. Wa, M. Edo, T. Ericson, T. Kubart, C. Platzer-bjo, A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  Thin-films solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* (2012) 2–5.
- [131] D. Son, D. Kim, S. Park, K. Yang, D. Nam, H. Cheong, J. Kang, Growth and Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 8.03% Efficiency, *Chem. Mater* 27 (2015) 5180-5188.
- [132] K. Granath, M. Bodega, L. Stolt, The effect of NaF on  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$  thin film solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 60 (2000) 279–293.

- 
- [133] M. Okawa, T. Shioiri, H. Okubo, S. Yanabu, Area effect on electric breakdown of copper and stainless steel electrodes in vacuum, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 23 (1988).

## Publicaciones

---

La investigación llevada a cabo sobre el depósito químico de películas delgadas de SnS-CUB, los tratamientos térmicos en estas películas, así como el desarrollo de celdas solares incorporando el SnS-CUB originó la publicación de tres artículos en revistas indizadas y la participación en 4 congresos internacionales.

### Artículos publicados

- V. E. González-Flores, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Thermal stability of “metastable” cubic tin sulfide and its relevance to applications, *Semicond. Sci. Technol.* (2018) 075011
- V. Elena. González-Flores, R.N. Mohan, R. Ballinas-Morales, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Thin film solar cells of chemically deposited SnS of cubic and orthorhombic structures, *Thin Solid Films.* 672 (2019) 62–65.
- K. C. Sanal, R. Ballinas-Morales, V. E. González Flores, S. Shaji, P. K. Nair, M. T. S. Nair, Co-sputtered  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films and interfacial band offsets at heterojunctions with SnS-CUB, *J. Alloys Compd.*, 763 (2018) 909-915.

### Participación en congresos

- V. E. González-Flores, A. R. García-Angelmo, M.T.S. Nair, P.K. Nair (2015) Thermal Stability of Thin Films and Solar Cells of Cubic Tin Sulfide, *2015 MRS Fall Meeting & Exhibit*, November 29-December 4, Boston, Massachusetts, USA.
- V. E. González-Flores, A. R. García-Angelmo, A. Mina, K. C. Sanal, J. Campos, O. Gómez-Daza, M.T.S. Nair, P.K. Nair (2017) Absorber thin films of chemically deposited SnS insolar cell structures with CdS and oxides of Zn, *EMRS 2017 Spring Meeting*, May 22 to 26, Strasburg, France.

- A. K Martínez-Peñaloza, V. E González-Flores, E. Barrios-Salgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, (2017) Solar cells of cubic structured SnS-SnSe-PbSe thin films produced by chemical deposition, *2017 MRS Fall Meeting and Exhibit*, November 26 to December 01, Boston, Massachusetts, USA.
- V. E. González-Flores, R.N. Mohan, R. Ballinas-Morales, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Thin film solar cells of chemically deposited SnS of cubic and orthorhombic structures (2018), *EMRS 2018 Spring Meeting*, June 18 to 22, Strasburg, France.



PAPER

## Thermal stability of 'metastable' cubic tin sulfide and its relevance to applications

To cite this article: Victoria Elena González Flores *et al* 2018 *Semicond. Sci. Technol.* **33** 075011

View the [article online](#) for updates and enhancements.

### Related content

- [Semiconducting tin selenide thin films prepared by heating Se–Sn layers](#)  
K Bindu and P K Nair
- [Thin films of arsenic sulfide by chemical deposition and formation of InAs](#)  
Y Peña-Méndez, M T S Nair and P K Nair
- [Deposition rate dependant formation and properties of Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and SnS thin films by co-evaporation](#)  
T Srinivasa Reddy, M C Santhosh Kumar and S Shaji



**IOP | ebooks™**

Bringing you innovative digital publishing with leading voices to create your essential collection of books in STEM research.

Start exploring the collection - download the first chapter of every title for free.

# Thermal stability of ‘metastable’ cubic tin sulfide and its relevance to applications

Victoria Elena González Flores, M T S Nair and P K Nair 

Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México Temixco, Morelos—62580, México

E-mail: [pkn@ier.unam.mx](mailto:pkn@ier.unam.mx)

Received 2 March 2018, revised 7 May 2018

Accepted for publication 16 May 2018

Published 6 June 2018



CrossMark

## Abstract

Recently identified tin sulfide polymorph with a cubic crystalline structure (SnS-CUB) and a large direct bandgap (1.74 eV) is described in theoretical studies as ‘metastable’. This implies that it is less stable than the orthorhombic polymorph (SnS-ORT) with indirect bandgap (1.1 eV). We find that SnS-CUB thin film (400 nm in thickness) and powder prepared by a chemical deposition method remain structurally stable, with 64 atoms in a large cubic unit cell of lattice constant 11.6 Å, even after they have been heated at 500 °C. Upon such heating the optical bandgap ( $E_g$ ) of thin films decreased from 1.76 eV—direct gap in as-prepared thin films to 1.6 eV, and the electrical conductivity ( $\sigma$ ) reduced from  $3 \times 10^{-7}$  to  $1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . During prolonged heating at 500 °C for 30 min, some structural changes do happen: there is a significant preferential orientation of (410) crystalline planes of SnS-CUB parallel to substrate surface, and/or of (400) planes of SnS-ORT with identical inter-planar distance of 2.816 Å. Consequently,  $E_g$  was 1.24 eV and  $\sigma$ ,  $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (p-type). We also found that at a reduced pressure of 30 Torr nitrogen, such changes in SnS-CUB set-in at a temperature of 435 °C. Grazing incidence x-ray diffraction suggested that this transformation initiated at the glass/film interface. The results on the stability and ‘meta-stability’ of SnS-CUB offer guidelines toward its applications in photovoltaics and in nonlinear optical devices which depends on its lack of center of symmetry persisting at higher operating temperatures.

Keywords: cubic tin sulfide, metastable SnS-CUB,  $\pi$ -SnS, thin films, chemical deposition, metal chalcogenides, solar cell absorber

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

Most common tin mono sulfide (SnS) polymorph is the one which crystallizes in orthorhombic structure (SnS-ORT), and occurs in nature as mineral herzenbergite. This material has been extensively studied in the past. It has lattice constants  $a$ : 11.18 Å,  $b$ : 3.982 Å and  $c$ : 4.329 Å; four SnS formula units per unit cell; and has an indirect bandgap ( $E_g$ ) of 1.1 eV, and direct- $E_g$  of 1.3 eV [1]. Ever since 1994 when photovoltaic effect on it was reported [2], a sustaining interest prevailed in SnS-ORT for such application. By the year 2014, the conversion efficiency ( $\eta$ ) of thin film solar cells of this material reached 4.36% with a short circuit current density ( $J_{sc}$ ) of  $20.2 \text{ mA cm}^{-2}$ , which is a value half that of a commercial crystalline silicon solar cell [3]. Some basic material issues

seem to affect adversely these solar cells including a very low carrier life time of photo-generated carriers in it [4]. Its low  $E_g$  combined with an indirect bandgap does not appear to match the recipe for securing high fill factors of near 0.8 for polycrystalline thin film solar cells [5]:  $E_g$  above 1.4 eV is better suited to achieve this need. Thus, the identification during 2015 of a new polymorph of SnS [6] with a cubic structure,  $\pi$ -SnS (SnS-CUB), of  $a$ : 11.60 Å, a high optical absorption coefficient in the visible region, and a direct  $E_g$  of near 1.7 eV (with forbidden transitions) was a welcome addition. Thin film solar cells with  $\eta$  above 1% using it, was also reported [7]. SnS-CUB was prepared by chemical methods as nanocrystals [6, 8] or as thin films [7, 9]. The material itself had been reported previously as nanocrystals [10] or as thin films [11, 12] prepared via chemical routes, but ascribed to a zinc

blende structure. However, in theoretical studies such a crystalline structure was found thermodynamically unstable [13], and subsequent to the 2015 paper [6] all such previous results are now considered as pertaining to SnS-CUB. Indeed SnS-CUB with onset of optical absorption at a wavelength of 720 nm ( $E_g$  of 1.72 eV) was evidenced in 1991 among SnS thin films prepared by chemical deposition, but it was sidelined in favor of thicker SnS-ORT films obtained more quickly at 50 °C–70 °C [14]. It was later clarified that SnS films deposited at temperatures below 30 °C were compact and of cubic structure and those deposited at temperatures above 40 °C were of flaky morphology with orthorhombic structure [15].

SnS-CUB has many distinguishing features as described in experimental-theoretical work of 2016 [16] and in theoretical studies of 2017 [17]. Its large cubic cell ( $a = 11.60 \text{ \AA}$ ) contains 64 atoms, but its internal structure is highly distorted, and lacks a center of symmetry. It has only rotation and screw symmetry axes, and hence it may exhibit optical dichroism and nonlinear optical response. Its optical absorption coefficient should be larger than for SnS-ORT, evident from the fast rise of imaginary part of the dielectric function upon the onset. Overall, its applications would surpass the scope of only as a solar cell absorber material. Why the SnS-CUB structure happens has been analyzed in detail in [17]: hybridization of the occupied Sn  $5s^2$  orbitals with its nominally empty  $5p^0$  orbitals lowers the energy of the system. However, it is symmetry-forbidden to take up octahedral coordination. There is an anion dependence in the stereo-chemical activity: SnTe would take up rock salt structure, which was experimentally observed in 1967 [18]; but both SnS and SnSe tend toward structures with intermediate distortions, and designated as  $\pi$ -SnS (SnS-CUB) and  $\pi$ -SnSe (SnSe-CUB). True to this theoretical insight, SnSe-CUB has already been reported in 2016 in nanocrystals [19] as well as in chemically deposited thin films [20].

Good thermal stability was reported previously for SnS-CUB in nanocrystals [10] or in thin films [11]. A basic characteristic of SnS-CUB thin films obtained by chemical deposition [11] or successive ion-layer adsorption and reaction [12] is its compact nature, completely covering the substrate surface, without the flaky nature often observed in SnS-ORT films [15]. Heating SnS-CUB at temperature of up to 300 °C in inert ambient still retained its cubic crystalline structure. In thin film stacks of SnS-CUB/SnSe-CUB as well, thermal stability was observed for both materials at such temperatures [21]. Stability for SnS-CUB was observed at temperatures up to 400 °C as well—with respect to relative intensities, crystalline grain diameter and lattice constants [16]. However prolonged heating of SnS-CUB for 5 h at 375 °C was found to transform SnS-CUB to SnS-ORT [22]. Heating in presence of sulfur vapor would transform SnS-CUB to SnS<sub>2</sub> at temperatures near 300 °C, and eventually to SnS-ORT at temperatures near 500 °C [23]. Heating in air at temperatures near 450 °C–500 °C would transform SnS-CUB [11] as well as SnS-ORT [24] to transparent SnO<sub>2</sub>. Thus, the thermal stability of SnS-CUB greatly depends not only on the temperature, but also on the ambient. This behavior applies to

SnS-ORT as well. When SnS-CUB is mentioned as ‘meta-stable cubic tin sulfide’, it merely denotes a thermodynamic meta-stability—that the minimum energy of this crystalline phase is just 2.19 kJ mol<sup>-1</sup> above that of the ground state of SnS-ORT, for which the enthalpy of formation is nearly—100 kJ mol<sup>-1</sup> [13, 17].

In this work we address this particular issue of the thermal stability of SnS-CUB in thin film as well as in the chemical precipitate at temperature of up to 500 °C under a constant pressure of 70 Torr in nitrogen ambient. We conclude that SnS-CUB is stable under such thermal processing. Prolonged heating at 500 °C would bring-in structural/orientational transformation in SnS-CUB, with notable changes in the optical and electrical properties. This finding sets guidelines to assess suitability of applications of SnS-CUB, where thermal stability is a necessity during material processing as well as for device operation at elevated temperatures. The conclusions reached are backed by energy dispersive x-ray spectra (EDS), x-ray diffraction (XRD) on the thin films and precipitate and, optical and electrical measurements on thin films.

## 2. Experimental

### 2.1. Chemical deposition of SnS-CUB thin films [7, 9]

First, an aqueous solution of Sn(II) was prepared. For this, 2.26 g of SnCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O (J T Baker) was dissolved with vigorous stirring in 30 ml of glacial acetic acid and in 2 ml of hydrochloric acid added toward the last stage. Deionized water was added to this solution in order to obtain a final volume of 100 ml. In a 100 ml beaker 10 ml of this Sn(II) solution was taken, to which 30 ml of triethanolamine (50%, 3.7 M), 16 ml of aqueous ammonium hydroxide (30%, 15 M approx.), 10 ml of 0.1 M thioacetamide and finally 34 ml of distilled water were added under constant stirring. Substrates used in the main study were Corning glass slides (25 mm × 75 mm, 1 mm thickness), which were washed with soap solution and distilled water, and dried with hot air. Deposition of SnS-CUB thin films may be made directly on these substrates. However, we found in previous studies on chemical deposition of tin selenide thin films [25] that immersion of these substrates overnight (9–12 h) in a dilute solution of sodium sulfide (0.03 M Na<sub>2</sub>S, which is of pH 12) helps improve the quality of films. This pre-treatment creates ready nucleation sites on the substrate. Compact and specularly reflective thin films of tin and lead chalcogenides are routinely obtained on such pre-treated substrates [21, 26]. In this work, pre-treated glass substrates were placed inside the beaker containing the solution constituted as described above. The beaker was sealed with plastic Parafilm<sup>®</sup> and placed in a water bath at 17 °C for 3 h and then at a temperature of 8 °C for 21 h more. The films were rinsed with distilled water and dried in hot air. Thickness of film obtained by this method was approximately 200 nm. In a second such deposition, a film of 400 nm in total thickness was obtained. For the characterization of the films, film deposited on one side of the

substrate was removed with diluted HCl using cotton swab and cleaned-off using distilled water.

To find out whether chemical deposition of SnS-CUB film takes place independent of the substrate, thin films were deposited on: glass (as above); quartz (1 mm in thickness, CGQ-0640, supplied by ChemGlass); titanium (Ti) thin film obtained by sputtering on glass substrate (prepared in our laboratory); SnO<sub>2</sub>:F (FTO) film (TEC 15 transparent conductive oxide—TCO, from NSG—Pilkington); and on CdS film of predominantly hexagonal structure deposited on glass substrate, as used in solar cells [7]. In all these cases, the SnS-film was of nearly 200 nm in thickness, obtained at the end of a single deposition described above.

## 2.2. Chemical precipitate of SnS-CUB

Chemical deposition of metal chalcogenides yields only about 30% of metal ions in the form of thin films; the rest of metal chalcogenides settles down as precipitate subject to the condition that product of ionic concentration of metal ions and chalcogenide ions is greater than the solubility product (SP) [27]. Substrate separation within the deposition bath is very much related to the thin film yield [28] and it is possible to approach a thin film yield of 100% for many materials, when the substrate separation is 0.1 mm [29]. SP is  $10^{-26} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$  for SnS [27]. Precipitates were collected from the beaker at the conclusion of each deposition through filtration. They were rinsed in deionized water, dried and stored. We report in this study results on the chemical composition and crystalline structure of these precipitates subjected to heat treatments. The precipitates were found to be polycrystalline materials with behavior very close to that of SnS-CUB thin films. This precipitate is distinct from nanocrystals of SnS-CUB ( $\pi$ -SnS) reported in [6, 8, 10]. SnS-CUB powder is not commercially available. In this study we compared the characteristics of SnS-CUB precipitate with commercially available SnS-ORT powder (Sigma-Aldrich).

## 2.3. Thermal treatments of SnS-CUB

Thin films of SnS-CUB deposited on glass substrates were cut to size 35 mm × 25 mm. SnS-CUB precipitates and SnS-ORT powder each of 50 mg were placed in small aluminum-foil baskets. These were placed along with the thin film inside a glass Petri dish with lid. The Petri dish was covered tightly with aluminum foil and placed in a vacuum oven. Once a base pressure of 50 mTorr was reached, the oven pressure was increased to 70 Torr with nitrogen back-fill, and the temperature was raised to 300 °C, 400 °C and 500 °C by maintaining the same pressure all-through. Duration of heating was 30 min, unless in the case of 500 °C for which heating was done during 5 min and 15 min as well. After the heating, the oven was cooled down to room temperature during 2–3 h. We also found that at reduced pressure, 30 Torr of nitrogen, structural/orientational transformation in SnS-CUB sets-in at a temperature of 435 °C during 60 min heating, leading to a reduction in  $E_g$  and an increased electrical conductivity.

When heated at 425 °C for 30 min, at such pressure, the cubic structure is retained.

