

**Propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas de sulfuro de estaño tipo n empleadas en celdas solares**

Néstor Fabián Gómez Guerrero

Trabajo de Grado para Optar el Título de Ingeniero Electrónico

Directora

Mónica Andrea Botero Londoño

Doctora en Ciencias físicas

Codirector

Carlos Eduardo Rondón Almeyda

Magister en Ingeniería de Materiales

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas

Escuela de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones

Bucaramanga

2023

### **Dedicatoria**

A mi familia por el apoyo incondicional que me brindaron y la confianza que depositaron en mi para culminar este peldaño en mi vida.

A mis tíos en especial a mi madrina Marcela Gómez Vergara por estar pendiente de mí y apoyarme durante mi formación académica sin esperar nada a cambio.

A mis amigos que en todo el proceso de formación estuvieron para brindarme su apoyo, su voz de aliento, en especial a Catalina Mariño Roberto, que ha sido mi compañera, no de carrera, sino de vida, gracias a ti por estar conmigo en las buenas y en las malas.

**Néstor Fabián Gómez Guerrero**

### **Agradecimientos**

A los profesores que me ayudaron a culminar este proceso de formación, que me brindaron su apoyo incondicional y depositaron en mí su confianza, que me dedicaron incontables horas de su tiempo y a los cuales puse a prueba su paciencia. A dos excelentes seres humanos y profesores con los que cuenta la Universidad Industrial de Santander y la Escuela de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones y la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Gracias Dra. Mónica Botero Londoño y Mg. Carlos Rondón Almeyda.

## Tabla de Contenido

Introducción .....	11
1. Objetivos.....	13
1.1    Objetivo General.....	13
1.2    Objetivos Específicos .....	13
2. Marco referencial.....	14
2.1 Descripción general del Sulfuro de Estaño (SnS) .....	16
2.2 Técnicas de deposición de SnS .....	18
2.2.1 Evaporación térmica.....	19
2.2.2 Pulverización con magnetrón .....	21
2.2.3 Deposición por baño químico.....	22
2.2.4 Pirolisis química por aspersión (CSP) .....	23
2.3 Estado del arte SnS tipo n .....	24
2.4 Caracterización de películas delgadas.....	25
2.4.1 Caracterización del espesor .....	26
2.4.2 Caracterización estructural .....	26
2.4.3 Caracterización eléctrica.....	28
2.4.4 Propiedades Ópticas .....	30
3. Diseño de una metodología de películas delgadas de SnS tipo n .....	31
3.1 Inspección de equipos de síntesis y caracterización.....	31
3.2 Elección del método de síntesis por medio de la comparación entre la inspección y la base de datos recopilados .....	34
3.3 Adaptación de la metodología seleccionada .....	38
3.3.1 Preparación del sustrato.....	38
3.3.2 Metodología para la deposición de SnS tipo n .....	39
Conclusiones .....	42
Recomendaciones .....	42
Referencias Bibliográficas .....	43
Apéndices.....	58

### Lista de Tablas

<b>Tabla 1</b> Recopilación de algunas propiedades de los monocristales de SnS.....	17
<b>Tabla 2</b> Referencias destacadas en los diferentes métodos de deposición PVD. ....	35
<b>Tabla 3</b> Ventajas y desventajas de la evaporación térmica frente a otros métodos PVD. ....	36
<b>Tabla 4</b> ventajas y desventajas de la pulverización catódica frente a otro métodos PVD.....	37

**Lista de Figuras**

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1</b> estructura de una celda solar de película delgada.....	14
<b>Figura 2</b> Teoría de la formación de películas delgadas por evaporación térmica.....	19
<b>Figura 3</b> Ilustración esquemática de la configuración de evaporación térmica.....	20
<b>Figura 4</b> Diagrama esquemático del proceso de pulverización catódica de magnetrón. ....	21
<b>Figura 5</b> Ilustración esquemática de la deposición por baño químico.....	22
<b>Figura 6</b> Modelo básico del funcionamiento del rocío pirolítico.....	23
<b>Figura 7</b> Equipos de síntesis de los grupos de investigación.....	32
<b>Figura 8</b> equipo de vacío y ultra vacío.....	33
<b>Figura 9</b> Parte A del diagrama de flujo de síntesis de películas delgadas. ....	40
<b>Figura 10</b> Parte B del diagrama de flujo de síntesis de películas delgadas. ....	41

## **Lista de Apéndices**

<b>Apéndice A</b> Propiedades ópticas y parámetros de síntesis.....	58
---	----

## **Lista de Anexos**

**Anexo A.** Base de datos SnS tipo n.

## Resumen

**Título:** Propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas de sulfuro de estaño tipo n empleadas en celdas solares.\*

**Autor:** Néstor Fabián Gómez Guerrero\*\*

**Palabras Clave:** Película delgada, Sulfuro de estaño, Conductividad tipo n, Síntesis y caracterización de materiales.

**Descripción:** En el presente trabajo se propone una metodología para la síntesis de películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) tipo n con propiedades adecuadas para emplearse en celdas solares de películas delgadas. Para lo cual se recopiló una base de datos centrada en la fabricación o síntesis de películas delgadas de SnS con conductividad tipo n. Posteriormente, se seleccionó la información, se analizó y se adaptó y propuso una metodología para la síntesis de las películas delgadas de SnS tipo n teniendo en cuenta los equipos de laboratorio con los que cuentan los grupos de investigación GISEL y CIMBIOS de la Universidad Industrial de Santander (UIS).

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas. Escuela de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones. Director: Mónica Andrea Botero Londoño. Doctorado en Ciencias Física. Codirector: Carlos Eduardo Rondón Almeyda. Doctorando en Ingeniería de materiales.

### Abstract

**Title:** Optical and structural properties of n-type tin sulfide thin films used in solar cells.\*

**Author:** Néstor Fabián Gómez Guerrero \*\*

**Key Words:** Thin film, Tin sulfide, n-type conductivity, Synthesis and characterization of materials.

**Description:** This paper proposes a methodology for the synthesis of n-type tin sulfide (SnS) thin films with suitable properties for use in thin-film solar cells. For which a database focused on the fabrication or synthesis of SnS thin films with n-type conductivity was compiled. Subsequently, the information was selected, analyzed and adapted, and a methodology for the synthesis of n-type SnS thin films was proposed, taking into account the laboratory equipment of the GISEL and CIMBIOS research groups of the Industrial University of Santander (UIS).

---

\* Degree Work

\*\* Faculty of Physical-Mechanical Engineering. School of Electrical, Electronic and Telecommunications Engineering. Director: Monica Andrea Botero Londoño. Ph.D. in Physical Sciences. Co-director: Carlos Eduardo Rondon Almeyda. Doctorate in Materials Engineering.

## Introducción

El aumento global de la demanda de energía eléctrica y la contaminación ambiental han venido motivando la investigación en sistemas de energía renovables e incentivando su aplicación (Ortega et al., 2019). Sin duda, el proceso de extracción y aplicación de combustibles fósiles como fuente de energía es más contaminante que el de las energías renovables, siendo especialmente relevantes las emisiones de CO<sub>2</sub> producidas en procesos de combustión (Quemada y González, 2020). Una forma de lidiar con los problemas causados por los combustibles fósiles es el uso de energías renovables, entre estos recursos se destaca la energía solar. Según el informe anual de IRENA (International renewable Energy Agency), el crecimiento de la capacidad instalada de energía renovable alcanzó un récord histórico (11 % más que en 2020) y la generación de energía aumentó un 6 % (IEA, 2022). El progreso en la instalación de energías renovables se produjo principalmente en el sector eléctrico, donde se tiene la proporción de energías renovables más alta, con un 28 %. A pesar del progreso de las energías renovables en el sector eléctrico, el aumento de la demanda mundial de energía se satisfizo principalmente con combustibles fósiles (IRENA, 2022).

En la actualidad, la investigación en sistemas fotovoltaicos se centra en varios aspectos, uno de los más relevantes es el desarrollo de materiales que permitan fabricar celdas solares rentables, estables en su funcionamiento y al mismo tiempo ecológicas (Gruezo V. y Solis M., 2022). Por lo que, algunos estudios se enfocan en el desarrollo de materiales fotovoltaicos a partir de elementos o compuestos abundantes en la corteza terrestre y menos tóxicos que los empleados actualmente (Ninan, 2019). Los materiales más utilizados por la tecnología actual son el silicio en sus diferentes formas (cristalino, poli cristalino y/o amorfo), arseniuro de galio, telurio de cadmio,

perovskita, entre otros (Díez V., 2019). Todos estos materiales presentan distintas ventajas y desventajas ya sean de tipo económicas o de eficiencia. Por otro lado, los materiales basados en estaño (Sn) han sobresalido debido a sus propiedades ópticas, las cuales pueden ser explotadas para la fabricación de celdas solares de película delgada (Rodríguez C., 2018).

El sulfuro de estaño (SnS) se considera un nuevo material que se puede sintetizar utilizando técnicas de deposición fácilmente adaptables (Iguchi et al., 2018). Además, el SnS ha traído un interés en la comunidad científica debido a la necesidad de usar materiales inorgánicos que sean abundantes en la corteza terrestre, así como, propiedades eléctricas, ópticas, morfológicas, adecuadas para las aplicaciones fotovoltaicas (Nwofe et al., 2013).

Por otro lado, el sulfuro de estaño presenta una conductividad intrínseca de tipo p debido a la formación de vacancias de Sn que actúan como aceptores superficiales (He y Fei, 2014). Sin embargo, mediante la modificación de la relación Sn/S, la modificación de la distancia entre la fuente y el sustrato, la variación de temperatura en el recocido o la inclusión de elementos dopantes en la película, es posible cambiar la conductividad de tipo p a tipo n (Kafashan, 2018).

A raíz de esto, en el presente proyecto se plantea diseñar una metodología que permita la fabricación de películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) tipo n que puedan ser sintetizadas en los laboratorios de los grupos de investigación GISEL y CIMBIOS de la Universidad Industrial de Santander (UIS), esta información permitiría en un futuro fabricar celdas solares de tipo homojuntura, con buenas eficiencias y basadas en materiales menos tóxicos y abundantes en la naturaleza.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Diseñar una metodología que permita sintetizar películas delgadas de sulfuro de estaño tipo n empleadas en la fabricación de celdas solares, teniendo en cuenta las capacidades de los grupos de investigación GISEL y CIMBIOS de la UIS y la información recopilada.

### 1.2 Objetivos Específicos

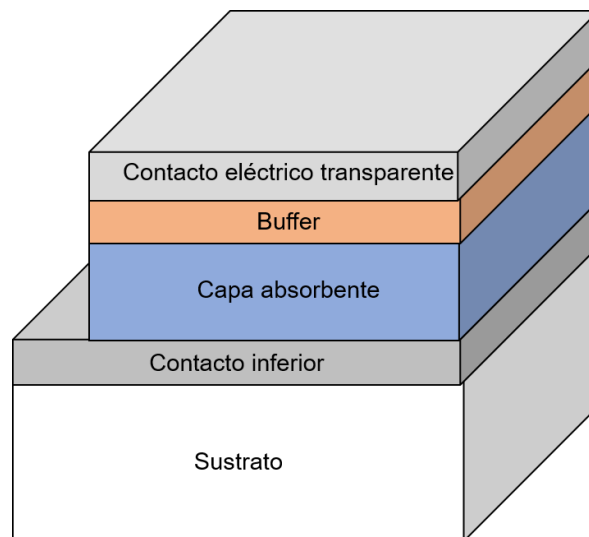
- Recopilar información sobre elementos dopantes o variables de síntesis que permita la fabricación de películas delgadas de SnS tipo n con sus respectivas propiedades eléctricas, morfológicas y equipos utilizados en su fabricación.
- Identificar las metodologías empleadas actualmente para sintetizar películas delgadas de SnS tipo n.
- Identificar los equipos y materiales disponibles en los laboratorios de los grupos de investigación CIMBIOS y GISEL, con el fin de determinar la factibilidad de fabricación de películas delgadas de SnS de tipo n a partir de las metodologías encontradas.
- Realizar una propuesta de adaptación de la metodología de síntesis seleccionada de acuerdo con la disponibilidad de recursos en los laboratorios de los grupos GISEL y CIMBIOS.

## 2. Marco referencial

La celda solar de película delgada consta de varias capas de materiales con diferentes propiedades. Debido a esto, la posibilidad de diferentes defectos cristalinos y estructurales que puedan afectar las propiedades optoelectrónicas generales del dispositivo (Nelson, 2003). En la figura 1 se presenta un esquema de la estructura de una celda solar de la película delgada.

En general, la celda solar de película delgada consta de un sustrato sobre el cual se recubre un contacto metálico, encima una capa absorbente, luego la capa buffer y en la parte superior un óxido conductor transparente (TCO, por sus siglas en ingles). A continuación, se describen las propiedades de cada capa:

**Figura 1** estructura de una celda solar de película delgada.



### **Oxido Conductor Transparente (TCO)**

Es el contacto frontal de la celda solar, es una película transparente a la radiación solar incidente y al mismo tiempo transporta la corriente fotogenerada producida en la celda. Por lo tanto, generalmente se selecciona un semiconductor de banda prohibida ancha. Algunos de los TCO ampliamente utilizados son el óxido de estaño dopado con indio (ITO), el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) y el óxido de estaño dopado con fluor (FTO) (Markvart y Castañer, 2013).

### **Capa buffer**

La función principal de esta capa es formar una unión con la capa absorbente y, al mismo tiempo permitir el paso de radiación hacia la absorbente. Por lo tanto, debe tener pérdidas mínimas debidas a la absorción y recombinación (de portadores minoritarios), buena transparencia óptica (una mayor brecha de banda) y debe tener la capacidad de transportar fácilmente los portadores generados (minoritarios). Por esta razón, se eligen materiales con un espacio de banda ancho y un mínimo desajuste de su red cristalina con la capa absorbente ( Sánchez G., 2016), tales como el sulfuro de cadmio (CdS) (Hegedus y Shafarman, 2004), Zn(O,S) (Furuta et al., 2015), el sulfuro de indio ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) (Green et al., 2015).

### **Capa absorbente**

La capa absorbente juega un papel importante en el rendimiento de las celdas solares ya que en esta capa es donde tiene lugar la absorción de luz y la generación de portadores (Bjorklund y Baer, 2008). Por lo tanto, generalmente se elige un material con un coeficiente de absorción mayor a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  y una brecha de energía prohibida directa con un valor entre 1,2 a 1,7 eV (Bube,

1998). Una brecha de energía prohibida dentro de este rango es suficiente para reducir una densidad de corriente de saturación inversa necesaria para absorber un rango apreciable del espectro solar. Algunos de los absorbentes más utilizados son telurio de cadmio (CdTe), disulfuro de cobre indio (CuInS<sub>2</sub>-CIS), seleniuro de cobre, indio, galio (CIGS), etc. No obstante, la toxicidad del Cd junto con el alto costo y la rareza del indio y el telurio resaltan la importancia de nuevos materiales como kesterita (CZTS), CZS, Cu<sub>3</sub>SnS<sub>3</sub> (CTS) y SnS que actualmente están en áreas activas de investigación en sistemas fotovoltaicos (Ninan, 2019).

### **Contacto metálico**

La rejilla superior generalmente consta de una capa de metal o pila de dos capas. Para una sola capa de metal, a menudo se usan oro, indio o plata. Para dos capas, la primera rejilla frontal debe establecer un contacto óhmico con el TCO y la segunda capa debe exhibir buenas propiedades eléctricas y normalmente se usa aluminio (Dharmadasa, 2013).