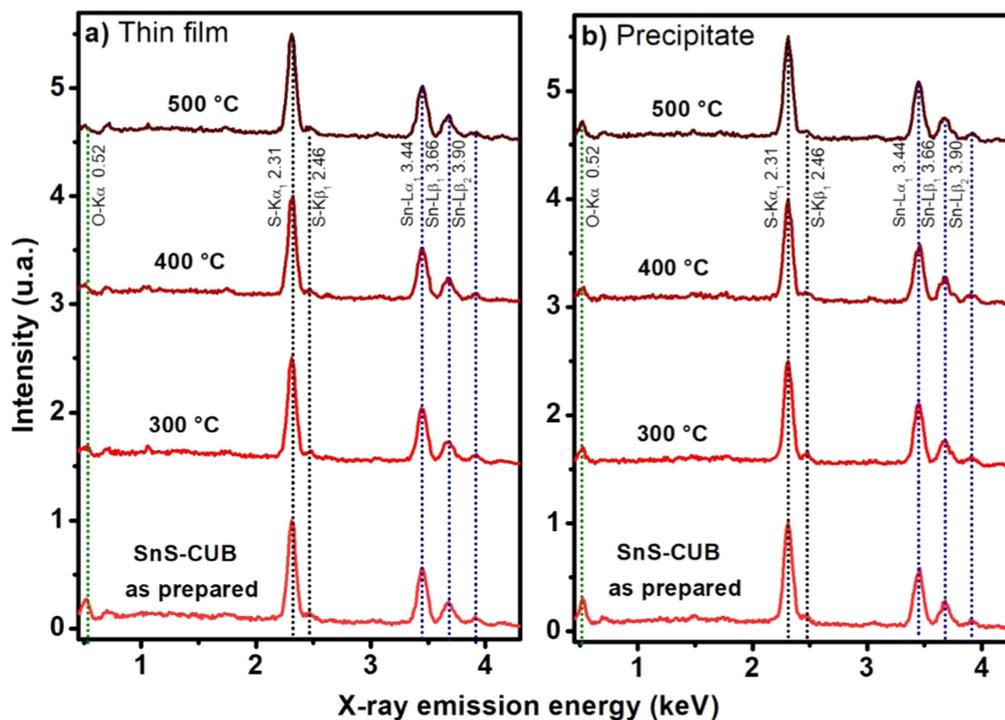
## 2.4. Characterization

Film thickness was measured on Ambios Technology XP-200. EDS were recorded on the thin films and powder samples in Hitachi SU1500—Oxford XPro SEM-EDS system. In order to minimize emission from elements of glass substrate in this measurement, electron beam energy was kept at 7 keV. XRD patterns were recorded in standard mode (theta-2theta) as well as in grazing incidence XRD (GIXRD) mode, with grazing angle  $\delta$  of 0.5°, using Cu-K $\alpha$  radiation (wavelength, 1.5406 Å) on a Rigaku D Max 2000 diffractometer. The sampling depth in SnS-CUB for  $\delta = 0.5^\circ$  was nearly 77 nm, estimated as reported in previous work [21]. JASCO 670 UV-vis-NIR spectrophotometer was used to measure optical transmittance ( $T$ ) and reflectance ( $R$ ) on the thin films. The light beam made incidence on the film-side. References used were air for  $T$  and front-aluminized mirror for  $R$ . To measure electrical conductivity ( $\sigma$ ), two silver paint electrodes of 0.5 cm in length were placed at 0.5 cm separation on the films. Keithley 690 multimeter and a 230 Programmable voltage source were connected to a computer to obtain the current values in both darkness (5 or 20 s) and illumination (5 or 20 s) and again in darkness (10 or 20 s). The light source was a 100 W tungsten filament lamp producing an intensity of illumination of  $850 \text{ W m}^{-2}$  at the electrode plane.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Thermal stability of chemical composition

In figure 1(a) we present EDS results on tin sulfide thin films and in (b) of the precipitate obtained from the same chemical bath. Results are given for as-prepared samples and of those having been heated during 30 min at 300 °C, 400 °C and 500 °C. In all cases, the emission intensities were normalized with respect to the height of the Sn-L $\alpha_1$  peak. There is no notable variation in the relative intensities of S-K $\alpha_{1,2}$  at 2.31 eV and of Sn-L $\alpha_1$  peak at 3.44 eV for as-prepared samples and those heated at 500 °C for 30 min. Therefore, despite the high temperature, there is no loss of sulfur from the film, and the same is the case with precipitate. This is notable because partial conversion of SnS to SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and back to SnS or loss due to sublimation and relative loss of one element may all take place. Loss at part-per-million (ppm) level, which may influence electrical conductivity of the thin films is not detected in EDS. In all cases, the elemental analyses showed Sn/S ratio of approximately 1:1. The presence of adsorbed/chemisorbed oxygen (O-K $\alpha$  at 0.52 keV) is evidenced in as-prepared thin films, which progressively desorbs from the film when heated at 300 °C, 400 °C and 500 °C. We shall see that the electrical conductivity of the film could benefit from such desorption, if it is not overtaken by sulfur loss at ppm level affecting it adversely.



**Figure 1.** Energy dispersive emission spectra (EDS) recorded for: (a) SnS-CUB thin films and (b) precipitates, recorded in as-prepared samples and after they have been heated for 30 min at a nitrogen pressure 70 Torr at 300 °C, 400 °C and 500 °C. The data are normalized with respect to the intensity of Sn-L $\alpha_{1,2}$  peak.

Several research groups have shown that heat treatments at high temperatures of tin sulfide (SnS-ORT) results in the loss of sulfur. Heating at 550 °C for 1 min in a nitrogen atmosphere of film prepared by vacuum thermal evaporation increased Sn/S ratio to 1.8 from nearly 1 (as-prepared) [30]. A technique used in the annealing of SnS thin films to avoid the loss of sulfur is to use sulfur powder in the same chamber where the film is annealed [31]. However, phases such as Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> or SnS<sub>2</sub> would be present along with SnS-ORT. In the present case SnS-ORT powder and SnS-CUB precipitate were present in the Petri dish containing the SnS-CUB film, which could inhibit the loss of sulfur from the thin film. To avoid substantial elemental loss due to sublimation in a vacuum ambient the oven pressure was kept at 70 Torr in the present case.

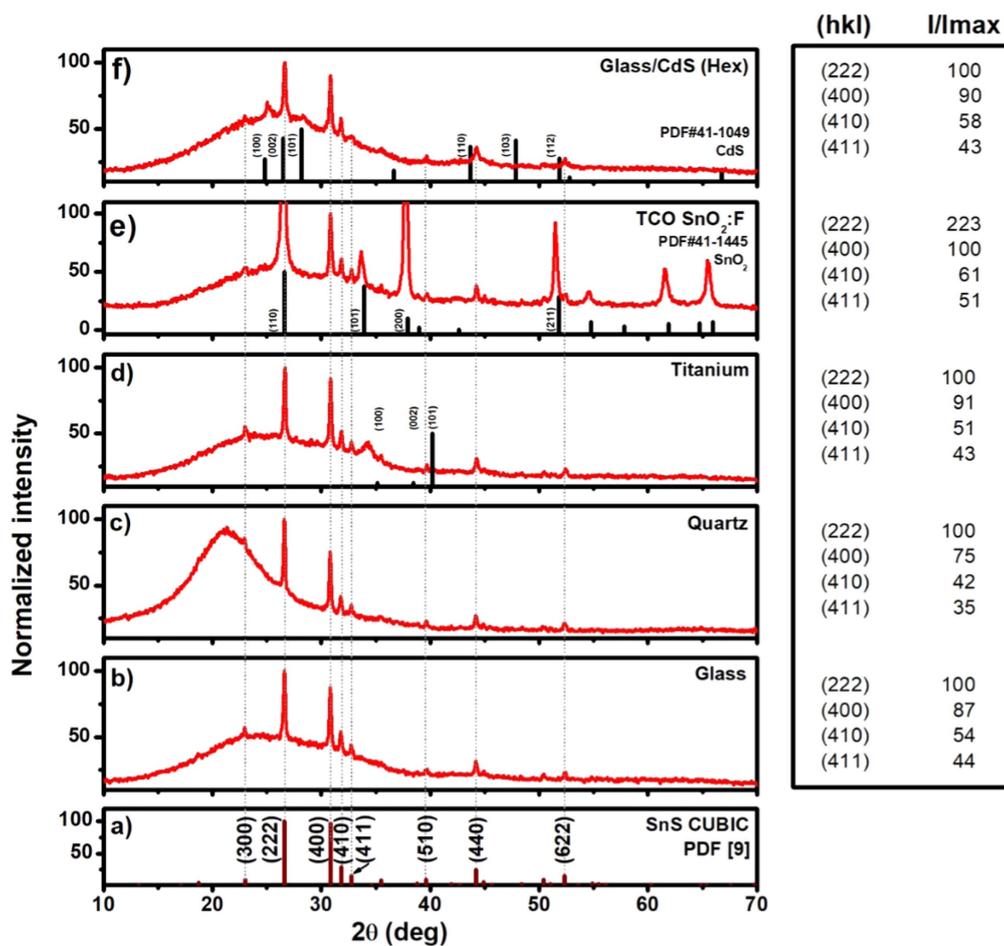
### 3.2. Chemical deposition of SnS-CUB on different substrates

Figure 2 shows that chemical deposition of SnS-CUB reported here with its peculiar XRD pattern given in (a) may take place independent of the substrates, on: (b) glass substrate, (c) quartz substrate, (d) Titanium film, (e) FTO coating or (f) on CdS thin film. In all cases, the XRD patterns of the films are the same as for SnS-CUB reported in [9, 16] for deposition made on glass substrate, given in figure 2(a). The relative intensities of peaks pertaining to SnS-CUB as well as their positions in 2-theta are conserved, irrespective of the substrate on which the deposition takes place. This aspect is illustrated by values of  $I_{(hkl)}/I_{max}$  listed in the side panel in each case for diffraction peaks produced by crystalline planes defined by Miller Indices ( $hkl$ ). Corresponding peaks of SnS-

CUB prepared on the different substrates match the dotted lines of the experimental values for ( $hkl$ ) validated by theoretical model [16].

### 3.3. Thermal stability of crystalline structure of SnS-CUB

The antecedents leading to the assignment of a large simple cubic structure for SnS-CUB replacing the previously assigned zinc blende structure was narrated in a joint work of 2016 [16]. The 64 atomic positions in the large cubic cell are distorted compared with that in a cell of rock salt structure of approximately 1/8 in volume. It is remarkable that SnS-CUB films and precipitate prepared at 8 °C–17 °C retain this distorted atomic positions after they have been heated at temperatures as high as 500 °C. Figure 3 shows the XRD patterns of the films and precipitate of SnS-CUB heated this way. In the absence of a powder diffraction file (PDF) available for SnS-CUB, we provide in figure 3(a) a PDF for this structure proposed in our 2016 work for as-prepared thin film [9]. The peculiar ‘triple-peak’ at  $2\theta$  of 30°–33° and that the intensity of diffraction peak from (222) planes is nearly equal to that from (400) planes are characteristic features of this structure. It was illustrated in [9] that when intensity is plotted on log-scale, nearly all integer values of  $h^2 + k^2 + l^2$  (where integers  $h$ ,  $k$  and  $l$  are Miller indices for crystalline planes) appear as diffracting planes with specific relative intensities. XRD patterns for the films and precipitates shown in figure 3(b) as-prepared; (c) 300 °C (30 min) and (d) 400 °C (30 min) are seen to closely follow in  $2\theta$  position and relative intensities, the pattern in figure 3(a). The lattice constant ( $a$ ) for the samples without heat treatment is 11.57–11.59 Å, while for those



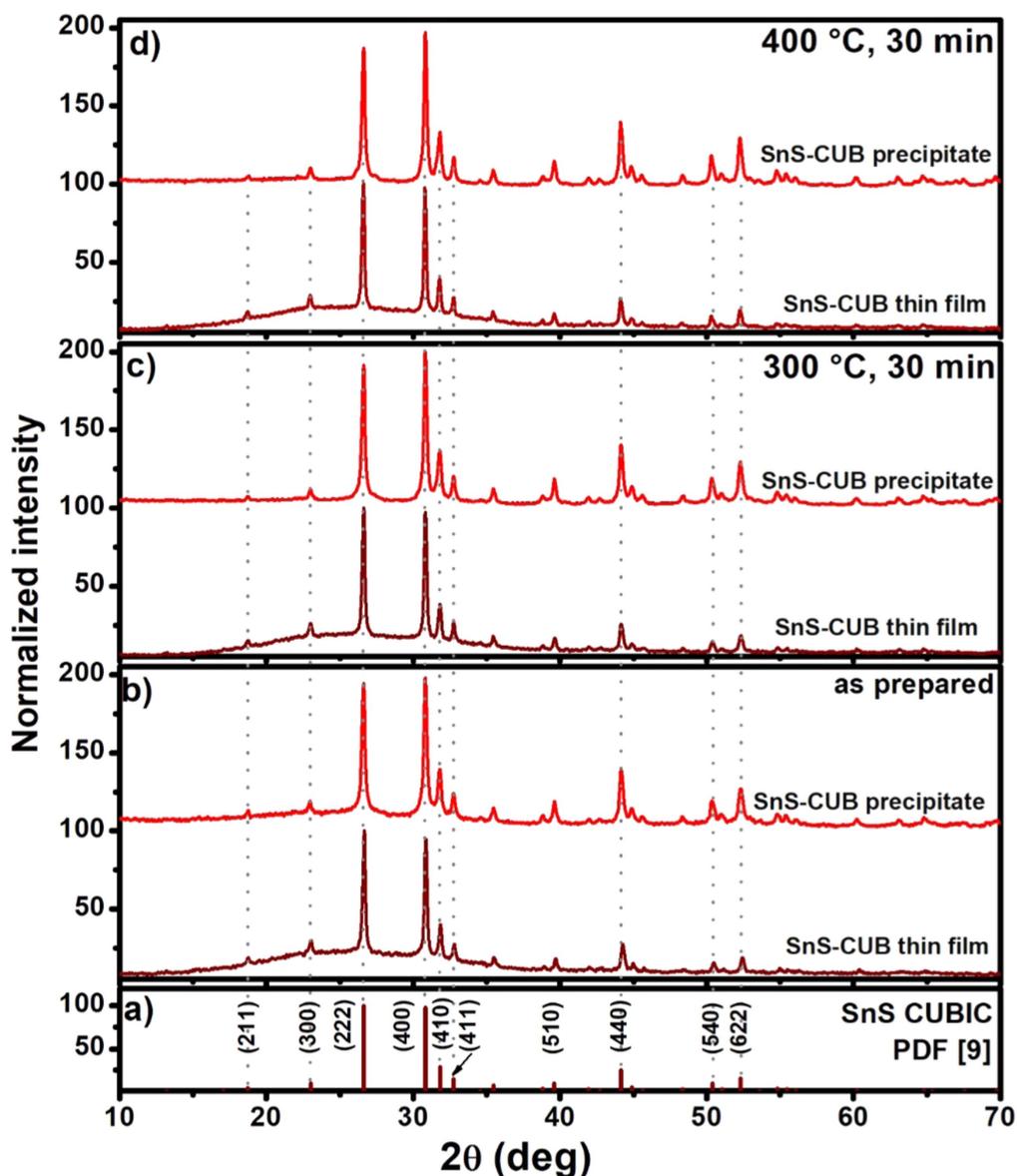
**Figure 2.** XRD patterns of SnS-CUB thin films of thickness 200 nm deposited on different substrates: (a) standard pattern reported in [9, 16]; (b) on glass substrate; (c) on quartz substrate; (d) on titanium thin film; (e) on SnO<sub>2</sub>:F transparent conductive oxide (TCO) film; and (f) on CdS thin film. Relative intensities  $I/I_{\max}$  of diffraction peaks for (hkl) planes for SnS-CUB are shown in the side panel. For the film on TCO, it was taken with respect to (400) peak, because (110) peak of SnO<sub>2</sub> overlaps with (222) peak of SnS-CUB.

heated at 400 °C, it is about 11.62 Å. Slight increase in  $a$  upon heating at 400 °C was reported in our previous work as well [16]. The crystal size evaluated for the (400) diffraction peak located at  $2\theta$  of 30.84°, calculated using the Scherrer formula does not vary significantly with the thermal treatment: it has an average value of 42 nm for thin films and 35 nm for the precipitate.

### 3.4. Meta-stable SnS-CUB

In order to investigate the stability of the SnS-CUB material at high temperatures, its thin film and precipitate were heated at 500 °C for 5 and 15 min. Here we clarify that when a 5 min heating is specified, the sample in fact had remained in the interval of 480 °C–500 °C for a much longer duration, because of delays in heating and cooling near the specified temperature. We were not using a rapid thermal processing set-up. The short heating period of 5 min essentially represents a device processing time where SnS-CUB forms a part. Figure 4(b) shows that the diffraction patterns of the samples heated for 5 min closely resemble that of the pattern in figure 4(a). There is no difference between the relative intensities within the triple-peaks in the GIXRD pattern for

the top 70–80 nm of the film and that for the entire film depth. Thus, SnS-CUB structure is classified as stable under this heating. However, this is not the case for thin film heated at this temperature for 15 min. The GIXRD pattern shown in figure 4(c) indicates that the (410) peak of the film has gone up in intensity, becoming comparable with that of (222) and (400) peaks. Thus a modification of the crystalline structure had occurred. Theta-2theta XRD pattern, which analyzes the entire film, shows that the only dominant peak in the pattern is now for the diffraction from the (410) planes. All other peaks of SnS-CUB are present in the pattern, but with considerably reduced intensities. This behavior could be explained if we propose that a structural change is initiated at the glass/thin film interface, but the surface layer is still holding on to the SnS-CUB structure. From the results on the thin film heated for 30 min, we shall see that the reason for the apparent increase in the intensity of (410) diffraction peak is a preferential orientation of (410) planes parallel to the substrate surface, which becomes indistinguishable with transformation of a bottom layer in the film to SnS-ORT of the interface layer with its (400) planes highly oriented parallel to the substrate plane. In the case of the SnS-CUB precipitate, the XRD

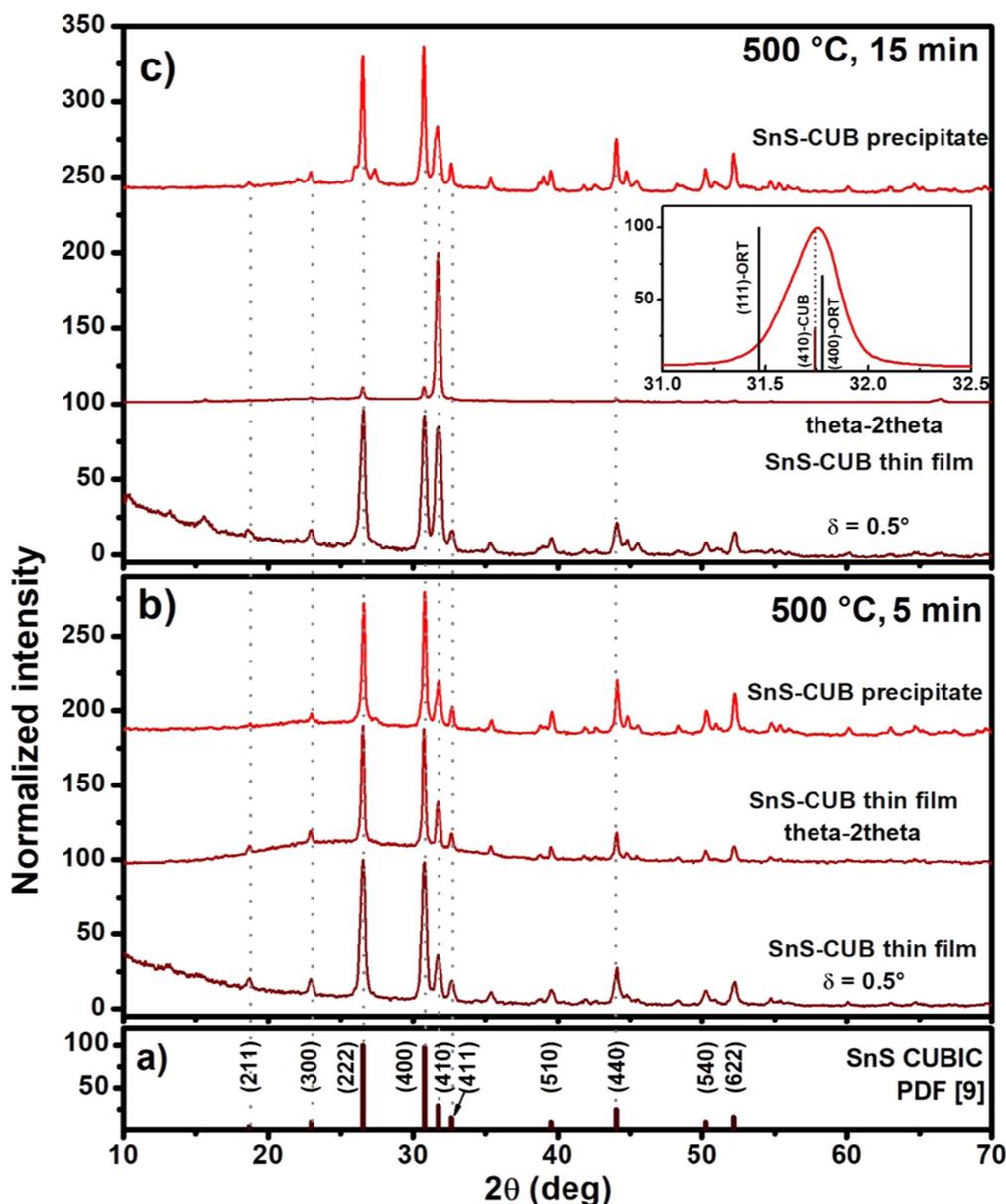


**Figure 3.** (a) Proposed powder diffraction file (PDF) for SnS-CUB with diffraction planes ( $hkl$ ) reported in [9]; (b) XRD patterns for as-prepared thin film and precipitate; (c) and (d) for samples heated for 30 min at a nitrogen pressure 70 Torr at 300 °C and 400 °C.

pattern still closely resembles that of the pattern in figure 4(a) of SnS-CUB.