### **2.1 Descripción general del Sulfuro de Estaño (SnS)**

La investigación sobre películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) ha evolucionado durante los últimos 20 años. El SnS es uno de los materiales de absorción solar fotovoltaica más prometedores, pero poco explorados para la generación de dispositivos de celdas solares rentables y de buena eficiencia (Jiang y Ozin, 1998). El SnS es un material sólido de color marrón oscuro, insoluble en agua y pertenece al grupo IV-VI de compuestos que generalmente se componen de múltiples fases. Su origen suele asociarse al químico letón-alemán, Robert Herzenberg, quien lo descubrió en 1934, por lo que el mineral se llama Herzenbergita. Sin embargo, antes de esto, el

estaño y el azufre se habían usado en el siglo XVIII para hacer 'aurum mosaicum' ( $\text{SnS}_2$ ) un polvo cristalino que se usa como pigmento para broncear y dorar trabajos en madera y metal. Herzenberg también informó por primera vez sobre el crecimiento de SnS monocristalino mediante la reacción estequiométrica de estaño y azufre. Algunos de los trabajos anteriores sobre el desarrollo de capas absorbentes en celdas solares basados en SnS durante el siglo pasado despertaron el interés de la comunidad fotovoltaica y han proporcionado una puerta de entrada a las investigaciones recientes dominadas principalmente por películas policristalinas (Miles et al., 2009). Los principales desafíos que aún deben abordarse son la existencia de fases secundarias como  $\text{SnS}_2$  y  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ , tamaños de grano pequeños y alineaciones de banda deficientes con capas de buffer (Medina L., 2020). Lo que ha limitado la aplicación de películas delgadas de SnS en dispositivos de celdas solares (Gedi et al., 2016). Revisar la fase SnS, los defectos intrínsecos del cristal y las propiedades optoelectrónicas es fundamental para comprender la sensibilidad de las propiedades de las películas SnS para mejorar el rendimiento del dispositivo (Garza Hernández, 2014). SnS es un semiconductor de tipo p no contaminante, el cual es fabricado a partir de elementos abundantes en la corteza terrestre con buenas propiedades físicas, ópticas y eléctricas, de modo que solo se necesitan espesores cercanos 1,0  $\mu\text{m}$  para absorber la mayor parte del espectro solar incidente. Algunas de las propiedades de la capa absorbente de SnS se presentan en la tabla 1 (Nwankwo, 2019).

**Tabla 1** Recopilación de algunas propiedades de los monocristales de SnS

Estructura	Ortorrómbica Hergenbergitic policristalino a= 4.33 nm, b= 3.98 nm, c= 11.18 nm
Band gap indirecto	1.13 $\pm$ 0.02 eV 1.22 $\pm$ 0.02 eV

Band gap directo	1.43 ± 0.2 eV
Concentración de portadores	5x10 <sup>17</sup> cm <sup>-3</sup>
Índice de refracción	3.5
Movilidad de huecos	54cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (300K) 2000cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (77K)
Masa efectiva de los huecos	0.4 m <sub>0</sub>
Constante dieléctrica	14-19
Energía de activación	0.28-0.3 eV
Coefficiente de absorción	>10 <sup>4</sup> cm <sup>-1</sup>
Densidad	5g/cm <sup>3</sup>
Punto de fusión	1154k
resistividad	0.06 Ω.cm

Nota: datos extraídos de “*Optimization of opto-electronic properties of spray deposited n-type tin monosulfide thin film for photovoltaic application.*” (Ninan, 2019).

## 2.2 Técnicas de deposición de SnS

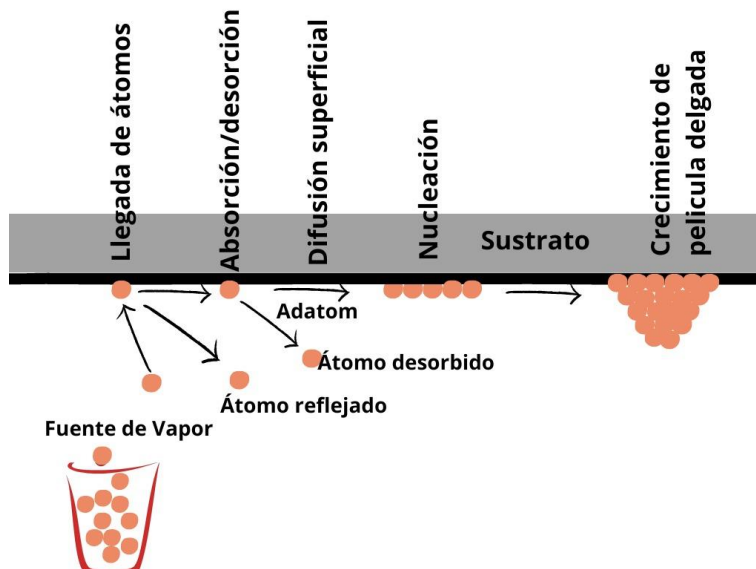
Las películas delgadas de SnS se pueden sintetizar a través de varios métodos físicos y químicos, tales como evaporación al vacío (Noguchi et al., 1994), pulverización catódica de radiofrecuencia (Tanamura et al., 1994), sol-gel (Huang et al., 2013), deposición mejorada con plasma (Ortiz et al., 1996), deposición electroquímica (Jamalid-Sheini et al., 2017), deposición por baño químico (He et al., 2014) y pirolisis química por aspersión (CSP) (Ninan et al., 2016). Se ha

encontrado que las propiedades del material varían drásticamente dependiendo del método y los parámetros de la deposición. Algunos de ellos se presentan a continuación:

**2.2.1 Evaporación térmica**

Es un método de deposición de fase vapor (PVD) rentable y fácil de usar. Aquí, los elementos precursores se calientan a la temperatura de evaporación con base a la presión de vacío. La corriente de vapor emitida por el precursor calentado atraviesa la cámara, llega al sustrato y se condensa en forma de película delgada. Como se ilustra en la figura 2, el proceso de formación de la película tiene múltiples pasos que ocurren a nivel microscópico. Estos incluyen la llegada de átomos a la superficie del sustrato, absorción de los átomos en fase vapor, difusión, unión y formación de cristales por parte de los átomos (proceso de nucleación) hasta la formación final de las nuevas películas. todos estos pasos están controlados por la velocidad de deposición, el tipo de sustrato, la temperatura del crisol (fuente de vapor) y del sustrato.

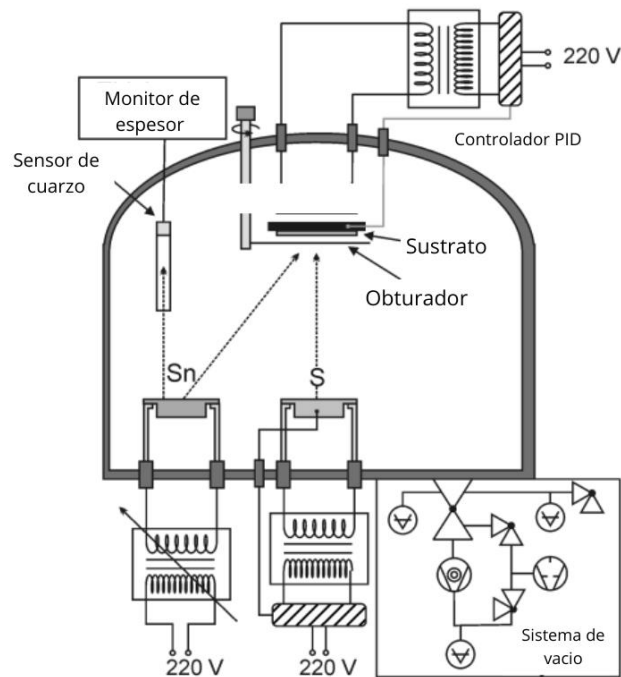
**Figura 2** Teoría de la formación de películas delgadas por evaporación térmica



Nota: Figura tomada y modificada de “Process and Post-annealing Optimisation of SnS Thin Films with Alternative Buffer layers” (Nwankwo, 2019).

En el proceso de síntesis se utiliza ultra alto vacío (Presión menor a  $10^{-7}$  mbar) para evitar la reacción entre el material de vapor y el ambiente de la cámara y así garantizar una trayectoria en línea recta para la mayoría de los átomos de vapor emitidos desde la fuente hasta el sustrato (Ortuño, 2009). Se necesita una presión inferior a  $1.33 \times 10^{-5}$  mbar para mantener una trayectoria en línea recta para el vapor de átomos (Nwankwo, 2019). en la figura 3 se muestra un diagrama esquemático de la configuración de evaporación.