The meta-stability of SnS-CUB predicted in theoretical studies [17] is yet seen manifested clearly in thin film heated at 500 °C for 30 min shown in figure 5(b). In the GIXRD pattern recorded at grazing angle 0.5°, which examines the top 70–80 nm sampling depth on the film, shows that the (410) peak of the SnS-CUB is already the dominant one. This shows that structural transformation had advanced further, compared with the film heated for 15 min. The XRD pattern recorded in the theta-2theta mode now contains one peak; all others belonging to SnS-CUB are now absent. This peak is located at  $2\theta$  of 31.76° and corresponds to an inter-planar distance 2.8152 Å. If this is assumed to arise from highly oriented (410) planes of SnS-CUB, the unit cell dimension is 11.6074 Å, which is its reliable value [16]. We may also assume that this peak arises from highly oriented (400) planes

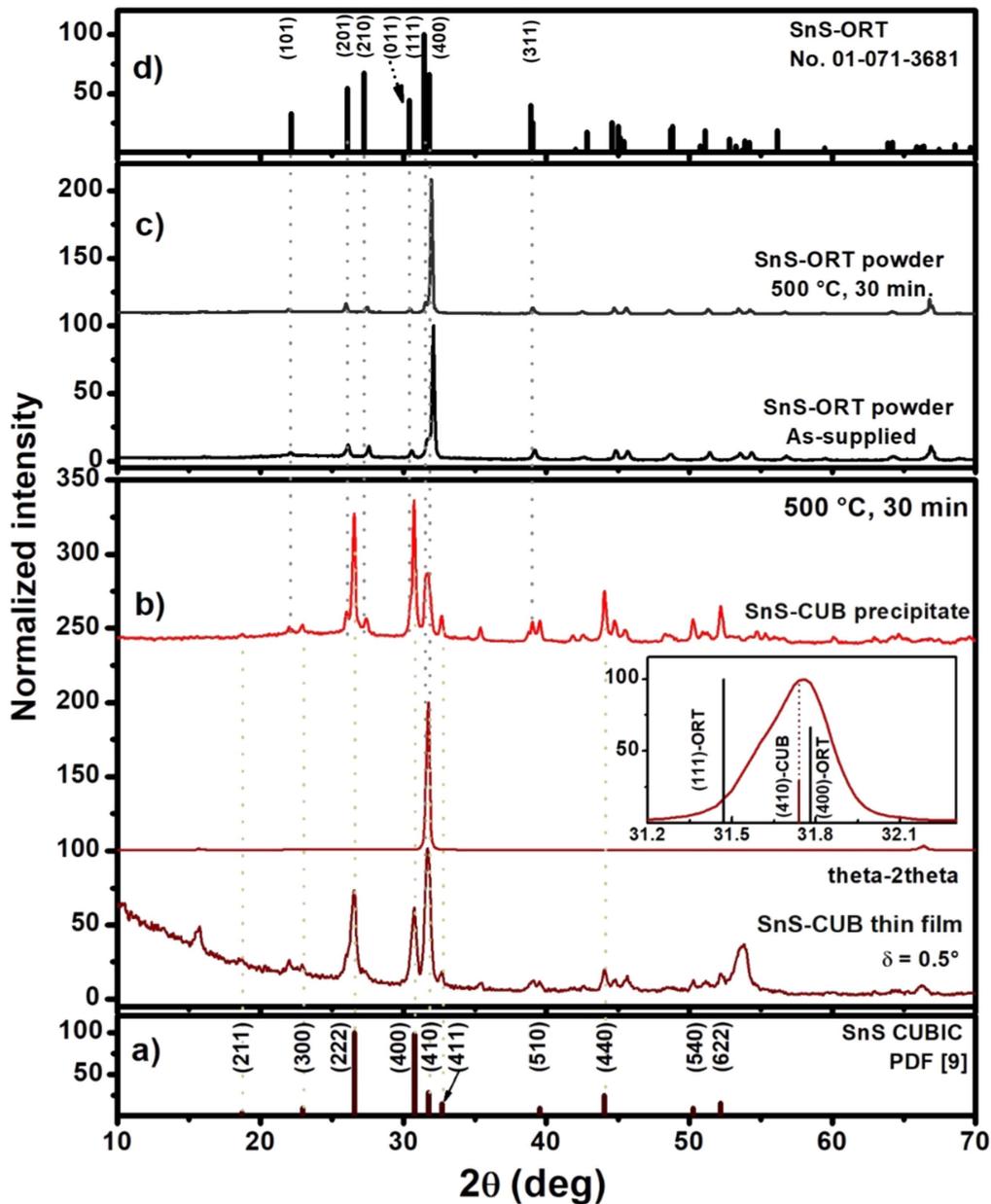
of SnS-ORT. If so, the longest axis of the orthogonal SnS unit cell is 11.2608 Å, which is remarkably close to the value 11.254 Å reported for it for herzenbergite (SnS-ORT) crystal heated to 500 K. This detail is described in the inset. The prolonged heating at 500 °C for 30 min the SnS-CUB film shows some meta-stability—but not entirely; the top layer (30 nm or so) in the film is still holding on to its highly distorted internal structure, showing the characteristic peaks of SnS-CUB. This is in accordance with very small difference in free energy, 2 kJ mol<sup>-1</sup> higher for SnS-CUB compared with that of SnS-ORT [17]. Such estimate was based on  $a = 11.5$  Å for SnS-CUB, and not nearly 11.58–11.62 Å seen in the experimental results. For SnS-CUB precipitate heated to the same extent, the XRD pattern shows the characteristic peaks of SnS-CUB, even though there is an indication that a conversion to SnS-ORT sets-in. The XRD pattern given in figure 5(c) for commercial SnS-ORT powder are identical for



**Figure 4.** (a) PDF for SnS-CUB [9]; (b) GIXRD for SnS-CUB thin film recorded at grazing incidence  $0.5^\circ$  and XRD for thin film and precipitate recorded in standard theta-2theta mode for samples heated for 5 min at a nitrogen pressure 70 Torr at  $500^\circ\text{C}$ ; (c) GIXRD for SnS-CUB thin film at grazing incidence  $0.5^\circ$  and XRD for thin film and precipitate in standard mode for samples heated for 15 min at a nitrogen pressure 70 Torr at  $500^\circ\text{C}$ .

samples as-supplied and after it had been heated for 30 min at  $500^\circ\text{C}$ . These patterns differ in relative intensities with respect to the pattern for SnS-ORT given in figure 5(d) based on neutron scattering from herzenbergite crystal at 500 K. The dominant peak in the SnS-ORT powder samples is for (400) planes. These being powder samples, their behavior cannot be explained via preferential orientation of these planes parallel to a substrate plane, which could occur in the case of SnS-CUB transformed to oriented SnS-ORT (seen in figure 5(b)). We note here that in a report on SnS-CUB and SnS-ORT produced by atomic layer deposition, where the growth can be directed toward either of the structures, the diffraction peak located at  $31.76^\circ$  was assigned to the crystalline planes (111) of SnS-ORT [32].

XRD results in figure 6 are presented to illustrate that the crystallographic transition of SnS-CUB to SnS-ORT greatly depends on the thermal processing condition. When the thin film is heated at  $425^\circ\text{C}$  for 30 min at a pressure 30 Torr of nitrogen, with no SnS-CUB or SnS-ORT powder placed in the Petri dish, the increase in the relative intensity for (410) peak is already noted. This would mean that a small thickness of the film (intuitively 30 nm) in the glass/film interface at the depth of the SnS-CUB film (400 nm in thickness) would have changed to highly oriented SnS-CUB and/or SnS-ORT. When the film is heated at  $435^\circ\text{C}$  for 60 min, with other conditions remaining the same, the (410) peak has increased in intensity substantially, but still shows the characteristic peaks of SnS-CUB. Again, the inset shows that the major



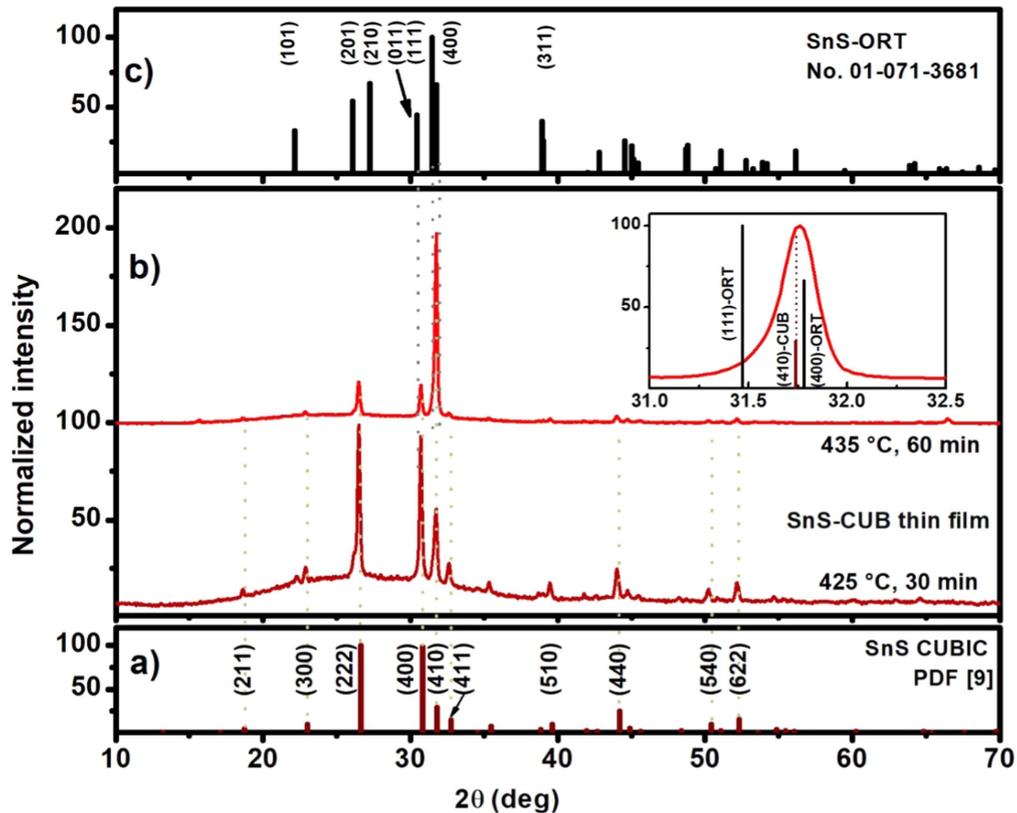
**Figure 5.** (a) PDF for SnS-CUB [9]; (b) GIXRD for SnS-CUB thin film recorded at grazing incidence  $0.5^\circ$  and XRD for thin film and precipitate recorded in theta-2theta mode for samples heated for 30 min at a nitrogen pressure 70 Torr at  $500^\circ\text{C}$ ; (c) XRD for commercial SnS-ORT powder as-supplied and for powder heated for 30 min at a nitrogen pressure 70 Torr at  $500^\circ\text{C}$ ; (d) a standard powder diffraction file for SnS-ORT (herzenbergite-syn.). The inset helps assign the major peak to a crystalline structure—SnS-CUB or SnS-ORT.

peak may be assigned to oriented SnS-CUB or SnS-ORT planes. The transition initiated at the glass/film interface has advanced further. We shall present below that the structural transformation evidenced in these results greatly affects the optical and electrical characteristics of the films.

### 3.5. Optical and electrical properties of SnS-CUB

Optical transmittance ( $T$ ) and reflectance ( $R$ ) of thin films of SnS-CUB, which retains the crystalline structure (as per the XRD results of figures 3 and 4) in its entire thickness ( $d = 400$  nm approx.) are given in figures 7(a) and (b). The optical absorption coefficient ( $\alpha$ ) of the material of these films was obtained from the fractional values of  $T$  and  $R$  by

considering multiple reflections within the film [33]:  $T = [(1 - R)^2 e^{-\alpha d}] / [1 - R^2 e^{-2\alpha d}]$ . These values are given in figure 7(c). The interpolation of the  $\alpha$ -data toward the photon energy ( $h\nu$ ) provides an approximate value for  $E_g$  of the semiconductor material in the film. It is seen that as the temperature of heating increased from as-prepared ( $8^\circ\text{C}$ – $17^\circ\text{C}$ ) to  $500^\circ\text{C}$  (5 min), the value of  $E_g$  decreased from 1.76 to 1.59 eV. Analyses of the type of bandgap (direct or indirect) and the type of electronic transition (permitted or forbidden according to spectroscopic selection rules), based on the atomic orbitals from which the valance band and conduction bands are derived, require  $(\alpha h\nu)^m$  plotted against the photon energy [34]. For direct gap with forbidden



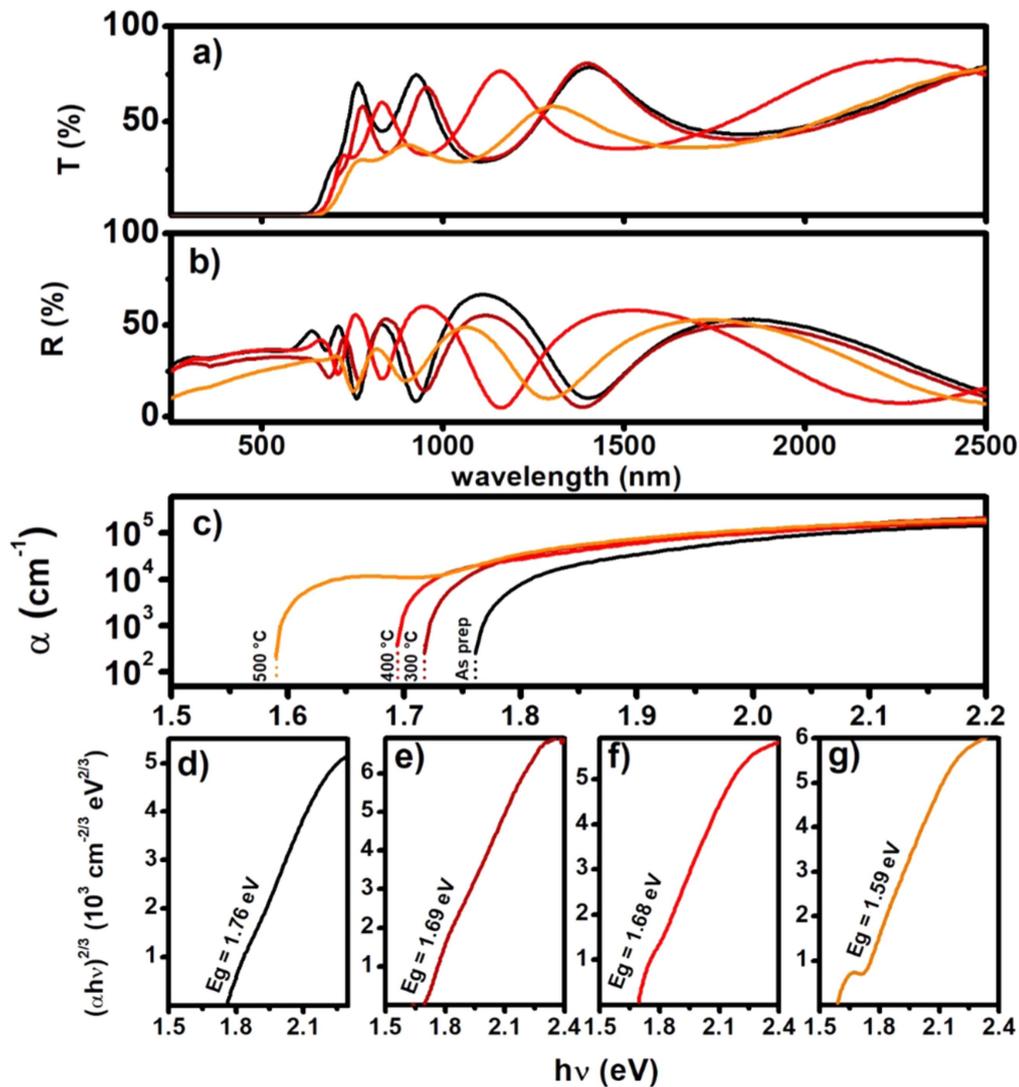
**Figure 6.** (a) PDF for SnS-CUB [9]; (b) XRD for SnS-CUB thin film recorded in standard mode for samples heated for 30 min at a nitrogen pressure 30 Torr at 425 °C and for 60 min at a nitrogen pressure 30 Torr at 435 °C; (c) a standard powder diffraction file for SnS-ORT (herzenbergite-syn.); inset figure helps assign the crystalline structure.

electronic transitions in the optical absorption,  $m = 2/3$  gives straight line plots, as in figures 7(d)–(g). There exists a degree of uncertainty in the assignment of exact values of  $E_g$  for the heated films from these figures, because optical interference in the thin films occurs close to the onset of optical absorption at wavelength near 750 nm (1.65 eV), as seen in figure 7(a). While the optical transmittance is recorded at normal incidence (angle of incidence = 0°), it is done at 5° for reflectance measurement, which increases the optical path in the film. A consequence of this is that the interference peaks, troughs in the reflectance, do not complement exactly the crusts in the transmittance spectra. Thus, the plots lack exact linearity in the entire interval of values given. But linearity does prevail in a photon energy interval of more than 0.5 eV in all cases. This behavior of the optical absorption coefficient establishes that irrespective of heating at temperatures up to 500 °C (5 min),  $E_g$  is direct gap for SnS-CUB: (d) 1.76 eV (as-prepared), (e) and (f) 1.68–1.69 eV (heated at 300 °C–400 °C), and, (g) 1.59 eV approx. (heated at 500 °C). Such large direct  $E_g$  distinguishes SnS-CUB from SnS-ORT. In figure 7(b) is seen that the average optical reflectance of the films is nearly 0.36 (36%), which places the refractive index of the films at approximately 4.