**Figura 3** Ilustración esquemática de la configuración de evaporación térmica

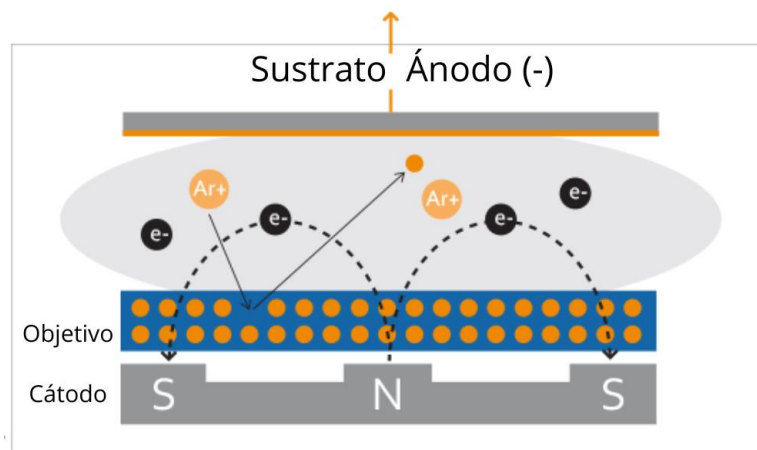


Nota: Figura tomada y modificada de “Optical and Structural Studies on SnS Films Grown by Co-Evaporation” (Cifuentes et al., 2006).

### 2.2.2 Pulverización con magnetrón

Entre las deposiciones físicas, una de las más usadas es el *magnetron sputtering*, en la cual se aplica un campo magnético cerca al blanco para concentrar los electrones de la cámara de pulverización en dicha región y con el alto flujo de electrones se genera un plasma de alta densidad desde el cual se puedan extraer los iones que realizan posteriormente la pulverización del blanco, incrementando así las velocidades de deposición y de pulverización. La pulverización catódica con magnetrón es un método bastante exitoso en la producción de películas de alta calidad y pureza a una velocidad de deposición razonable. Gracias al campo magnético, los electrones usados para crear el plasma no bombardean los sustratos, sino que quedan atrapados en trayectorias cicloidales cerca al blanco, de este modo no hay daño por radiación y temperatura hacia el sustrato, lo que permite la utilización de sustratos que son sensibles a la temperatura como los plásticos con mínimos efectos adversos (Angarita Gutiérrez, 2017). En la Figura 4 se observa el proceso de pulverización.

**Figura 4** Diagrama esquemático del proceso de pulverización catódica de magnetrón.



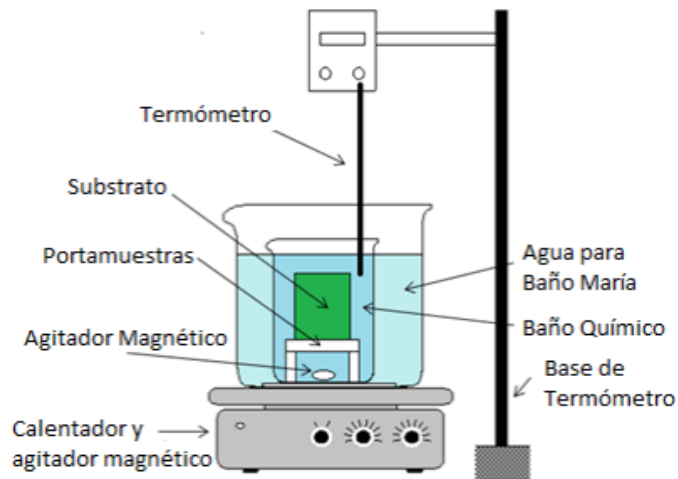
Nota: Figura tomada y modificada de Denton Vacuum's

<https://www.dentonvacuum.com/resources> .

### 2.2.3 Deposición por baño químico

En esta técnica se emplea un precursor líquido, es decir, la solución de reacción sufre un cambio químico en una superficie sólida llamado sustrato, por consiguiente, esto dejará una capa sólida del material sobre el sustrato (EZEKOYE et al., 2012). Además, típicamente se utiliza un agente acomplejante, que puede ser un compuesto orgánico, que tiene como función la de atrapar los iones metálicos en la reacción y liberarlos paulatinamente. La deposición de iones metálicos de la película se lleva a cabo por la condensación de iones metálicos y calcogenuros sobre la capa inicial (Luque M., 2013) como se observa en la figura 5.

**Figura 5** Ilustración esquemática de la deposición por baño químico.

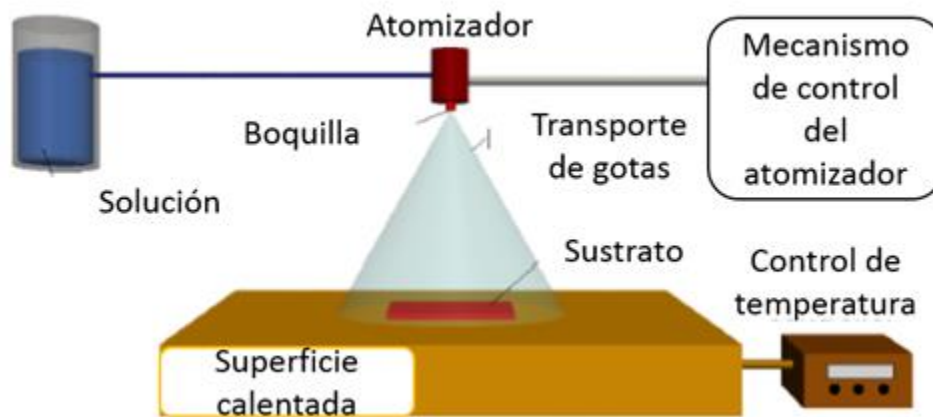


Nota: Figura tomada y modificada de “Desarrollo y caracterización de películas delgadas semiconductoras para potenciales aplicaciones en celdas solares fotovoltaicas” (Peña Cabrera, 2015).

### 2.2.4 Pirolisis química por aspersión (CSP)

Es un método de deposición química en el cual un precursor es rociado en forma de aerosol hacia el sustrato de manera intermitente, ya que al caer una gota sobre el material se modifica su temperatura y se requiere de un periodo de tiempo para compensar dicha diferencia (Filipovic y Steinhaur, 2013). Los componentes del precursor reaccionan para formar un nuevo compuesto químico en la superficie del sustrato y algunos productos resultantes son liberados al ambiente (Venegas Pineda, 2015). Para comprender el funcionamiento del spray pirolisis se muestra en la Figura 6 un esquema de las partes que constituyen a un sistema para realizar la deposición por el método mencionado.

**Figura 6** Modelo básico del funcionamiento del rocío pirolítico.



Nota: Figura tomada y modificada de “Deposición por rocío pirolítico (spray pirolisis deposition)” (Vanegas Pineda, 2015).

Los parámetros de funcionamiento del proceso más importantes para obtener películas delgadas con buenas características y alta aplicabilidad son la temperatura del sustrato,

concentración de la solución precursora y la velocidad y presión en la formación de gotas (droplets). Además de los parámetros mencionados, existen otros que dependen del tipo de sustrato y el precursor que se empleen, de las características que se desean obtener en la película delgada, de esta manera experimentalmente se cambian parámetros de flujo de aire, flujo del precursor, altura o distancia que existe entre el atomizador y el sustrato, ciclos de aspersion sobre la superficie del sustrato; los cuales permitirán obtener gran variedad de películas delgadas de distintas características (Pinto Gómez, 2018).