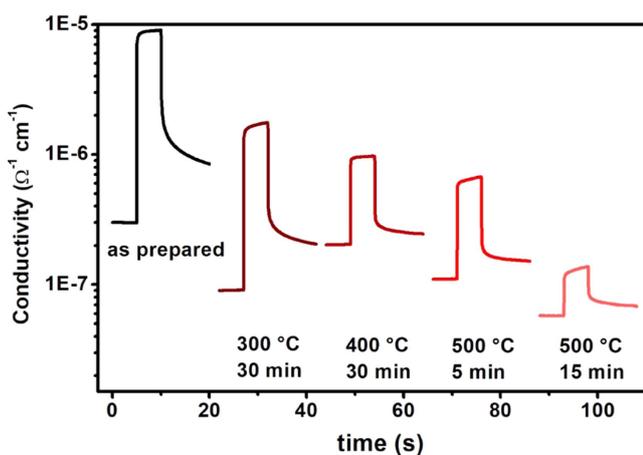
In figure 8 are given the photoconductivity responses of the SnS-CUB films, as-prepared and heated at 300 °C–500 °C, which retain the cubic structure. Heating leads to a progressive decrease in the photoconductivity in these cases.

XRD patterns in figures 3 and 4 showed that heating did not cause increase in the crystalline grain diameter in the films—it remained nearly 40 nm. While EDS in figure 1 showed that Sn/S ratio stayed unaltered after the heating, ppm level loss of sulfur during heating in vacuum environment was expected. Since the p-type electrical conductivity in SnS thin film is due to sulfur excess, its loss would cause a decrease in the electrical conductivity as seen here.

Figure 9 shows the optical and electrical properties of the SnS-CUB films in which a structural/orientational transformation has taken place. According to the XRD data given in figures 5 and 6, this happened in films heated at 500 °C for 30 min, and in those heated at 425 °C (30 min) and 435 °C (60 min), but at a pressure 30 Torr of nitrogen. Again, the  $T$  and  $R$  data in (a) has been used to estimate values of  $\alpha$  in (b). Regarding the type of  $E_g$ , we find that films heated at 425 °C and 435 °C, which still contain SnS-CUB evidenced in XRD, may be assigned with direct gap of 1.69 and 1.52 eV, respectively, whereas for the film heated at 500 °C (30 min) an indirect bandgap of 1.24 eV is appropriate. The latter is typical of SnS-ORT films, where for bulk material 1.1 eV (indirect) is an often-cited value. The electrical conductivity plots in the bottom panel of figure 9 illustrates a noteworthy feature: heating the SnS-CUB film at 425 °C nearly conserves the  $E_g$ ; it is structurally close to the standard SnS-CUB as evidenced in XRD, but the electrical conductivity in the dark has increased by one order of magnitude, to  $2.5 \times 10^{-6} \Omega^{-1}$



**Figure 7.** (a) and (b) Optical transmittance and reflectance of SnS-CUB film, as-prepared and heated at 300 °C and 400 °C for 30 min and 500 °C for 5 min; (c) optical absorption coefficient; (d)–(g) analyses of optical bandgap of the films.

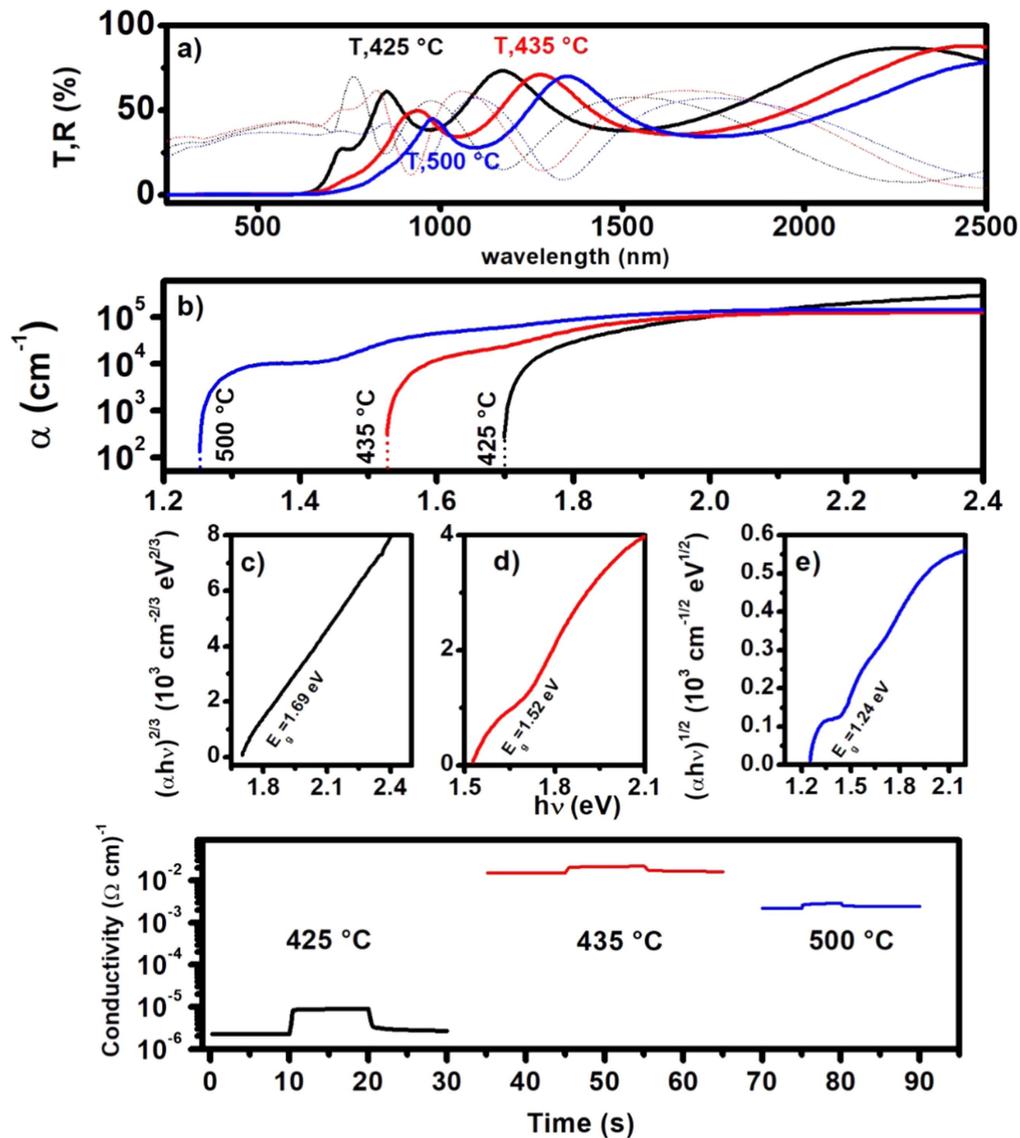


**Figure 8.** Photoconductivity response of SnS-CUB films recorded for as-prepared and heated films; the intensity of illumination used was  $850 \text{ W m}^{-2}$  (tungsten halogen).

$\text{cm}^{-1}$  and the photoconductivity increased to  $1.5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  an improvement over that of the as-prepared SnS-CUB film of figure 8. Such increase in the electrical conductivity was not possible under the heat processing represented in figure 8. The increase in the electrical conductivity is more pronounced,  $0.001\text{--}0.01 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , in SnS-CUB films heated at 435 °C and 500 °C (30 min). This increase is ascribed to the orientation and/or crystalline transformation in the underlying component in the film.

### 3.6. Relevance of stable and metastable SnS-CUB in applications

A summary of results on the stability of crystalline structure of SnS-CUB and its meta-stability at elevated temperatures, which implies orientation of (410) planes of SnS-CUB film or its partial conversion to oriented SnS-ORT, is given in table 1. In designing nonlinear optical applications or optoelectronic devices, it is important to know whether the peculiar crystalline structure lacking a center of symmetry in SnS-



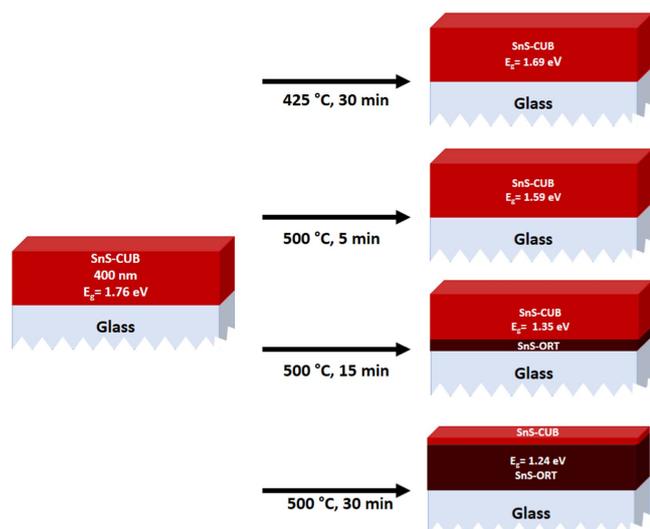
**Figure 9.** (a)–(e) Optical properties of the SnS-CUB films subjected to heating as specified; and photoconductivity response of these films.

CUB is left intact after heating the film at 400 °C–500 °C, which may occur under laser pulses. We find that in as-prepared SnS-CUB, the lattice constant  $a$  is 11.5712 Å; upon heating the film or powder at 300 °C, it is 11.5859 Å. This may be considered as the stable value for  $a$ . The crystalline grain diameter in the SnS-CUB film, of approximately 400 nm in thickness, is 400 Å (40 nm) by duly considering the error estimates. Upon heating the film or precipitate at 400 °C, 425 °C, 435 °C or 500 °C, the lattice constant seem to settle down to a value 11.59–11.62 Å. The crystalline grain diameter is still at 400 Å even after heating at these high temperatures. By considering such variations with temperature, a value for  $a = 11.60$  Å and 32 units of SnS (formula mass, 150.775 amu) per cell of volume  $a^3$  is accepted for the structure. This shows a value of  $5.13 \text{ g cm}^{-3}$  for the mass density of SnS-CUB; with  $a = 11.59$  Å, the value will be  $5.146 \text{ g cm}^{-3}$ . This mass density is not distinct from that of SnS-ORT, for which in a unit cell of volume  $4.2420 \times 11.3200 \times 4.0500 \text{ Å}^3$  with 4 formula units, the

calculated value is  $5.15 \text{ g cm}^{-3}$  [35]. It is the atomic arrangement within the large cubic cell, responsible for the large  $E_g$  of 1.7 eV (direct) of SnS-CUB compared with 1.1 eV (indirect) of SnS-ORT [17]. We have not made *in situ* XRD measurement on the SnS-CUB samples maintained at these elevated temperatures. It would be interesting to find out whether it retains the distorted structure at the high temperatures or maintains a more ordered structure (rock salt), in which the triple-peak signature of SnS-CUB disappears and diffraction peaks will only be of all-odd, all-even combinations of integers defining the Miller indices ( $hkl$ ) of the diffracting planes as discussed in [13]. According to theoretical studies [17] only SnS and SnSe could hold on to the large cubic structure described here; in SnTe, rock salt structure holds stability. Overall, we consider that thermal stability of SnS-CUB described in this study backs the development of optical or optoelectronic devices based on its distorted structure, direct bandgap and high optical absorption coefficient.

**Table 1.** Summary of results from EDS, XRD, optical and electrical characteristics obtained on SnS-CUB thin film samples, precipitate and SnS-ORT powder as-prepared/supplied and after they were heated to different temperatures.

Process: Temp (°C), duration	Pressure, appearance of film	S/Sn ratio EDS	Lattice parameter $a$ (Å)	Cryst. grain diam. (Å)	Rel. Int. (222)	Rel. Int. (400)	Rel. Int. (410)	$E_g$ (eV)	$\sigma$ ( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup>
As pre 8 °C–17 °C	760 Torr, brown and spec. refl.	0.96	11.5712 ± 0.0043	420 ± 23	100	94.2	39.9	1.76	Dark = 3.0 × 10 <sup>-7</sup> Light = 9.02 × 10 <sup>-6</sup>
300, 30 min film	70 Torr, brown spec. refl.	0.94	11.5859 ± 0.0029	420 ± 16	100	97.1	38.1	1.69	Dark = 9.08 × 10 <sup>-8</sup> Light = 1.76 × 10 <sup>-7</sup>
Precipitate 400, 30 min film	70 Torr, dark 70 Torr, gray, spec. refl.	0.86 0.97	11.5878 ± 0.0042 11.5919 ± 0.0027	366 ± 44 480 ± 77	91 100	100 97	36.6 39	— 1.68	— Dark = 2.03 × 10 <sup>-7</sup> Light = 9.74 × 10 <sup>-7</sup>
Precipitate 500, 5 min film	70 Torr, black 70 Torr, gray, spec. reflective	0.87 0.94	11.5863 ± 0.0033 11.6141 ± 0.0048	370 ± 31 397 ± 18	90 100	100 98	36 49	— 1.59	— Dark = 1.10 × 10 <sup>-7</sup> Light = 6.72 × 10 <sup>-7</sup>
Precipitate 500, 15 min film	70 Torr, black 70 Torr, gray and spec. refl.	0.85 0.97	11.5971 ± 0.0039 11.6162 ± 0.0088	381 ± 69 395 ± 86	92 11	100 11	40 100	— 1.34	— Dark = 5.76 × 10 <sup>-8</sup> Light = 1.38 × 10 <sup>-7</sup>
† Precipitate 500, 30 min film	70 Torr, black 70 Torr, gray and spec. refl.	0.84 0.97	11.6250 ± 0.0024 11.6145	355 ± 71	94 0.4	100 0.75	47 100	— 1.24	— Dark = 2.16 × 10 <sup>-3</sup> Light = 2.89 × 10 <sup>-3</sup>
Precipitate 425, 30 min film	70 Torr, black 30 Torr, brown, spec. refl.	0.85 —	11.6229 ± 0.0039 11.6329 ± 0.0128	341 ± 96 416 ± 54	91 100	100 94	50 57	— 1.69	— Dark = 2.29 × 10 <sup>-6</sup> Light = 9.05 × 10 <sup>-6</sup>
435, 60 min film	30 Torr, gray and spec. refl.	0.86	11.6294 ± 0.0195	426 ± 63	23	22	100	1.52	Dark = 1.53 × 10 <sup>-2</sup> Light = 2.18 × 10 <sup>-2</sup>
SnS-ORT powder as suppl.	Gray and shiny	0.95	$a = 11.1182$ $b = 3.9714$ $c = 4.3102$	328 ± 49	—	—	—	—	—
500, 30 min	70 Torr, gray, shiny	0.94	$a = 11.1744$ $b = 3.9869$ $c = 4.3335$	389 ± 11	—	—	—	—	—



**Figure 10.** Schematics for stability of SnS-CUB thin film and its meta-stability under distinct heating condition leading to preferential orientation in SnS-CUB and/or conversion to SnS-ORT.

Figure 10 shows a scheme which represents the changes in the film when the meta-stability of SnS-CUB manifests as partial conversion/orientation of a layer in the glass/film interface and progresses toward the film surface. Such a scheme is based on the evidence from the GIXRD results. For the novel applications for optical devices in which the lack of center-of-symmetry of SnS-CUB is the basic property desired, stability of SnS-CUB is guaranteed in short processing time of a few minutes even at temperature 500 °C. But what is seen as the metastable behavior of SnS-CUB in which a layer of the film take up a preferential orientation or converting itself to a structurally distinct and oriented SnS-ORT upon heating, may be useful. As photovoltaic absorber film, a layer of material with bandgap of 1.2 eV (approx.) produced underneath the top layer of SnS-CUB of bandgap 1.7 eV would improve the optical absorption. In the initial report on the use of SnS-CUB film in solar cells [7] reporting 1% conversion efficiency, heat processing of solar cell structure was not considered. Future work on solar cells of SnS-CUB may try out the guidelines set on heat processing of the material to improve cell performance. Heating the film at temperature 425 °C–435 °C would help control the electrical conductivity and optical absorption of the film. Such control would be decisive in the open circuit voltage, depletion layer width, and efficacy in the optical absorption within it to increase the short circuit current density.