### **2.3 Estado del arte SnS tipo n**

Las síntesis de SnS tipo n por métodos físicos empezó a desarrollarse en 1994 por Tanamura et al., quienes realizaron la síntesis de películas delgadas de SnS por pulverización catódica de RF y discutieron la relación entre las propiedades de las películas de SnS dopadas con antimonio (Sb) y recocido térmico, en donde, a temperaturas elevadas (alrededor de 400°C) se logró obtener un cambio de conductividad de tipo p a tipo n. Posteriormente, en el 2006 koteeswara reddy et al., explicaron la elaboración de películas de SnS tipo n con diferentes temperaturas de sustrato mediante la técnica de coevaporación térmica, la prueba de sonda caliente mostró conductividad de tipo p para películas de SnS recocidas y las películas a medida que crecieron mostraron conductividad de tipo n, esto se debe a una variación de la estequiometría de las películas con el recocido que conduce a la formación de capas deficientes en azufre. Las películas obtenidas en la temperatura máxima se mostraron altamente cristalinas y exhibieron una fase SnS dominante junto con fases menores SnS<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Más adelante, en el 2009 M. Botero et al., desarrollaron películas delgadas de SnS dopadas con Bi por el método de sulfurización, la

concentración de Bi se varió dando como resultado películas tipo n a concentraciones mayores al 50%. Estas películas exhiben un coeficiente absorción mayor a  $10^4 \text{cm}^{-1}$  y un band gap de alrededor de 1,3 eV haciéndolo idóneo para la capa absorbente de películas delgadas para celdas solares. Posteriormente, Guo et al., en 2017 fabricaron películas de SnS de tipo p y tipo n con diferentes contenidos de Sn mediante coevaporación térmica, en el cual se concluye que un exceso de Sn puede cambiar el tipo de conductividad de las películas de SnS de tipo p a tipo n, además fabricaron celdas solares con una eficiencia de conversión fotoeléctrica (PCE) de la celda solar de heterounión de 1,26 % con un voltaje de circuito abierto ( $V_{OC}$ ) de 0,153 V y una densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{SC}$ ) de 29,61 mA/cm<sup>2</sup>. Luego en el año 2021 Issei et al., sintetizaron películas delgadas por medio de pulverización con magnetron dopadas con cloro, lograron la conducción eléctrica de tipo n en películas delgadas de SnS debido al dopaje con Cl y el uso de una fuente plasma de azufre durante la deposición, en esta investigación se estableció que el uso de la fuente de plasma de azufre durante la deposición suprimió significativamente la formación de defectos de tipo aceptor en las películas de SnS. Esta es la clave para realizar la conducción de tipo n en películas delgadas de SnS dopadas con Cl, el método de fabricación informado se puede aplicar a una amplia gama de condiciones de pulverización catódica, ya que se obtuvo una conducción de tipo n independientemente de la temperatura del sustrato.

#### **2.4 Caracterización de películas delgadas**

El estudio de las propiedades de las películas delgadas es indispensable para el continuo desarrollo de materiales y dispositivos en los cuales se usa, es por ello por lo que en este capítulo se describirán brevemente las diferentes técnicas de caracterización estructural, óptica y eléctrica

utilizadas, estas caracterizaciones permiten ver la correlación entre las condiciones de crecimiento y las propiedades resultantes del método de síntesis. Los principales tipos de caracterización realizados a películas delgadas son evaluación del espesor, caracterización estructural, eléctrica y óptica, las cuales se mencionan a continuación:

#### ***2.4.1 Caracterización del espesor***

El espesor es uno de los parámetros más importantes de una película delgada, ya que juega un papel importante en las propiedades de la película. Se dispone de varias técnicas para caracterizar el espesor de la película que se dividen básicamente en métodos ópticos y mecánicos, normalmente son no destructivos. El espesor de la película puede medirse ya sea mediante el control in situ de la tasa de deposición o después de la deposición de la película. Uno de los métodos para calcularlo es la reflectometría (Iberica, 2019).

La reflectometría (también conocida como fotometría de remisión) es una técnica analítica no destructiva que utiliza la reflexión de la luz por superficies e interfaces. Los principales elementos de los reflectómetros incluyen una fuente de luz, normalmente un LED de larga duración de longitudes de onda específicas que son concentradas en una superficie de la muestra a través de un sistema de lentes y la luz reflejada se mide mediante detectores obteniendo así la información deseada (Merck).

#### ***2.4.2 Caracterización estructural***

La caracterización estructural es importante ya que nos brinda información como la morfología superficial, estructura cristalina, rugosidad o porosidad, profundidad de los huecos, entre otras. Entre las técnicas de caracterización estructural tenemos:

**Espectroscopía Raman.** La espectroscopía Raman es una técnica fotónica utilizada para obtener información química y estructural de diversas sustancias. El análisis por espectroscopía Raman se basa en la medición de la luz dispersada por un material sobre el cual se hace incidir un haz monocromático. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra. Esto también permite determinar semi cuantitativamente la cantidad de sustancia en una muestra de casi cualquier material o compuesto, las vibraciones en moléculas y caracterizar fases puras y mezclas de minerales con un empaquetamiento atómico similar (Castellanos Jaime y Galindo Moreno, 2020).

**Difracción de rayos X.** La técnica de difracción de rayos X es un método que se utiliza para obtener información de la estructura cristalina, parámetros de red, crecimiento preferencial y tamaño de grano de un material sólido. La muestra de material sólido puede estar en forma de polvo, de cristal (ya sea mono o poli cristal) o en película delgada. La técnica funciona de la siguiente manera: Un haz monocromático de rayos X se dirige hacia el material de muestra, el haz incidente se refleja parcialmente en cada uno de los planos cristalinos del material, que hacen las veces de espejos, los rayos reflejados interfieren entre si y se dirigen a un detector. Los haces reflejados serán detectados si la diferencia de camino óptico en las trayectorias de dos rayos consecutivos es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X (Betancourth G. et al., 2010).

**Microscopía electrónica de barrido (SEM).** En términos generales, un equipo de *SEM* es capaz de tomar una “imagen” de la muestra, aunque realmente lo que se detecta es la respuesta del material al ser impactado por un haz de electrones (electrones llamados primarios). Al ser impactada

por el haz de electrones de alta energía, la muestra produce una serie de señales que son registradas en los diferentes detectores del equipo, en donde cada una de dichas señales ofrece independientemente información de las características detalladas de un material: porosidad y morfología superficial. Para adquirir la “imagen” se hace mover el haz en el plano  $xy$  de forma que recorra el área deseada o planificada (Bedoya Calle, 2015).

**Microscopía de fuerza atómica (AFM).** La microscopía de fuerza atómica es un método que permite monitorear la superficie de la muestra con una punta de radio de curvatura de 20 a 60 nm que se localiza al final de un cantilever. Las fuerzas entre la punta y la muestra provocan la deflexión del cantiléver, la fuerza interatómica que contribuye a la deflexión del cantilever es la fuerza de Van der Waals, simultáneamente un detector mide esta deflexión a medida que la punta se desplaza sobre la superficie de la muestra generando una micrografía de la superficie. El AFM permite obtener imágenes topográficas, profundidad y ancho de huecos en la superficie, rugosidad, entre otras propiedades. (Vilasó Cadre, 2020).

### ***2.4.3 Caracterización eléctrica***

La importancia de la caracterización eléctrica es que brinda información sobre la resistividad, densidad de portadores, tipo de portadores y movilidad de los portadores. Entre las técnicas de caracterización eléctrica tenemos:

**Método de cuatro puntas.** El método de medición a cuatro puntas, también conocido como método de Kelvin, es una técnica de medición de impedancia eléctrica que utiliza un voltímetro y un amperímetro para lograr mediciones más exactas de resistencia. El método de

medición a cuatro puntas es particularmente útil para la medición de resistencias pequeñas, ya que elimina las contribuciones de las resistencias de cableado y los potenciales de contacto sobre la medición final de la resistencia en cuestión (Wenner).