#### 4. Conclusions

Chemical deposition of SnS-CUB thin films takes place on different substrates; the precipitate settling to the bottom of the beaker too is of the same crystalline structure. We presented a detailed analysis of the experimental results on thermal stability of SnS-CUB thin films and precipitate. Under short-time thermal processing, both samples remain

stable at temperatures up to 500 °C. Depending on the process parameters, meta-stability in SnS-CUB is evidenced at temperatures 435 °C–500 °C, in which partial transformation takes place in the film at the glass/film interface to highly oriented SnS-CUB or SnS-ORT. This modification also leads to a reduction in the bandgap, improved optical absorption of the film, and an increase in its electrical conductivity. The results presented set guidelines for thermal processing of SnS-CUB for specific device applications. The overall message contained here is that SnS-CUB is stable at temperatures up to 500 °C. Its meta-stability under certain conditions of heating brings-in much versatility for application because the electrical and optical properties may be desirably modified.

#### Acknowledgments

SnS-CUB Powder samples were prepared for these studies by group member Ana Karen Martínez P Thin film of titanium was prepared by Antonio Mina. SEM-EDS measurements were done by José Campos; XRD patterns were recorded by Maria Luisa Ramón García; Oscar Gomez Daza assisted in heat treatment of the films and in the optical measurement. Financial support for the work came from CONACYT – SENER project CeMIESol 50 and DGAPA-PAPIIT UNAM project IN116015. Infrastructure support from CONACYT Project LIFYCS was available. VEGF acknowledges the graduate fellowship from CONACYT-México.

#### ORCID iDs

P K Nair  <https://orcid.org/0000-0003-3076-0329>

#### References

- [1] Parenteau M and Carlone C 1990 Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors *Phys. Rev. B* **41** 5227–34
- [2] Wei G-P, Zhang Z-L, Zhao W-M, Gao X-H, Chen W-Q, Tanamura H, Yamaguchi M, Noguchi H, Nagatomo T and Omoto O 1994 Investigation on SnS film by RF sputtering for photovoltaic application *Proc. 1994 IEEE 1st World Conf. Photovolt. Energy Convers.—WCPEC (A Jt. Conf. PVSC, PVSEC PSEC)* vol 1, pp 365–8
- [3] Sinsersuksakul P, Sun L, Lee S W, Park H H, Kim S B, Yang C and Gordon R G 2014 Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells *Adv. Energy Mater.* **4** 1–7
- [4] Steinmann V *et al* 2014 3.88% efficient tin sulfide solar cells using congruent thermal evaporation *Adv. Mater.* **26** 7488–92
- [5] Sites J R and Liu X 1995 Performance comparison between polycrystalline thin-film and single crystal solar cells *Prog. Photovolt.* **3** 307–14
- [6] Abutbul R E, Segev E, Zeiri L, Ezersky V, Makov G and Golan Y 2016 Synthesis and properties of nanocrystalline  $\pi$ -SnS—a new cubic phase of tin sulphide *RSC Adv.* **6** 5848–55

- [7] Garcia-Angelmo A R, Romano-Trujillo R, Campos-Álvarez J, Gomez-Daza O, Nair M T S and Nair P K 2015 Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure *Phys. Status Solidi a* **212** 2332–40
- [8] Abutbul R E, Segev E, Samuha S, Zeiri L, Ezersky V, Makov G and Golan Y 2016 A new nanocrystalline binary phase: synthesis and properties of cubic tin monoselenide *CrystEngComm* **18** 1918–23
- [9] Nair P K, Garcia-Angelmo A R and Nair M T S 2016 Cubic and orthorhombic SnS thin-film absorbers for tin sulfide solar cells *Phys. Status Solidi a* **213** 170–7
- [10] Greyson E C, Barton J E and Odom T W 2006 Tetrahedral zinc blende tin sulfide nano- and microcrystals *Small* **2** 368–71
- [11] Avellaneda D, Delgado G, Nair M T S and Nair P K 2007 Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells *Thin Solid Films* **515** 5771–6
- [12] Gao C, Shen H, Sun L, Huang H, Lu L and Cai H 2010 Preparation of SnS films with zinc blende structure by successive ionic layer adsorption and reaction method *Mater. Lett.* **64** 2177–9
- [13] Burton L A and Walsh A 2012 Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS<sub>2</sub>, and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> *J. Phys. Chem. C* **116** 24262–7
- [14] Nair M T S and Nair P K 1991 Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films *Semicond. Sci. Technol.* **6** 132–4
- [15] Garcia-Angelmo A R, Nair M T S and Nair P K 2014 Evolution of crystalline structure in SnS thin films prepared by chemical deposition *Solid State Sci.* **30** 26–35
- [16] Abutbul R E, Garcia Angelmo A R, Burshtein Z, Nair M T S, Nair P K and Golan Y 2016 Crystal structure of a large cubic tin mono-sulfide polymorph: an unraveled puzzle *CrystEngComm* **18** 5188–94
- [17] Skelton J M, Burton L A, Oba F and Walsh A 2017 Chemical and lattice stability of the tin sulfides *J. Phys. Chem. C* **121** 6446–54
- [18] Mariano A N and Chopra K L 1967 Polymorphism in some IV–VI compounds induced by high pressure and thin-film epitaxial growth *Appl. Phys. Lett.* **10** 282–4
- [19] Abutbul R E, Segev E, Zeiri L, Ezersky V, Makov G and Golan Y 2016 Synthesis and properties of nanocrystalline  $\pi$ -SnS—a new cubic phase of tin sulphide *RSC Adv.* **6** 5848–55
- [20] Nair P K, Barrios-Salgado E and Nair M T S 2016 Cubic-structured tin selenide thin film as a novel solar cell absorber *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **213** 2229–36
- [21] Barrios-Salgado E, Rodríguez-Guadarrama L A, Garcia-Angelmo A R, Campos Álvarez J, Nair M T S and Nair P K 2016 Large cubic tin sulfide–tin selenide thin film stacks for energy conversion *Thin Solid Films* **615** 415–22
- [22] Ahmet I Y, Hill M S, Johnson A L and Peter L M 2015 Polymorph-selective deposition of high purity SnS thin films from a single source precursor *Chem. Mater.* **27** 7680–8
- [23] Chalapathi U, Poornaprakash B and Park S H 2017 Effect of post-deposition annealing on the growth and properties of cubic SnS films *Superlattices Microstruct.* **103** 221–9
- [24] Nair P K, Nair M T S, Zingaro R A and Meyers E A 1994 XRD, XPS, optical and electrical studies on the conversion of SnS thin films to SnO<sub>2</sub> *Thin Solid Films* **239** 85–92
- [25] Barrios-Salgado E, Nair M T S and Nair P K 2016 Thin films of n-type SnSe<sub>2</sub> produced from chemically deposited p-type SnSe *Thin Solid Films* **598** 149–55
- [26] Nair P K, Martínez A K, Garcia-Angelmo A R, Barrios-Salgado E and Nair M T S 2018 Thermoelectric prospects of chemically deposited PbSe and SnSe thin Thermoelectric prospects of chemically deposited PbSe and SnSe thin films *Semicond. Sci. Technol.* **33** 035004
- [27] Hodes G 2002 *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films* (New York: Marcel Dekker) 9780203909096
- [28] Arias-Carbajal Readigos A, Garcia V M, Gomezdaza O, Campos J, Nair M T S and Nair P K 2000 Substrate spacing and thin-film yield in chemical bath deposition of semiconductor thin films *Semicond. Sci. Technol.* **15** 1022–9
- [29] Nair P K, Garcia V M, Gomez-Daza O and Nair M T S 2001 High thin-film yield achieved at small substrate separation in chemical bath deposition of semiconductor thin films *Semicond. Sci. Technol.* **16** 855–63
- [30] Devika M, Reddy N K and Gunasekhar K R 2011 Structural, electrical, and optical properties of as-grown and heat treated ultra-thin SnS films *Thin Solid Films* **520** 628–32
- [31] Banu S, Jin S, Joo Y, Gwak J and Cho A 2016 Tin monosulfide (SnS) thin films grown by liquid-phase deposition *Sol. Energy* **145** 33–41
- [32] Bilousov O V, Ren Y, Törm Dahl T, Donzel-Gargand O, Ericson T, Platzer-Björkman C, Edoff M and Höglund C 2017 Atomic layer deposition of cubic and orthorhombic phase tin monosulfide *Chem. Mater.* **29** 2969–78
- [33] Pankove J I 1975 *Optical Processes in Semiconductors* (New York: Dover) p 94
- [34] Smith R A 1978 *Semiconductors* 2nd edn (Cambridge: Cambridge University Press) p 312
- [35] Chattopadhyay T, Pannetier J and Von Schnering H G 1986 Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe *J. Phys. Chem. Solids* **47** 879–85



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

## Thin Solid Films

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/tsf](http://www.elsevier.com/locate/tsf)

## Thin film solar cells of chemically deposited SnS of cubic and orthorhombic structures

Victoria Elena González-Flores, Rohini Neendoor Mohan, Rafael Ballinas-Morales, M.T.S. Nair\*, P.K. Nair

Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Temixco, Morelos, 62580, Mexico

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Tin sulfide  
Cubic structure  
Orthorhombic structure  
Solar energy  
Renewable energy  
Thin film solar cells

## ABSTRACT

Chemical bath deposition yields SnS thin films of cubic, SnS-CUB, or of orthorhombic, SnS-ORT, crystal structures. They have optical bandgaps ( $E_g$ ) of 1.7 eV and 1.1 eV, respectively. We present solar cells produced by depositing these SnS thin films on glass substrates coated with F-doped SnO<sub>2</sub> (SnO<sub>2</sub>:F) as transparent conducting oxide (TCO) and CdS film of  $E_g$ , 2.6 eV as window layers. Chemical bath for depositing SnS-CUB thin films contained thioacetamide, while that for SnS-ORT contained thiosulfate as the source of sulfide. With SnS-CUB, TCO/CdS(80 nm)/SnS-CUB(400 nm)/C-Ag solar cells showed open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 0.368 V, short circuit current density ( $J_{sc}$ ) of 2.7 mA/cm<sup>2</sup>, fill factor ( $FF$ ) of 33% and conversion efficiency ( $\eta$ ) of 0.33%. Solar cells with CdS (120 nm) SnS-ORT (1200 nm) thin films showed  $V_{oc}$ , 0.336 V;  $J_{sc}$ , 13 mA/cm<sup>2</sup>;  $FF$ , 25% and  $\eta$ , 0.96%. For a solar cell with both SnS-CUB and SnS-ORT absorber films: TCO/CdS(80 nm)/SnS-CUB(200 nm)/SnS-ORT(300 nm)/C-Ag,  $V_{oc}$  was 0.488 V;  $J_{sc}$ , 6.96 mA/cm<sup>2</sup>,  $FF$ , 41% and  $\eta$ , 1.38%.

## 1. Introduction

Due to its optical bandgap ( $E_g$ ) compatible with the solar spectrum and formed of relatively abundant elements of low toxicity, SnS is an absorber material apt for photovoltaic applications. Until recently, SnS thin film of orthorhombic crystalline structure (SnS-ORT) with an indirect band gap of 1.1 eV was the most commonly reported one [1,2]. In 2015 [3], cubic structure of chemically deposited thin film of SnS (SnS-CUB) with a large lattice constant ( $a$ ) of 11.587 Å, and a larger  $E_g$  of 1.7 eV was reported. This cubic structure is identical with that of SnS nanocrystals with  $a$ , 11.595 Å, which is called  $\pi$ -SnS [4]. The highest conversion efficiency ( $\eta$ ) achieved in a solar cell using SnS-ORT thin film is 4.36% with short circuit current density ( $J_{sc}$ ) of 20.2 mA/cm<sup>2</sup> and open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 0.372 V, reported in 2014 [5]. For this, the SnS thin films of SnS-ORT were deposited by atomic layer deposition and subsequently annealed in H<sub>2</sub>S atmosphere. Solar cell of chemically deposited SnS-CUB thin film in the structure: stainless steel (SS)/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al/Ag, showing a higher  $V_{oc}$  of 0.47 V, but a low  $J_{sc}$  of 6.6 mA/cm<sup>2</sup>, and  $\eta$ , 1.28% was also reported in 2015 [3]. Although, the SnS-CUB is reported as metastable in comparison with SnS-ORT [6], we have observed that they are stable up to 500 °C, depending on the conditions of heating [7]. In this work, we present the results on solar cells developed in superstrate configuration using

chemically deposited thin films of SnS-ORT, SnS-CUB, as well as of both SnS-CUB and SnS-ORT sequentially deposited films, that showed improved characteristics.

## 2. Experimental

## 2.1. Chemical deposition of SnS thin films

For depositing the SnS-CUB thin film, we used the same chemical bath method that was reported earlier in [3,7]. In brief, it consists of maintaining clean Corning soda lime microscope glass slides (Corning product 2947-75 × 25, measuring 75 mm × 25 mm × 1 mm) immersed in a chemical bath containing tin(II) chloride solution and thioacetamide taken in a beaker, which was subsequently placed in a temperature-controlled circulation bath to allow for the deposition to proceed for the initial 3 h at a temperature of 17 °C, followed by the next 21 h after lowering the temperature to 8 °C. In a single deposition, thickness of the film so obtained was nearly 200 nm. Thicker films may be obtained by repeating this procedure.

For SnS-ORT thin films, the deposition bath was prepared by dissolving 2 g of anhydrous SnCl<sub>2</sub> in 10 ml of acetone in a beaker, to which was added with stirring 60 ml of 0.4 M citric acid, 70 ml of 50% triethanolamine, 6 drops of polyvinylpyrrolidone, 32 ml of 0.2 M sodium

\* Corresponding author.

E-mail address: [mtsn@ier.unam.mx](mailto:mtsn@ier.unam.mx) (M.T.S. Nair).<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.044>

Received 9 July 2018; Received in revised form 28 December 2018; Accepted 28 December 2018

Available online 30 December 2018

0040-6090/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

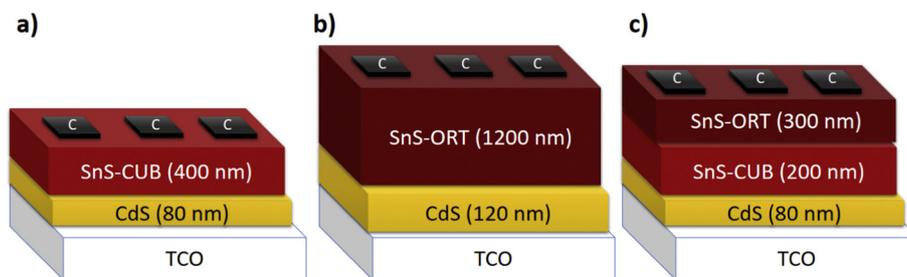


Fig. 1. Schematic of SnS solar cell structures: a) TCO/CdS/SnS-CUB/C; b) TCO/CdS/SnS-ORT/C; and c) TCO/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/C.

thiosulfate, and 48 ml of de-ionized water. All reagents used were Baker-Analyzed. The deposition was made on Corning soda lime microscope glass slides (75 mm × 25 mm × 1 mm) for characterization of the films. Prior to the deposition, the glass substrates were thoroughly cleaned, pre-treated by immersion in a Na<sub>2</sub>S solution followed by an Sn(II) solution, rinsed with water and dried. The substrates were placed vertically immersed in the chemical bath. The chemical deposition of the SnS-ORT film was made at 55 °C for 6 h in an autoclave at a pressure of 0.2 MPa (2 atm) provided by nitrogen. The thickness of this film was approximately 300 nm. In four successive depositions, film thickness of 1200 nm may be achieved.

## 2.2. Deposition of solar cells

We used commercially available SnO<sub>2</sub>:F (transparent conducting oxide, TCO)-coated glass substrates to deposit the three different solar cell structures shown schematically in Fig. 1. For these, the thin films of CdS with hexagonal crystal structure of thickness 80 nm or 120 nm were deposited using a chemical bath method reported in [3]. This was followed by the deposition of thin films of SnS-CUB and/or SnS-ORT of different thickness to produce the three structures:

- TCO/CdS/SnS-CUB with 80 nm CdS and 400 nm SnS-CUB by two successive depositions;
- TCO/CdS/SnS-ORT with 120 nm CdS and 1200 nm SnS-ORT by four successive depositions; and
- TCO/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT with 80 nm CdS and 200 nm of SnS-CUB followed by 300 nm of SnS-ORT film.

Four conductive carbon paint electrodes, each on an area 0.4 cm × 0.5 cm (0.2 cm<sup>2</sup>) were printed on the SnS film using fine-bristle brush. These would serve as electrical contact on the solar cell structures after they were heated at 250 °C for 30 min under nitrogen atmosphere at a pressure of 4 kPa (30 Torr). Finally, silver paste was applied on the carbon paint to serve as back contact electrode. The distinct thicknesses of CdS and SnS-CUB or SnS-ORT for each of the solar cells (a, b, or c) were decided after initial trials to maximize the cell parameters. Further optimization of the film thicknesses along with heating conditions may be possible.

## 2.3. Characterization methods

Thickness of the films on glass substrates was measured using an Ambios Technology XP-200 Step-profiler unit. Energy dispersive x-ray emission spectrum (EDS) of the film was recorded in a Hitachi 5500 FESEM unit. In order to minimize emission from underlying glass substrate, electron beam energy of 6 keV was used to record EDS. X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in standard ( $\theta$ -2 $\theta$ ) mode as well as in grazing incidence (GIXRD) mode, using Cu-K $\alpha$  radiation (wavelength, 1.5406 Å) on a Rigaku D Max 2000 diffractometer. JASCO 670 UV-VIS-NIR spectrophotometer was used to measure optical transmittance ( $T$ ) and reflectance ( $R$ ) of the thin films with air and a front-aluminized mirror, respectively, as references. For this, the

coatings from one side of the glass substrate was removed. Light beam made incidence on the *film-side* of substrates. To measure electrical conductivity ( $\sigma$ ), a pair of silver paint electrodes of 0.5 cm length separated at 0.5 cm was printed on the film surface. Keithley 690 multi-meter and a 230 Programmable voltage source interfaced with a computer recorded the electrical current with an applied bias of 5 V for an initial 30 s in the dark, the next 30 s under illumination (1000 W m<sup>-2</sup>), and the last 30 s after shutting the illumination off. Solar cell characteristics were recorded in the interior at 25 °C using a Sciencetech (Canada) photovoltaic testing system (PTS) utilizing a xenon lamp and filters to set the illumination at air-mass AM 1.5 Global solar spectrum at an intensity of 1000 W m<sup>-2</sup>.  $V_{oc}$  and  $J_{sc}$  (normalized to an intensity 1000 W m<sup>-2</sup>) of the cells were also measured directly under mid-day solar radiation of intensity 950–980 W m<sup>-2</sup> in order to confirm the PTS results.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Thin films of SnS - chemical composition and crystalline structure

EDS analyses of chemically deposited SnS-ORT thin films show emission peaks due to S-K $\alpha_1$ , S-K $\beta_1$ , Sn-L $\alpha_1$ , Sn-L $\beta_1$  and Sn-L $\beta_2$  at photon energies of 2.29, 3.42, 3.65 and 3.87 keV, respectively. Elemental ratio of S/Sn obtained from this semi quantitative analysis is 0.9. This ratio is distinct from unity because of adsorbed oxygen in the inter-grain regions in polycrystalline thin films. The film shows a surface morphology (SEM image, Fig. 2a) composed of particulates of up to 30 nm across in their agglomerates. The XRD pattern (Fig. 2b) of the films shows peaks that match the standard XRD pattern of SnS-ORT (Powder diffraction file, 39-0354). There exists a preferential growth of (111) crystallographic planes parallel to substrate plane. Texture coefficient ( $T_c$ ) calculated by  $T_c = \frac{(h_1k_1l_1) / I_0(h_1k_1l_1)}{(1/n) \sum_{i=1}^n [I(h_ik_1l_i) / I_0(h_ik_1l_i)]}$ , [8] for the (111) plane is 2.59, and is less than 1 for the other planes. The crystallite size calculated using the peak corresponding to this plane is 17 nm, thus suggesting that many of the particulates seen in Fig. 2a) are crystallites. No accompanying Sn-S materials such as SnS<sub>2</sub> or Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> were noticed in XRD. Based on this and the EDS results, we conclude that the deposited thin film is of SnS-ORT.

### 3.2. Optical and electrical properties

The optical transmittance ( $T$ ) and reflectance ( $R$ ) spectra of the films given in Fig. 3a) were used to calculate, considering multiple reflections [9], the optical absorption coefficients  $\alpha$  that are plotted against photon energy,  $h\nu$ , in Fig. 3b). From a plot of  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  against photon energy given in Fig. 3c), we have estimated an  $E_g$  involving indirect transition of 1.33 eV for this SnS-ORT thin film. Fig. 3 d) shows that the electrical conductivity of this film is  $4.8 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  under the dark, and  $4.4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  under illumination.

### 3.3. Solar cells

The GIXRD patterns recorded with angles of 0.5, 1.5 and 2.5° for the

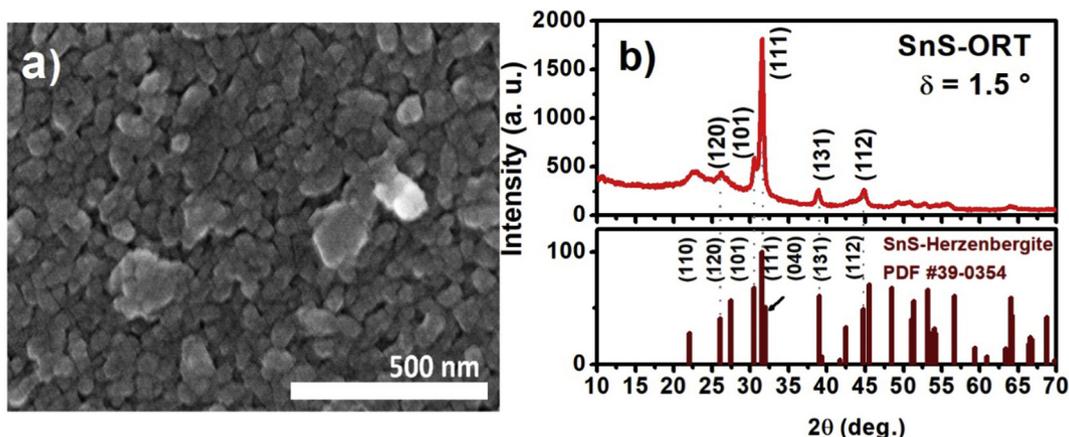


Fig. 2. a) Scanning electron micrograph image of SnS-ORT film; and b) GIXRD pattern of this thin film recorded at grazing incidence angle  $\delta$  of  $1.5^\circ$ .

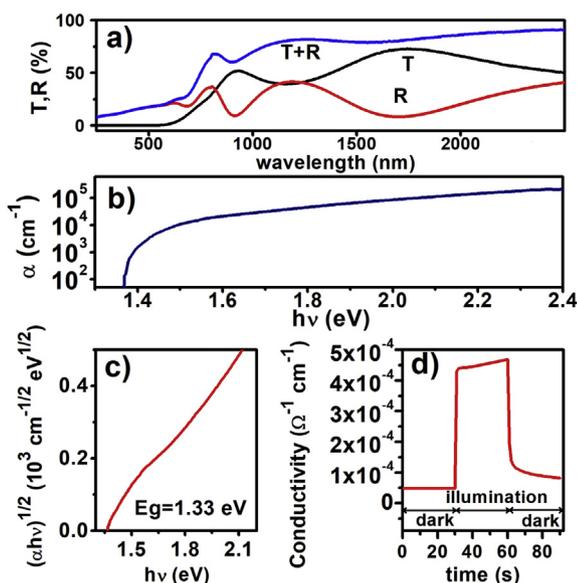


Fig. 3. a) Optical transmittance ( $T$ ) and reflectance ( $R$ ) spectra of SnS-ORT thin film of 350 nm in thickness; b) variation of optical absorption coefficient ( $\alpha$ ) versus photon energy  $h\nu$ ; c)  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $h\nu$  plot illustrating an optical bandgap of  $E_g$ ; and d) photoconductivity response of this thin film.

SnS-CUB/SnS-ORT solar cell structure (Fig. 1c) are given in Fig. 4. The diffraction pattern recorded with  $2.5^\circ$  represents a sampling depth of about 380 nm. In this, an increase in intensity of the peak due to diffraction from (222) planes of underlying SnS-CUB is noted. Similarly, the contributions from the (400) and (410) planes of SnS-CUB are also seen. Thus, the growth of film with orthorhombic structure, SnS-ORT, was not altered by the underlying SnS-CUB film. This implies that the deposition of an SnS-ORT of  $E_g$  1.33 eV on SnS-CUB film of  $E_g$  1.72 eV [3,7] is possible to obtain via sequential chemical deposition. This result is distinct from the case of SnSe thin films, where it was observed that under the same conditions of chemical bath for depositing SnSe-ORT films on glass substrates, the depositions on glass substrates with an SnS-CUB film resulted in the growth of SnSe-CUB [10]. The peaks observed at  $2\theta$  of  $37.7^\circ$  and  $51.5^\circ$  in the XRD pattern recorded for grazing incidence mode with 1.5 and  $2.5^\circ$ , correspond to the TCO, SnO<sub>2</sub>:F. Diffraction from CdS films are weak, and not discernible in the XRD pattern.

$J$ - $V$  characteristic of SnS-CUB solar cells (structure, Fig. 1a) presented in Fig. 5a) show  $V_{oc}$  of 0.368 V and  $J_{sc}$  of 2.73 mA/cm<sup>2</sup>. The SnS-ORT solar cell in Fig. 5b) has  $V_{oc}$  of 0.336 V and  $J_{sc}$  of 13 mA/cm<sup>2</sup>. Not many reports are available on SnS-CUB solar cells. In 2015, we have

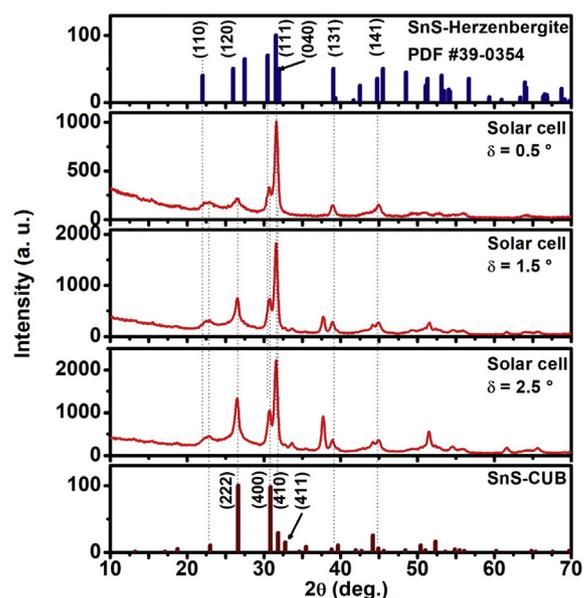


Fig. 4. XRD patterns of TCO/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT solar cell structure measured at grazing incidence angles  $\delta$ :  $2.5^\circ$ ,  $1.5^\circ$  and  $0.5^\circ$ .

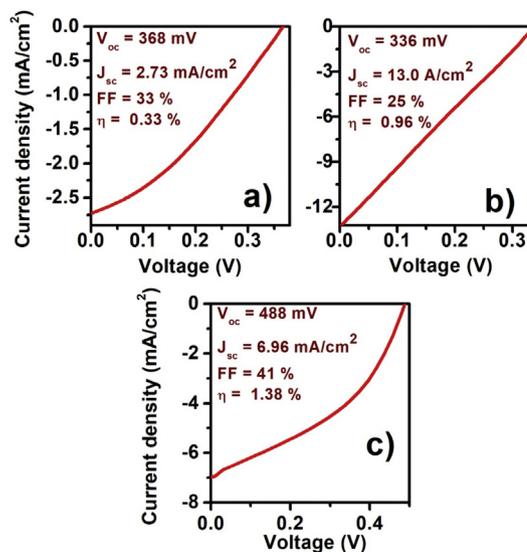


Fig. 5.  $J$ - $V$  characteristics of solar cells: a) TCO/CdS/SnS-CUB/C; b) TCO/CdS/SnS-ORT/C; and c) TCO/CdS/SnS-CUB/SnS-ORT/C.

reported SnS-CUB solar cells in substrate configuration with a  $J_{sc}$  of 6.23 mA/cm<sup>2</sup> [3], but up to 24 mA/cm<sup>2</sup> has been reported for SnS-ORT solar cells in substrate configuration [11]. This difference in current density is mainly attributed to the enhancement in grain size in SnS films achieved by post deposition heat treatments in presence of H<sub>2</sub>S. Although heat treatment at 250 °C was carried out for the SnS-ORT solar cells in the present work, no significant increment in the crystal size of the film has occurred. In the solar cell having both SnS-CUB and SnS-ORT films, the most important improvement is in the  $V_{oc}$  that is 0.488 V (Fig. 5c). Fill factor of this cell is 41% with a photovoltaic conversion efficiency of 1.38%.  $J_{sc}$  is 6.96 mA/cm<sup>2</sup>. We hope to improve upon the result on this novel SnS-CUB/SnS-ORT absorber layer via further optimization of film thicknesses and thermal processing.

#### 4. Conclusions

We reported pressure-assisted chemical deposition of SnS-ORT thin films with indirect band gap of 1.33 eV. Major finding in this work is that a composite absorber layer of the same chemical substance of a relatively abundant material of thin films of distinct optical bandgaps 1.33 and 1.7 eV may be deposited through chemical deposition for solar cells. Solar cells made using both SnS-CUB and SnS-ORT as absorber layer resulted in improved  $V_{oc}$  of 0.488 V and conversion efficiency of 1.38%. Optimization of the film thicknesses and/or thermal processing of this absorber layer are worthwhile studies for future work.

#### Acknowledgments

We are grateful to María Luisa Ramón García for XRD measurements; Jose Campos for EDS and electrical measurements; Oscar GomezDaza for experimental support; CEP-UNAM, and CeMIE-Sol-P50

of SENER-CONACyT for financial support; and CONACyT, MEXICO for graduate fellowship of VGF.

#### References

- [1] M. Dhankhar, O. Pal Singh, V.N. Singh, Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 40 (2014) 214–223.
- [2] N.K. Reddy, M. Devika, E.S.R. Gopal, Review on tin (II) sulfide (SnS) material: synthesis, properties, and applications, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 40 (2015) 359–398.
- [3] A.R. Garcia-Angelmo, R. Romano-Trujillo, J. Campos-Álvarez, O. Gomez-Daza, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 212 (2015) 2332–2340.
- [4] R.E. Abutbul, E. Segev, L. Zeiri, V. Ezersky, G. Makov, Y. Golan, Synthesis and properties of nanocrystalline  $\pi$ -SnS – a new cubic phase of tin sulphide, *RSC Adv.* 6 (2016) 5848–5855.
- [5] P. Sinsermuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H.H. Park, S.B. Kim, C. Yang, R.G. Gordon, Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400496.
- [6] J.M. Skelton, L.A. Burton, F. Oba, A. Walsh, Chemical and lattice stability of the tin sulfides, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 6446–6454.
- [7] V.E. González Flores, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Thermal stability of “metastable” cubic tin sulfide and its relevance to applications, *Semicond. Sci. Technol.* 33 (2018) 075011.
- [8] A. Basak, A. Hati, A. Mondal, U.P. Singh, S.K. Taheruddin, Effect of substrate on the structural, optical and electrical properties of SnS thin films grown by thermal evaporation method, *Thin Solid Films* 645 (2018) 97–101.
- [9] D.K. Schroder (Ed.), *Semiconductor Material and Device Characterization*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [10] E. Barrios-Salgado, L.A. Rodríguez-Guadarrama, A.R. Garcia-Angelmo, J. Campos Álvarez, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Large cubic tin sulfide–tin selenide thin film stacks for energy conversion, *Thin Solid Films* 615 (2016) 415–422.
- [11] H.H. Park, R. Heasley, L. Sun, V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, D. Sinsermuksakul, Prasert Chua, T. Buonassisi, R. Gordon, Co-optimization of SnS absorber and Zn(O,S) buffer materials for improved solar cells, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 23 (2015) 901–908.



## Co-sputtered Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O films and interfacial band offsets at heterojunctions with SnS-CUB

K.C. Sanal<sup>a</sup>, Rafael Ballinas Morales<sup>a</sup>, Victoria E. González Flores<sup>a</sup>, S. Shaji<sup>b</sup>, P.K. Nair<sup>a</sup>, M.T.S. Nair<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México, Priv. Xochicalco (S/N), Temixco, Morelos, 62580, Mexico

<sup>b</sup> Facultad de Ingeniería Mecánica Y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Ciudad Universitaria, Nuevo León, 66455, Mexico



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 March 2018

Received in revised form

22 May 2018

Accepted 23 May 2018

Available online 28 May 2018

#### Keywords:

Co-sputtering

Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O

SnS-CUB

XPS

Band offset

### ABSTRACT

Zinc magnesium oxide, Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O, is a desirable candidate for a buffer/window layer in thin film solar cells. We deposited Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O film with hexagonal structure by co-sputtering of ZnO and Mg targets. Band gap of the Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O films was found to increase from 3.48 to 3.83 eV with the increase in Mg content in the film. We used X-ray photo-electron spectroscopy (XPS) to examine the interfaces formed between such Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O films and the recently reported cubic structured SnS (SnS-CUB) thin films of bandgap 1.72 eV. The valence band maxima of the materials determined from XPS show that the conduction band offset (CBO) for Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O/SnS-CUB interface is 0.39 eV. The CBO, 0.52 eV of Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O/SnS-CUB hetero junction was also calculated from electron affinities of Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O and SnS-CUB thin films which is in agreement with the CBO calculated from the XPS measurements.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Thin films of ZnMgO have been deposited by various techniques including thermal evaporation [1], magnetron sputtering [2], Molecular beam epitaxy [3], metalorganic vapour Phase epitaxy (MOVPE) [4], microwave assisted combustion (MAC) synthesis [5] and pulsed laser deposition (PLD) [6]. Theoretically, the band gap of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O films could be between 3.37 of pure ZnO and 7.8 eV of pure MgO [7–9], depending on the Mg content.

ZnMgO thin films have been investigated for their applications as channel material in thin film transistor [10], in quantum well structures [11], as gas sensors [12] and as an active layer for white LED [13]. In hetero-junction solar cells of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O/p-Si, a power conversion efficiency ( $\eta$ ) of 6% has been reported [14], while theoretical modelling predicts a maximum of 20% [15]. Thin film solar cells of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> using Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O buffer layer have shown conversion efficiency of 9.5% [16]. Zn-Mg-O as buffer layer was reported to form better junctions than CdS with SnS solar cells [17].

Buffer layers are critical in minimizing interface recombination and for providing optimum band alignment across the junction [18,19]. Inter-facial band alignment has a significant role in hetero-structure devices because the valence and conduction band offsets determine the electrical transport properties at the junction. X-ray photo-electron spectroscopy (XPS) is one of the tools for estimating the band offsets in hetero-junctions [20,21]. Previously we used XPS data to determine the band offsets in thin film interface of Zn(O,S) with cubic structured tin sulfide (SnS-CUB) [22]. Prior to this, Reddy et al. investigated the band offsets in ZnMgO/orthorhombic SnS interface by the same method [23].

In the present work, we have deposited Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O thin films using radio frequency (rf)-magnetron co-sputtering from ZnO and Mg targets. Band offset for Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O/SnS-CUB hetero-junction was estimated using XPS, and the same was verified using the calculated electron affinities of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O and SnS-CUB films.

## 2. Experimental

Thin films of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O were deposited on clean Corning microscope glass slides or quartz substrates by rf-magnetron co-sputtering, from targets of ZnO (3" dia, 99.99%, Kurt J. Lesker) and Mg (3" dia, 99.99%, Kurt J. Lesker). The targets were mounted facing

\* Corresponding author.