**Medición Hall.** La técnica de medición del efecto Hall se aplica en la caracterización de materiales semiconductores, ya que proporciona información sobre resistividad, densidad de portadores, tipo de portadores y movilidad de los portadores. Este efecto se aprecia cuando por una lámina conductora o semiconductora se hace circular una corriente y se coloca en presencia de un campo magnético. Las cargas que están circulando experimentan una fuerza magnética y son desplazadas hacia uno de los bordes de la lámina. Esto hace que aparezca un exceso de carga negativa en uno de los bordes en tanto que en el otro aparece un exceso de carga positiva, lo que provoca que aparezca un campo eléctrico  $E$ , que a su vez ejerce una fuerza de carácter eléctrico sobre las cargas. Esta fuerza eléctrica, actúa en la misma dirección, pero en sentido contrario a la magnética. La acumulación de cargas continua hasta que el campo eléctrico se hace suficientemente grande como para que la fuerza eléctrica compense a la magnética. Esta situación se caracteriza por la diferencia de potencial que aparece entre los bordes denominada voltaje Hall (Muñoz Quiñonez y Zárate García, 2009).

La polarización depende de si las cargas que se están moviendo son positivas o negativas. En los conductores lo que se están desplazando son electrones. El signo del potencial permite conocer el tipo de portador. (Schroder, 1998).

#### **2.4.4 Propiedades Ópticas**

El estudio de las propiedades ópticas nos permite identificar el tipo y el valor del band gap que posee la película, así como también el espectro de absorción, el cual permite conocer el coeficiente de absorción. Entre las técnicas para identificar las propiedades ópticas se encuentran:

**Espectroscopia de fotoluminiscencia.** El método de la fotoluminiscencia es una herramienta que se puede utilizar para observar propiedades ópticas y electrónicas de los materiales. Una cualidad muy importante de la fotoluminiscencia es que es un método no destructivo cuando se toma en cuenta la resistencia de la muestra a la irradiación. Esto significa que se puede usar las veces que sean necesarias sin destruir la muestra que se desea analizar, habiendo tomado en cuenta la resistencia de la película con respecto a la radiación láser (Mejía Montero, 2014).

El método en principio es simple, se ilumina la muestra con una fuente de fotones, lo que permite que el material consiga absorber la energía de los fotones para que después el mismo material emita parte de esta energía en forma de otro fotón con una energía que será la que dará la información que se requiere (Vij, 1998). Es usada para analizar el comportamiento de la recombinación radiante de portadores fotoexcitados, cuando se varían parámetros como temperatura, potencia de excitación y región de incidencia del haz sobre la muestra, entre otros. Además, se obtiene información acerca de la cristalinidad del material mediante la forma de línea de los espectros (Medina Herrera, 2017).

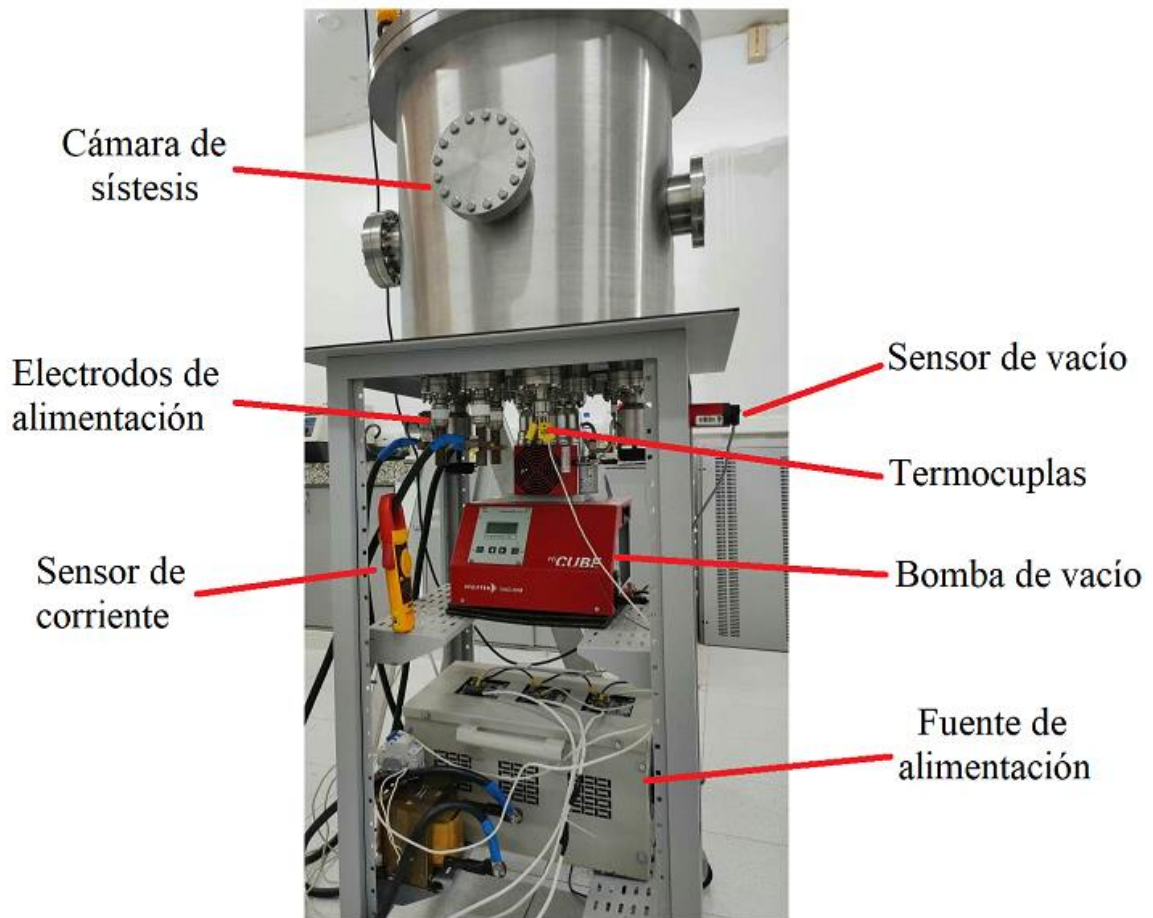
**Espectroscopía UV-Vis.** Un haz de luz se hace incidir de manera normal hacia una muestra. En este caso, una película delgada. El haz de luz se barre en una longitud de onda ( $\lambda$ ) en

el espectro electromagnético, que abarca desde la región Ultravioleta ( $\lambda = 190-400$  nm), pasando por la región visible ( $\lambda = 400-750$  nm) y el infrarrojo cercano ( $\lambda = 750-1100$  nm). La luz que se transmite después de pasar por la película se registra en un detector y se presenta en porcentaje de transmitancia (%) ó absorbancia vs longitud de onda ( $\lambda$ ). La instrumentación utilizada para medir la región de 190-1100 nm utiliza una combinación de lámparas halógenas de tungsteno para la región visible e infrarroja cercana (350-1000 nm) y de deuterio para la región ultravioleta (190-350 nm) (Bedoya Calle, 2015).

### **3. Diseño de una metodología de películas delgadas de SnS tipo n**

#### **3.1 Inspección de equipos de síntesis y caracterización**

Los laboratorios GISEL y CIMBIOS de la UIS cuentan con equipos que permiten sintetizar películas delgadas mediante tres técnicas de deposición física de vapor (PVD), las cuales son evaporación térmica, coevaporación y pulverización catódica (sputtering). En la figura 7, se presenta el equipo de síntesis en el cual se pueden emplear varios métodos de evaporación térmica.

**Figura 7** Equipos de síntesis de los grupos de investigación.

Este equipo de síntesis consta de una fuente de alimentación que va conectada a unos electrodos de cobre, los cuales mediante un flujo de corriente se encargan de calentar las navetas donde se depositan los precursores para ser evaporados, la cámara de síntesis, una bomba de vacío, el sistema de calentamiento del sustrato con su controlador y un sensor de corriente como se observa en la figura 7.

Actualmente el equipo de síntesis está configurado para realizar deposiciones por evaporación térmica, pero esto no implica que no pueda ser usado para otros tipos de síntesis

físicas, ya que, solo basta con adecuar la cámara para realizar síntesis de películas delgadas por coevaporación y evaporación multietapas.

Por otro lado, el equipo de síntesis cuenta con una estación de bombeo de alto rendimiento para aplicaciones de alto y ultra alto vacío, de referencia HiCUBE 300 de la compañía Pfeiffer Vacuum como se puede observar en la figura 8.