E-mail address: [mtsn@ier.unam.mx](mailto:mtsn@ier.unam.mx) (M.T.S. Nair).

up in a sputtering chamber at a distance of 10 cm from the substrates. The sputtering chamber was evacuated to a base pressure of  $6 \times 10^{-5}$  Torr. Deposition of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin film was made by applying different combinations of rf power to ZnO and Mg targets. A fixed rf power of 150 W for ZnO target and different rf powers in the range of 100 W–250 W were used for Mg target. The chamber pressure was kept at 6 mTorr with an argon flow rate of 10 sccm. The substrate temperature was 250 °C, which was maintained during the sputter deposition. The deposition lasted 30 min during which the substrate holder was rotated to ensure uniform film thickness.

The method of deposition of SnS-CUB thin films on glass substrates had been described elsewhere [24] and is briefly outlined here. To 10 mL of a 0.1 M Sn(II) solution, 30 mL of 3.7 M triethanolamine, 16 mL of 30%  $NH_3$  (aq.), and 10 mL of 0.1 M thioacetamide and sufficient de-ionized water were added with continuous stirring to make the final volume to 100 mL. Glass substrates were placed vertically in the solution supported on the beaker-wall. The beaker was placed in a circulation bath (PolyScience) for 3 h at 17 °C and subsequently for 21 h at 8 °C. This method produced specularly reflective SnS-CUB thin film of nearly 200 nm in thickness as discussed in Ref. [24]. The coated substrates were removed and rinsed in de-ionized water and dried. These SnS coated substrates were subsequently coated with  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films by the co sputtering method described above to obtain the heterojunction glass/SnS-CUB/ $Zn_{1-x}Mg_xO$ .

Thicknesses of the thin films were measured on a stylus profiler Ambios-XP200. Grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD) of the film was done on a Rigaku D-Max 2200 diffractometer with  $Cu-K\alpha$  radiation making an angle of  $0.5^\circ$  from the film surface. Optical transmittance (T) and specular reflectance (R) spectra of the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films deposited on quartz substrates were recorded on a Shimadzu UV-VIS-NIR 3101 PC double beam spectrophotometer. Chemical composition and surface morphology of the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films were analyzed using FESEM, Hitachi S5500 SEM equipment attached with Bruker Quantax EDX. The dark and photocurrent in the samples were measured using a Keithley 690 multimeter and 230 programmable voltage source interfaced to a computer. A pair of Ag paint electrodes printed on the surface of the film, made the electrical contact. For the photocurrent measurements a tungsten halogen lamp was used to illuminate the sample plane at an intensity of  $1000 \text{ Wm}^{-2}$ . XPS core level spectra of the films and heterojunctions were recorded on a Thermo Scientific Surface analysis spectrometer with argon-ion etch (2 keV) at an etch rate of 1 nm/s. Band offset at the  $Zn_{1-x}Mg_xO/SnS-CUB$  interface was calculated from these data. In order to find the work function of  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , p-Si/ $Zn_{1-x}Mg_xO$  hetero-junction was made, and its CV characteristics were measured using HEWLETT-PACKARD 4274 A multi-frequency LCR meter.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Chemical composition and crystalline structure of $Zn_{1-x}Mg_xO$ films

EDX spectra of the films deposited with different rf power (100 W - 250 W) to Mg target and fixed rf power to ZnO (150 W) target are given in Fig. 1. Use of 4 keV electron beam for the EDX mostly avoids the contribution of oxygen from the glass substrate. The ratio of Mg: Zn in the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  film was found to vary from 0.035 to 0.35 when rf power to the Mg target was varied from 100 W to 250 W. The value of x in  $Zn_{1-x}Mg_xO$  was calculated from EDX data and are given in Table 1. SEM images of the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films are also shown in the side panel of Fig. 1. Surfaces of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films were continuously smooth and devoid of

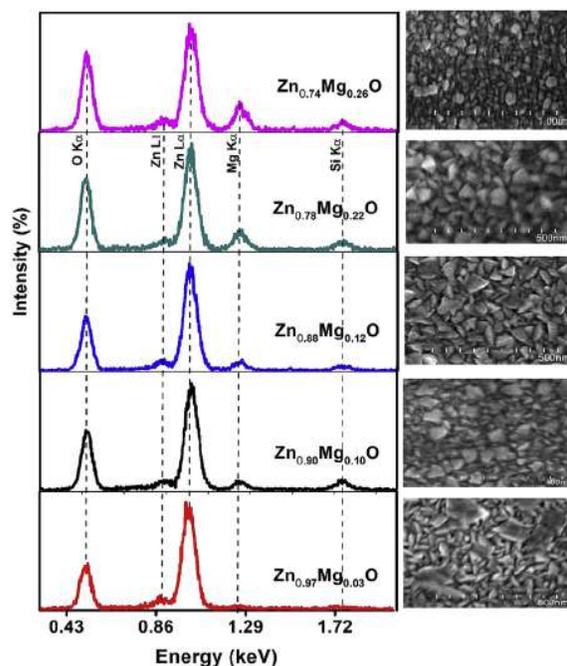


Fig. 1. EDX spectra of co-sputtered  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films with different x computed from EDX data. Corresponding SEM images are shown in the side panel.

Table 1

Composition of  $Zn_{1-x}Mg_xO$  estimated from EDX results of Fig. 2 for films prepared by varying the RF power to Mg target.

sample	RF power to Zn	RF power to Mg	thickness	estimated composition
a	150 W	100 W	71 nm	$Zn_{0.97}Mg_{0.03}O$
b	150 W	125 W	74 nm	$Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$
c	150 W	150 W	80 nm	$Zn_{0.88}Mg_{0.12}O$
d	150 W	200 W	88 nm	$Zn_{0.78}Mg_{0.22}O$
e	150 W	250 W	95 nm	$Zn_{0.74}Mg_{0.26}O$

pinholes.

GIXRD patterns of the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films with different values of x are given in Fig. 2. According to the GIXRD patterns,  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films ( $x = 0$  to 0.22) are of hexagonal (wurtzite-type) crystalline structure which indicates that incorporation of Mg in ZnO doesn't change the hexagonal crystal structure of ZnO. The crystalline structure and preferential orientation of crystal planes, in particular that of (002) planes in  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films, strongly depend on the sputtering gas-ambient (Ar, or reactive Ar + O/N) and the targets used: ZnO and MgO; ZnO:MgO or ZnO and Mg [25]. Thus, irrespective of the composition of the resulting films, the relative intensities in their XRD patterns could vary. When ZnO and Mg target undergo sputtering in Ar ambient, as here, we find that at very low rf power (100 W) on the Mg-target, the relative intensity in its XRD pattern in Fig. 2 closely follows that of ZnO or of  $Zn_{85}Mg_{15}O$  with randomly oriented crystallites (as of powder diffraction files). As the Mg-content in the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  film increases ( $x = 0.10$ ), preferential orientation of (002) planes takes place. Upon further increase in the Mg-content in the film due to increased rf power at the Mg-target, phase separation of MgO occurs. For MgO with rock salt structure and lattice constant of  $4.203 \text{ \AA}$ , the strongest diffraction (100% in intensity) is from (200) planes, at  $2\theta$  of  $42.9^\circ$ . In the XRD pattern of the film produced with rf power 250 W at Mg-target, this peak is identified. Positions of

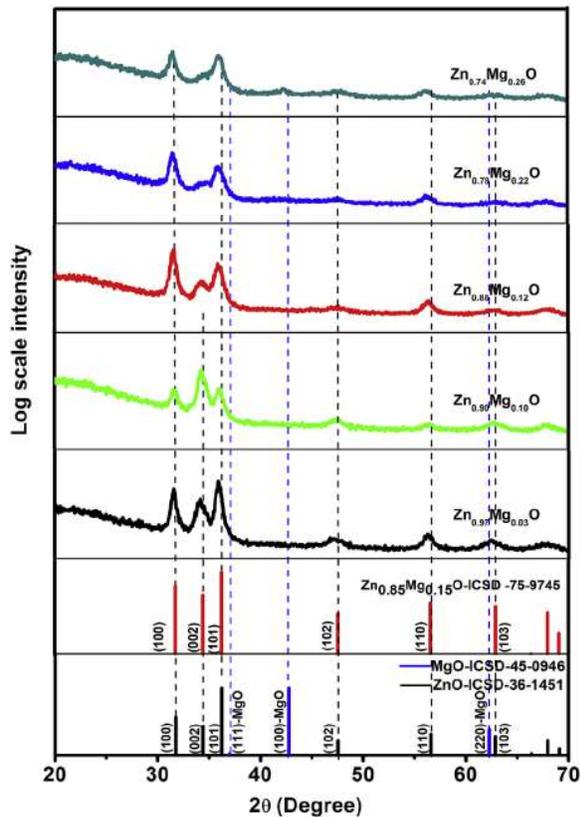


Fig. 2. XRD patterns recorded using grazing incidence of  $0.5^\circ$  for  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films with different  $x$ .

other diffraction peaks: (111) at  $37.0^\circ$  and of (220) planes at  $62.4^\circ$  are also marked here, but are not discernible. Thus, the overall composition of the film presented in Table 1 is understood as that of the solid solution and phase separated MgO component. Such phase separation is seen to adversely affect the intensity of (002) diffraction peak. Under distinct sputtering ambient and target composition, it might be possible to inhibit phase separation at still higher Mg-content in the film. There are several previous reports showing the same structural behaviour for  $Zn_xMg_{1-x}O$  films [26–30]. The hexagonal lattice constants  $a$  and  $c$  ( $\text{\AA}$ ) determined from the observed XRD peaks of the films show that  $a$  varies from  $3.26 \text{ \AA}$  to  $3.28 \text{ \AA}$  and  $c$  varies from  $5.20 \text{ \AA}$  to  $5.17 \text{ \AA}$  as the value of  $x$  in  $Zn_{1-x}Mg_xO$  film varies from 0.03 to 0.26. Such variation in lattice parameters indicates the formation of solid solution  $Zn_xMg_{1-x}O$  [32]. The shrinkage of lattice constant  $c$  with increase in Mg content indicates the shift of (002) XRD peak towards a higher diffraction angle due to the relatively smaller effective ionic radius of  $Mg^{2+}$  ( $0.57 \text{ \AA}$ ) compared with that of the  $Zn^{2+}$  ( $0.60 \text{ \AA}$ ) [31,32].

### 3.2. Optical and electrical properties of $Zn_{1-x}Mg_xO$ thin films

Replacing a CdS window/buffer film in solar cells with a  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin film should help the transmission of sunlight into the absorber layer without much loss. In Fig. 3(a), we present the optical transmittance (T) and reflectance (R) of the films. The optical absorption coefficient ( $\alpha$ ) of the films was estimated from the T and R data, considering multiple reflections in the film:  $T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} / (1 - R^2 e^{-2\alpha d})$ , where  $d$  is the film thickness. Value of  $\alpha$  is plotted in Fig. 3(b) against photon energy ( $h\nu$ ). Most published work

considers the bandgap in  $Zn_{1-x}Mg_xO$  as direct, with allowed transitions, which requires the analysis plots of  $(\alpha h\nu)^2$  against photon energy  $h\nu$ . Fig. 3(c) shows such plots in the case of present films. However, we observe that plots of  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  against photon energy  $h\nu$  render better straight line fit. This indicates that the electronic transition across the bandgap due to optical absorption is direct, but forbidden as per spectroscopic selection rules [33,34]. From Fig. 3(d) the following  $E_g$  values are assigned with certainty:  $Zn_{0.97}Mg_{0.03}O$ ,  $3.48 \pm 0.002 \text{ eV}$ ;  $Zn_{0.90}Mg_{0.10}O$ ,  $3.52 \pm 0.002 \text{ eV}$ ;  $Zn_{0.88}Mg_{0.12}O$ ,  $3.68 \pm 0.002 \text{ eV}$ ;  $Zn_{0.78}Mg_{0.22}O$ ,  $3.74 \pm 0.003 \text{ eV}$ ;  $Zn_{0.74}Mg_{0.26}O$ ,  $3.84 \pm 0.0004 \text{ eV}$ . Thus, we assign direct forbidden as the type of bandgap for  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films reported here. As the Mg content in the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  film increases, the bottom of the conduction band shifts to higher energy that results in an increase in the value of its bandgap [35]. These films, when used as window materials will allow much of solar radiation in the visible region into the solar cell absorber.

Fig. 4 shows that these  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films are photo-conductive as well. Conductivity of the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films decreases with increase in Mg content in the film. According to Cohen et al. [36], the possible reasons for such reduction of electrical conductivity with increase in Mg concentration are the increase in extended defects due to the deterioration of crystal quality in the material and changes in bulk properties like effective mass, mobility, dopant ionization energy etc. Incorporation of Mg in ZnO can shift the conduction-band edge to a higher energy, which results in an increase in the activation energy of the donor  $Zn_i$  defects and also reduces carrier concentration [37]. The thin film of  $Zn_{0.97}Mg_{0.03}O$  showed higher electrical conductivity ( $3.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) and did not show notable photo-response. When the Mg content in the film is as or higher than that of  $Zn_{0.74}Mg_{0.26}O$ , the films are electrical insulators that did not show any photo response. Among the  $Zn_{1-x}Mg_xO$  thin films, the ratio of photo-to-dark conductivity is more than 200 for the  $Zn_{0.78}Mg_{0.22}O$  films. Such films can find applications in photo-detectors.

### 3.3. X-ray photoelectron spectroscopy and band offset determination

For the band offset study, a 195 nm thin film  $Zn_{0.88}Mg_{0.12}O$  was deposited on an SnS-CUB thin film of 200 nm thickness in order to make the hetero-junction. Electrical conductivity of both the films are in the order of  $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ . Fig. 5 shows that in order to get signal from the underlying SnS-CUB film, an ion-etch duration of nearly 180 s is required. After 180 s of etching, the characteristic peaks due to Sn  $3d_{5/2}$  and S  $2p$  of the SnS-CUB layer also appear in addition to the Zn  $2p_{3/2}$  and Mg  $1s$  and O  $1s$  peaks in the XPS spectra. The simultaneous appearance of Zn  $2p_{3/2}$  and Sn  $3d_{5/2}$  peaks indicates the location of  $Zn_{0.88}Mg_{0.12}O$ /SnS-CUB interface. After 240 s of etching duration, we see that Sn  $3d_{5/2}$ -XPS peak comes to dominance and Zn  $2p_{3/2}$ -XPS peak intensity falls-off.

The valence band offset (VBO) at the  $Zn_{0.88}Mg_{0.12}O$ /SnS-CUB interface was calculated using Equation (1) [38].

$$E_{VBO} = E_{Sn3d(SnS\ Zn_{0.88}Mg_{0.12}O)} - E_{Zn2p(SnS\ Zn_{0.88}Mg_{0.12}O)} \\ - E_{Sn3d(SnS)} - E_{VBM(SnS)} + E_{Zn2pZn_{0.88}Mg_{0.12}O)} \\ - E_{VBM(Zn_{0.88}Mg_{0.12}O)} \quad (1)$$

Here,  $E_{Sn3d(SnS\ Zn_{0.88}Mg_{0.12}O)}$  and  $E_{Zn2p(SnS\ Zn_{0.88}Mg_{0.12}O)}$  are the core level binding energies of Sn 3d and Zn 2p at SnS/ $Zn_{1-x}Mg_xO$  hetero-junction interface.  $E_{Sn3d(SnS)}$  and  $E_{VBM(SnS)}$  are the core level binding energy of Sn 3d and valence band maximum (VBM) of the SnS-CUB

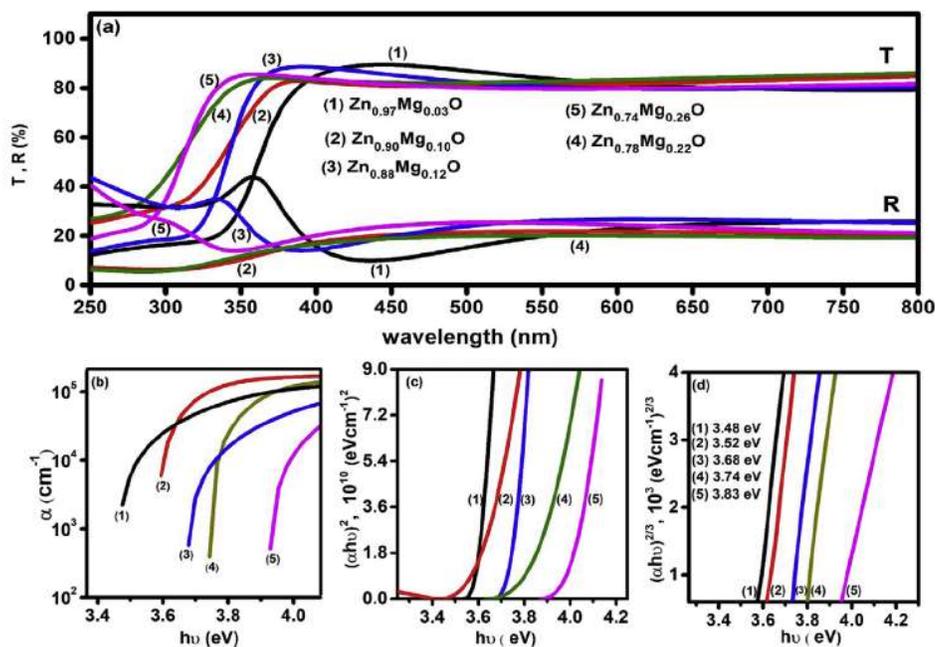


Fig. 3. (a) Optical transmittance (T) and reflectance (R) spectra of the Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O films; (b) Plots of  $\alpha$  against  $h\nu$ ; (c) Plots of  $(\alpha h\nu)^2$  against  $h\nu$ ; (d) Plots of  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  against  $h\nu$  showing straight-line fits for direct gap and forbidden transitions.