**Figura 8** equipo de vacío y ultra vacío.



Nota: Figura tomada de “pfeiffer vacuum” <https://www.pfeiffer-vacuum.com/en/products/vacuum-generation/pumping-stations/turbo-pumping-stations/hicube-eco/20028/hicube-300-eco-dn-100-cf-f-mvp-015-2>.

Por otro lado, los grupos de investigación CIMBIOS y GISEL cuentan con diferentes equipos y/o técnicas que permiten caracterizar las películas delgadas, como lo son un microscopio de fuerza atómica (AFM) marca Hitachi Modelo AFM5100N, un espectroscopómetro UV-Vis marca UV-2600 Shimadzu, un picoamperímetro marca KEITHLEY 6485 y un nanoamperímetro marca KEITHLEY 2182A.

### **3.2 Elección del método de síntesis por medio de la comparación entre la inspección y la base de datos recopilados**

Se hizo una búsqueda de artículos, revistas, libros, tesis, etc. Tales archivos fueron encontrados en la biblioteca virtual de la base de datos de la UIS y fuentes externas (acceso abierto) y se realizó la selección de aquellos que presentaran la fabricación o síntesis de películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) tipo n. La información recopilada fue almacenada en una base de datos donde se registró el doi, el título, la revista o el libro de publicación, el tipo del documento, el método de síntesis, el elemento dopante, las variables al momento de la síntesis, los equipos utilizados en la caracterización, el coeficiente de absorción, la brecha de energía prohibida (band gap) del semiconductor y la estructura cristalina de la película.

En el apéndice A se presentan las variables de síntesis y las propiedades ópticas obtenidas de algunos artículos seleccionados correspondientes a síntesis de SnS tipo n obtenido mediante procesos de evaporación.

Al inspeccionar el laboratorio adscrito a los grupos de investigación GISEL y CIMBIOS y determinar el tipo de síntesis que en ellos se puede utilizar y haciendo uso de la base de datos

diligenciada, se seleccionaron los artículos relevantes para el desarrollo del proyecto. Nwankwo (2019) plantearon que, al sintetizar por medio de evaporación térmica teniendo como variable el espesor de la película, la capa de 3500 nm de espesor mostró vacancias de azufre ( $V_s$ ) significativas ( $> 30\%$ ), lo cual condujo a un defecto aniónico, resultando en el cambio de conductividad (de tipo p a tipo n). Nasr et al., (2017) hicieron deposiciones por pulverización catódica, donde descubrieron que realizar un tratamiento térmico en vacío sobre películas amorfas sintetizadas puede producir  $SnS_x$  de tipo n o SnS de tipo p, según el tiempo y la temperatura de recocido. Así mismo, Guo et al., (2017) fabricaron películas de SnS con diferentes contenidos de Sn mediante coevaporación térmica, donde se estableció que el exceso de Sn puede resultar en un cambio del tipo de conductividad de la película semiconductor de SnS (de tipo p a tipo n). Calderón et al., (2016) sintetizaron películas de SnS dopadas con Bismuto (Bi) mediante la técnica de evaporación térmica, en las cuales se varió la concentración de Bi al momento de las deposiciones, donde se registró que concentraciones superiores al 30% de Bi permiten un cambio de conductividad de tipo p a tipo n. Algunas propiedades que presentan las películas delgadas de las fuentes seleccionadas se pueden observar en la tabla 2.

**Tabla 2** Referencias destacadas en los diferentes métodos de deposición PVD.

Método de síntesis	Coefficiente de absorción ( $cm^{-1}$ )	Relación de masa Sn/S	Band gap (eV)	Referencia
Evaporación térmica	$1.2 \times 10^5$	1.86	$1.26 \pm 0.05$	(Nwankwo, 2019)
Pulverización catódica	$>10^4$	1.24	1.8	(NASR et al., 2017)
Coevaporación térmica	$>10^4$	-	1.25–1.57	(Guo et al., 2017)

Evaporación térmica	>10 <sup>4</sup>	-	1.37- 1.47	(Calderón et al., 2016)
------------------------	------------------	---	---------------	-------------------------------

Además de tener en cuenta los métodos disponibles y los resultados encontrados en la base de datos, para seleccionar el tipo de metodología a utilizar, se analizaron las ventajas y desventajas de la evaporación térmica y pulverización catódica frente a otros métodos de síntesis. En las tablas 3 y 4 se presenta la información adquirida para la selección del método de síntesis óptimo para el desarrollo de películas delgadas de SnS tipo n.

**Tabla 3** Ventajas y desventajas de la evaporación térmica frente a otros métodos PVD.

Ventajas	Desventajas
Se pueden utilizar fuentes de grandes áreas.	Pobre uniformidad a mayor área de deposición.
Altas velocidades de deposición.	Dificultad para depositar muchas aleaciones y compuestos.
Controlar la velocidad de deposición es relativamente fácil.	Altas cargas de radiación de calor durante el proceso.
Las fuentes pueden ser de distintas formas.	Gran desperdicio de material en cada deposición.
Los materiales de alta pureza para las fuentes de vaporización no son caros.	Películas con propiedades no siempre óptimas.
Pueden depositarse películas de alta pureza fácilmente de materiales de alta pureza sin contaminación alguna.	Pocas variables disponibles para el control de propiedades en la película delgada.

Es más económico que otras técnicas PVD.

Nota: información extraída de “Síntesis y caracterización de nanopartículas y películas delgadas por métodos físicos a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma” (López Pavón, 2011)

**Tabla 4** ventajas y desventajas de la pulverización catódica frente a otro métodos PVD.

Ventajas	Desventajas
Se puede pulverizar y depositar cualquier material, es decir, un elemento, una aleación o un compuesto.	En muchas configuraciones de pulverización catódica, el patrón de pulverización catódica de eyección no es uniforme y se deben utilizar accesorios, herramientas o diseños de fuentes especiales para depositar películas con propiedades uniformes.
El objetivo de la pulverización proporciona una fuente de vaporización estable y de larga duración.	La mayor parte de la energía de pulverización catódica se convierte en calor en el objetivo y los objetivos deben enfriarse.
La vaporización se realiza en una superficie sólida y puede ser efectuada hacia arriba, hacia abajo o hacia los lados.	La pulverización catódica no es energéticamente eficiente.
Las condiciones de pulverización pueden ser reproducibles fácilmente de una ejecución a otra.	Los objetivos de pulverización catódica, en particular los de los aisladores, pueden ser frágiles y romperse fácilmente durante la manipulación o por un calentamiento no uniforme.
El objetivo de bombardeo iónico puede adaptarse a la superficie de un sustrato tal como un cono o una esfera.	Los neutros reflejados de alta energía en la pulverización catódica de vacío y baja presión pueden ser una variable de proceso importante, pero a menudo no controlada.
Cuando se utilizan precursores de vapores químicos, las moléculas pueden disociarse o disociarse parcialmente en el plasma.	Los sustratos y las películas pueden verse bombardeados por radiación de longitud de onda corta y partículas de alta energía que son perjudiciales para su rendimiento.

Nota: información extraída de “Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing” (Mattox , 2010).

De acuerdo a la información suministrada en las referencias destacadas y analizando las tablas comparativas de los métodos propuestos, se opta por el método de evaporación térmica para la adaptación de la metodología de síntesis debido a su bajo costo y eficiencia al momento de las deposiciones.

### **3.3 Adaptación de la metodología seleccionada**

#### ***3.3.1 Preparación del sustrato***

Los sustratos sirven como soporte mecánico para las películas delgadas y la selección de un sustrato adecuado es importante para las celdas basadas en SnS, ya que las propiedades de las películas pueden variar dependiendo del tipo de sustrato que se utilice (Basak et al., 2018). Además, la limpieza de los sustratos es fundamental para obtener una película delgada de buena calidad y sin poros. Ya que en los laboratorios se cuenta con sustratos de vidrio sodalime para el proceso de síntesis de películas delgadas, estos deberán ser limpiados utilizando, por ejemplo, una solución sulfocrómica.