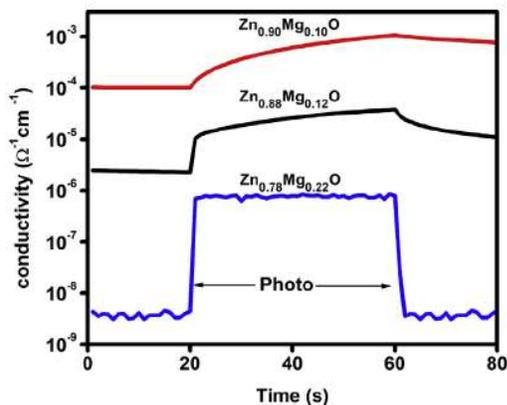


Fig. 4. Photoconductivity responses of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O thin films.

thin film.  $E_{Zn2p(Zn_{0.88}Mg_{0.12}O)}$  and  $E_{VBM(Zn_{0.88}Mg_{0.12}O)}$  are the core level binding energy of Zn 2p and VBM of the Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O thin films.

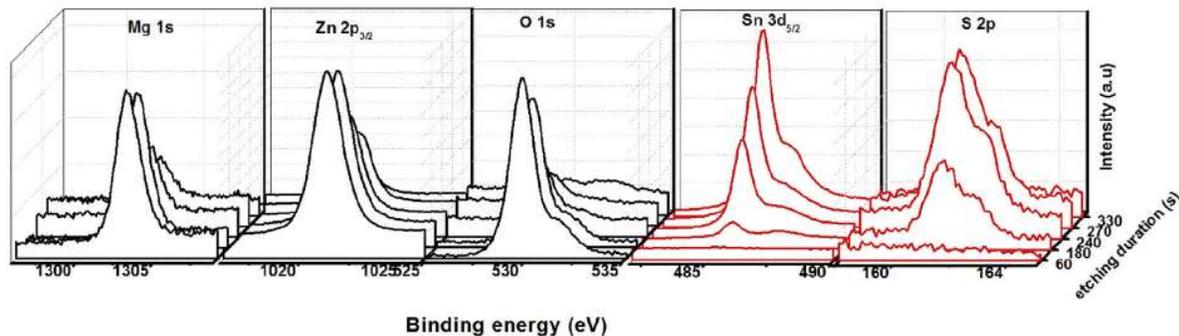


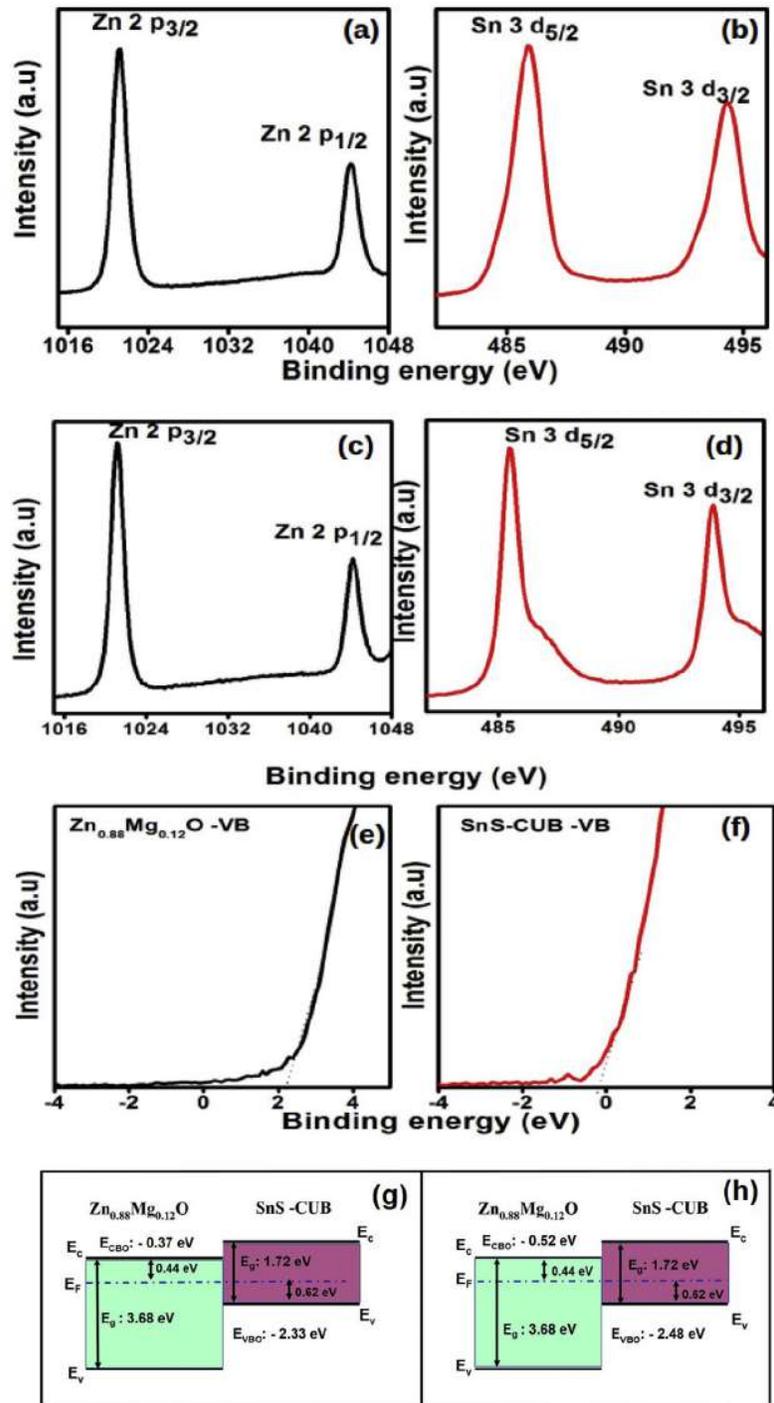
Fig. 5. XPS core level spectra taken for the Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O/SnS-CUB sample at different cumulative etching duration starting from 60 s to 330 s.

Fig. 6 (a) and (b) show the Zn 2p<sub>3/2</sub> and Sn 3d<sub>5/2</sub> core level energies measured for the SnS-CUB and Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O thin films deposited on Corning glass substrates. Fig. 6 (c) and (d) show the Zn 2p<sub>3/2</sub> and Sn 3d<sub>5/2</sub> core level spectra measured for the Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O/SnS-CUB hetero-junction after an etching duration of 240 s (Fig. 5). The uncertainty in the core level position was found to be  $\pm 0.01$  eV from the XPS data of different samples (Table 2).

VBM of Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O and SnS-CUB films were obtained by linearly extrapolating the valence band leading edge to the base line of the spectra [39]. Fig. 6 (e) and (f) show valence band spectra of Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O and SnS-CUB thin films, respectively. Repeating the linear extrapolation for several samples, the uncertainty in the VBM position was approximated to be  $\pm 0.1$  eV. Estimated VBO was  $2.35 \pm 0.24$  eV. The conduction band offset was calculated using the equation

$$E_{CBO} = E_{g(Zn_{1-x}Mg_xO)} - E_{g(SnS)} + E_{VBO} \tag{2}$$

where,  $E_{g(Zn_{1-x}Mg_xO)}$  and  $E_{g(SnS)}$  are the optical bandgaps of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O and SnS-CUB thin films, respectively. Substituting the



**Fig. 6.** (a) and (b) Relevant portion of core level XPS data for  $\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}$  and SnS-CUB thin films, respectively; (c) and (d) XPS core level data for the Sn and Zn at  $\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}/\text{SnS-CUB}$  interface; (e) and (f) VB spectra of  $\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}$  and SnS-CUB thin films; (g) Band diagram of  $\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}/\text{SnS-CUB}$  from XPS; (h) Band diagram of  $\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}/\text{SnS-CUB}$  from calculated electron affinities.

band gaps of 3.68 eV for  $E_{g(\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O})}$  and 1.72 eV [40] for  $E_{g(\text{SnS})}$  in equation (2), the CBO was found to be  $-0.39 \pm 0.26$  eV. From the band gap values and VBO and CBO values obtained as above, the energy band diagram of the  $\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}/\text{SnS-CUB}$  hetero-

junction was constructed, and is shown in Fig. 6(g). Because of this negative CBO, the  $\text{Zn}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}/\text{SnS-CUB}$  hetero-junction can be considered as a type-II hetero-structure [41].

To verify the band offsets obtained from the XPS studies, we

**Table 2**  
Core level binding energies and VBM measured from XPS.

sample	Energy state	Binding energy (eV)
Zn <sub>0.88</sub> Mg <sub>0.12</sub> O	Zn2p <sub>3/2</sub>	1021.51±0.01
	VBM	2.15±0.1
SnS-CUB	Sn3d <sub>5/2</sub>	485.67±0.01
	VBM	-0.18±0.1
Zn <sub>0.88</sub> Mg <sub>0.12</sub> O/SnS-CUB	Sn3d <sub>5/2</sub>	485.46±0.01
	Zn2p <sub>3/2</sub>	1021.3±0.01

have calculated the same in Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O/SnS-CUB hetero-junction from the electron affinities of Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O and SnS-CUB films. Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O film was deposited on a p-Si with known work function in order to make a hetero-junction. A capacitance versus voltage measurement can be used to obtain the built-in potential for an abrupt hetero-junction. The capacitance of a p-n junction is frequently expressed as  $\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q} \frac{(N_A + N_D)(\phi - V_a)}{N_A N_D}$ , where  $\phi$  is built in potential and  $V_a$  is applied voltage. When we equate  $\frac{1}{C^2}$  to zero in the above equation, then  $\phi = V_a$ . Hence extrapolation of plot ( $\frac{1}{C^2}$  against V) in the voltage axis gives the built in potential of p-n junction, and that for p-Si/Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O hetero-junction is 0.80 eV as shown in Fig. 7. The difference between the work function of Si (4.91 eV) and the built in potential of p-Si/Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O hetero-junction gives the work function of Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O, which is 4.22 eV. Using the work function and calculated Fermi level position of Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O, an electron affinity 3.88 eV was obtained for the film. Electron affinity of SnS-CUB 3.36 eV was calculated from experimentally obtained work function value of SnS-CUB and its calculated Fermi level position. Using the values of electron affinities, CBO of Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O/SnS-CUB hetero junction was calculated and it is -0.52 eV which is in line with the CBO calculated from the XPS measurements as shown in Fig. 6 (h).

#### 4. Conclusion

Co-sputtered Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O thin films showed hexagonal crystal structure. The optical band gap of the Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O thin films was found to vary from 3.48 eV (Zn<sub>0.97</sub>Mg<sub>0.03</sub>O) to 3.83 eV (Zn<sub>0.74</sub>Mg<sub>0.26</sub>O), which is related to increased Mg content in the latter film. Photo-response of electrical conductivity was observed for Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O thin films. Conduction band offset (CBO) of -0.39 ±0.26 eV was estimated by XPS for Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O/SnS-CUB which is in line with the CBO measured from electron affinities of Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub> and SnS-CUB thin films. The small negative value for

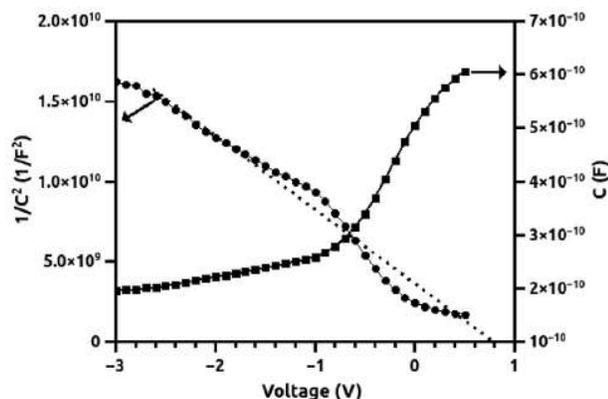


Fig. 7. C-V diagram of Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O/p-Si heterojunction.

CBO at Zn<sub>0.88</sub>Mg<sub>0.12</sub>O/SnS-CUB interface indicates a type-II hetero-junction, and that may limit the efficiency of solar cells in such configuration.

#### Acknowledgements

We acknowledge Maria Luisa Ramón García for the XRD and José Campos for technical support in electrical measurements and Oscar Gomez Daza for general assistance in laboratory. Financial support from projects CeMIE-Sol 50 and PAPIIT-UNAM IN116015 is also acknowledged. KCS wishes to acknowledge DGAPA UNAM and SENER-CONACYT, Mexico for the post-doctoral fellowship.

#### References

- [1] Y. Ramin, J.S. Farid, R.M. Muhamad, A. Mahendra, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1088.
- [2] J.P. Kar, M.C. Jeong, W.K. Lee, J.M. Myoung, *Mater. Sci. Eng. B* 147 (2008) 7478.
- [3] I. Hayashi, M.B. Panish, P.W. Foy, S. Sumski, *Appl. Phys. Lett.* 17 (1970) 109.
- [4] W.I. Park, J. Yoo, D.W. Kim, G.C. Yi, M. Kim, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 1516.
- [5] R.K. Sahu, M.L. Rao, S.S. Manoharan, *J. Mater. Sci.* 36 (2002) 4099.
- [6] Z.Q. Chen, G.J. Fang, C. Li, S. Sheng, G.W. Jie, X.Z. Zhao, *Appl. Surf. Sci.* 252 (2006) 8657.
- [7] J. Narayan, A.K. Sharma, A. Kvit, C. Jin, J.F. Muth, O.W. Holland, *Solid State Commun.* 121 (2002) 9.
- [8] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2466.
- [9] S. Choojun, R.D. Vispute, W. Yang, R.P. Sharma, T. Venkatesan, H. Shen, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1529.
- [10] H. Wu, J. Liang, G. Jin, Y. Lao, T. Xu, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 54 (2007) 2856–2859.
- [11] S.M. Li, B.J. Kwon, H.S. Kwack, L.H. Jin, Y.H. Cho, Y.S. Park, M.S. Han, Y.S. Park, *J. Appl. Phys.* 107 (2010), 033513.
- [12] W. Chebil, M.A. Boukhdaba, I. Madhi, A. Fouzi, A. Lussou, C. Vilar, V. Sallet, *Phys. B Condens. Matter* 515 (2017) 9–16.
- [13] H. Zhu, C.X. Shan, B.H. Li, J.Y. Zhang, B. Yao, Z.Z. Zhang, D.X. Zhao, D.Z. Shen, X.W. Fan, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 2980.
- [14] R. Pietruszka, R. Schifano, T.A. Krajewski, B.S. Witkowski, K. Kopalko, L. Wachnicki, E. Zielony, K. Gwozdz, P. Bieganski, E. Placzek-Popko, M. Godlewski, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 147 (2016), 164170.
- [15] E. Knutsen, R. Schifano, E.S. Marstein, B.G. Svensson, A. Yu. Kuznetsov, *Phys. Status Solidi A* 210 (3) (2013), 585588.
- [16] I. Lauermann, C. Loreck Ch, A. Grimm, R. Klenk, H. Monig, MCh Lux-Steiner, ChH. Fischer, S. Visbeck, T.P. Niesen, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6015–6019.
- [17] V.R.M. Reddy, S. Gedi, C. Park, R.W. Miles, K.T. Ramakrishna Reddy, *Curr. Appl. Phys.* 15 (2015) 588–598.
- [18] Y. Kim, W. Lee, D.R. Jung, J. Kim, S. Nam, H. Kim, B. Park, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010), 171902.
- [19] J. Poortmans, V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*, Wiley, Chichester, England/Hoboken, NJ, 2007.
- [20] J.J. Chen, B.P. Gila, M. Hlad, A. Gerger, F. Ren, C.R. Abernathy, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), 042113.
- [21] G. Martin, A. Botchkarev, A. Rockett, H. Morkoc, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2541–2543.
- [22] K.C. Sanal, P.K. Nair, M.T.S. Nair, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1092–1097.
- [23] K.T. Ramakrishna Reddy, K. Ramya, G. Sreedevi, T. Shimizu, Y. Murat, M. Sugiyama, *Energy Procedia* 10 (2011) 172–176.
- [24] A.R. Garcia-Angelmo, R.R. Trujillo, J. Campos-Alvarez, O. Gomez-Daza, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Phys. Status Solidi A* 212 (10) (2015) 2332–2340.
- [25] A.S. Asvarov, S.S. Makhmudov, A.K. Abduev, A.K. Akhmedov, M.A. Aliev, B.A. Bilalov, *J. Nano-Electron. Phys.* 8 (4) (2016) 04053.
- [26] A. Kaushal, D. Kaur, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 193–198.
- [27] A. Singh, D. Kumar, P.K. Khanna, A. Kumar, M. Kumar, *J. Electrochem. Soc.* 158 (1) (2011), 1 G9-G12.
- [28] M. Subramanian, M. Tanemura, T. Hihara, V. Ganesan, T. Soga, T. Jimbo, *Chem. Phys. Lett.* 487 (2010) 97100.
- [29] M.A. Borysiewicz, M. Wzorek, K. Goaszewska, R. Kruszka, K.D. Pagowska, E. Kaminska, *Mater. Sci. Eng. B* 200 (2015) 9398.
- [30] M. Xiao, Y. Lu, Y. Li, L. Zhu, Z. Ye, *J. Alloys Compd.* 616 (2014) 633–638.
- [31] S.W. Kang, Y.Y. Kim, C.H. Ahn, S.K. Mohanta, H.K. Cho, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 19 (2008), 755759.
- [32] P. Bhattacharya, R.R. Das, R.S. Katiyar, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 2010.
- [33] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York, 1975, 36, 94.
- [34] R.A. Smith, *Semiconductors*, second ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1978, p. 153.
- [35] C. Tan, D. Sun, X. Tian, Y. Huang, *Materials* 877 (9) (2016) 1–12.
- [36] D. Cohen, K. Ruthe, S. Barnett, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 459.
- [37] X.H. Pan, W. Guo, Z.Z. Ye, B. Liu, Y. Che, W. Tian, D.G. Schlom, X.Q. Pan, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 152105.

- [38] E.A. Kraut, R.W. Grant, J.R. Waldrop, S.P. Eowalczyk, *Phys. Rev. Lett.* 44 (1980) 1620.
- [39] M. Kumar, M.K. Rajpalke, B. Roul, T.N. Bhat, A.T. Kalghatgi, S.B. Krupanidhi, *Phys. Status Solidi (b)* 249 (1) (2012) 58–61.
- [40] P.K. Nair, A.R. Garcia-Angelmo, M.T.S. Nair, *Phys. Status Solidi A* 213 (1) (2016) 170–177.
- [41] A.M. Abdel Haleem, M. Ichimura, *J. Appl. Phys.* 107 (2010), 034507.