Por otro lado, la temperatura del sustrato contribuye a la adherencia de las películas depositadas. Según Nwankwo (2019), en su investigación las películas que crecieron a temperaturas mayores a 300 °C se adhirieron fuertemente a la superficie del sustrato, a diferencia de las muestras depositadas a temperaturas más bajas. Sin embargo, un aumento de la temperatura

del sustrato por encima de los 350 °C no produce ningún cambio visual en la morfología de la superficie.

### ***3.3.2 Metodología para la deposición de SnS tipo n***

Durante el proceso de deposición se recomienda utilizar ultra alto vacío ( $Pa \leq 10^{-6} mbar$ ) para evitar la reacción entre el material a evaporar y contaminantes presentes en el ambiente, esto es posible debido a la humedad que se encuentra en el laboratorio. El alto vacío también es necesario para garantizar una trayectoria en línea recta para la mayoría de los átomos de vapor emitidos desde la navicilla hasta el sustrato (Nwofe et al., 2013). Además, Las condiciones que se seleccionaron para la síntesis de películas delgadas de SnS tipo n según los datos recopilados en el apéndice b son una distancia entre el sustrato y las navicillas superior a 15 cm, ya que la distancia entre las navicillas y el sustrato permite una variación de la relación Sn/S que favorece a la obtención de SnS tipo n (Devika et al., 2007), como precursores azufre, estaño y bismuto en estado elemental, manteniendo constante la siguiente relación de la masa Sn/S= 1.28, ya que la deficiencia de azufre fomenta la formación de vacancias aniónicas que contribuyen al cambio de tipo de conductividad (de p a n) (Guo et al., 2017) y una temperatura de sustrato de 300°C. las temperaturas de evaporación del bismutos, estaño y azufre correspondientes a la presión de trabajo seleccionada son 410°C, 807°C y 150°C respectivamente (DENTON VACUUM). El proceso de evaporación se recomienda realizarlo en dos etapas, la primera consiste en la evaporación simultanea de estaño (Sn) y bismuto (Bi), una vez se forme la primera película se hace pasar a una segunda cámara de recocido, en la cual, se procederá a evaporar el azufre (S), esto con el fin de evitar la contaminación de la cámara por el azufre y que se puedan hacer deposiciones eficientes. Durante el proceso de síntesis se debe asegurar una relación Bi/Sn muy

cercana a 1 esto con el fin lograr la conversión de conductividad tipo p a conductividad tipo n. El proceso de síntesis se puede visualizar en el diagrama de flujo que se muestra en las figuras 9 y 10.

**Figura 9** Parte A del diagrama de flujo de síntesis de películas delgadas.

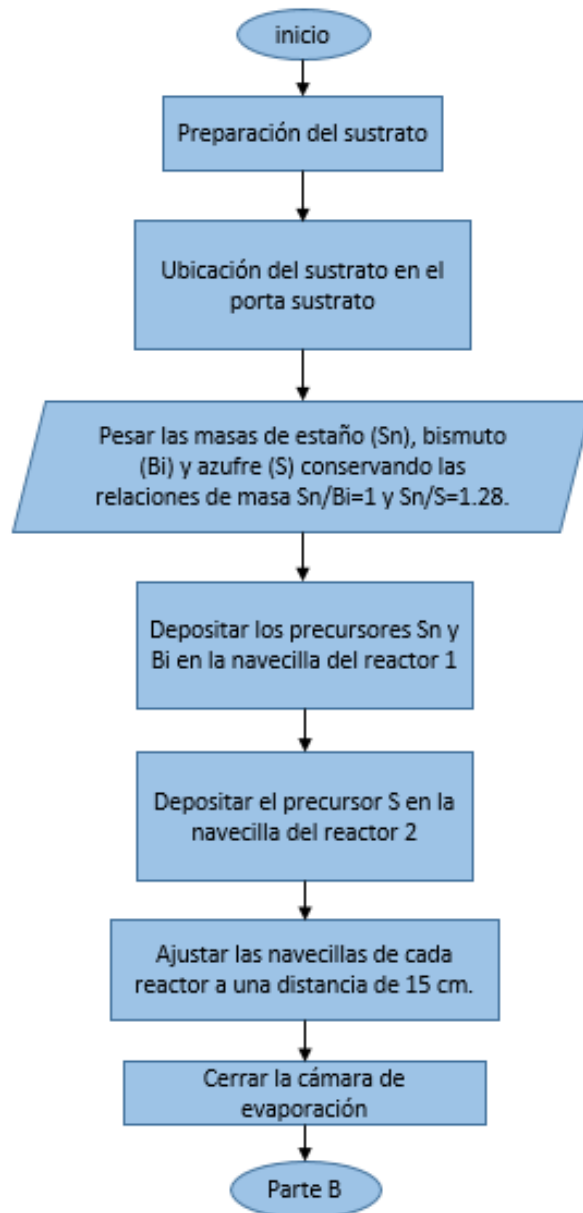
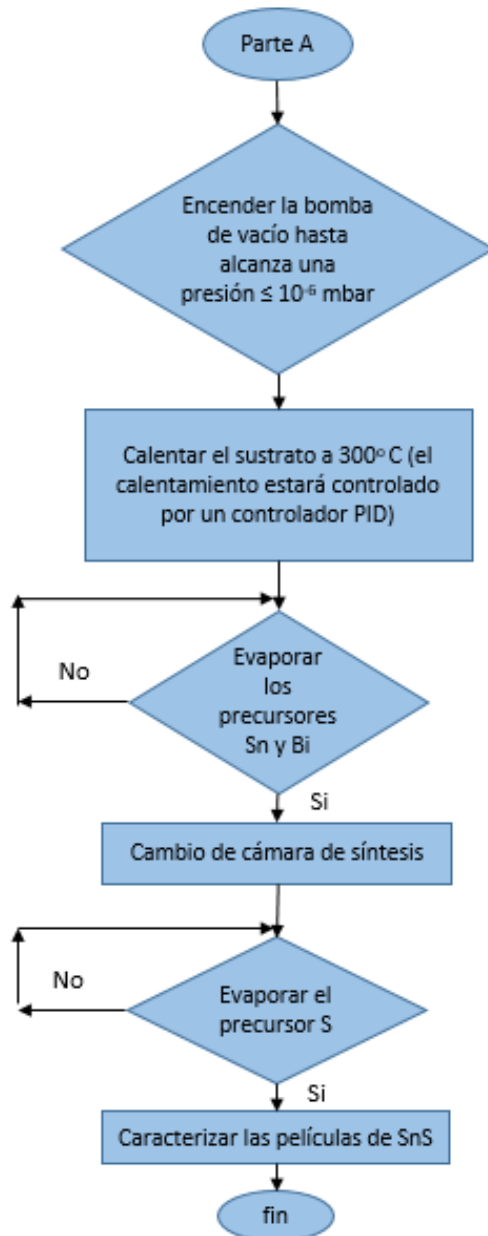


Figura 10 Parte B del diagrama de flujo de síntesis de películas delgadas.



### **Conclusiones**

- Se recopiló una base de datos de las diferentes formas en las cuales se puede sintetizar SnS de tipo n mediante técnicas de deposiciones físicas, a partir de la cual se recopiló información relacionada con las variables de síntesis utilizadas y las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas obtenidas.
- Con el fin de escoger el método de síntesis adecuado se seleccionó la técnica de evaporación térmica teniendo en cuenta los equipos de síntesis con los que cuentan los grupos GISEL y CIMBIOS de la UIS, la base de datos recopilada y el análisis realizado respecto a factibilidad y costo.
- Se creó una metodología que permite obtener películas de SnS de conductividad tipo n utilizando como variables de síntesis: Temperatura de sustrato 300 °C, una presión de vacío menor a  $10^{-6}$  mbar, una distancia navecilla-sustrato igual o superior a 15cm, precursores de Sn y Bi con una relación masa Sn/Bi=1 y precursor de azufre con una relación masa Sn/S=1,28.

### **Recomendaciones**

Continuar investigando la síntesis de películas delgadas de SnS tipo n, evaluar la metodología planteada experimental, realizar variaciones a los parámetros planteados con el fin de conseguir películas delgadas de SnS-n con propiedades adecuadas para usarse en celdas solares, lo anterior con el fin de en un futuro fabricar una homojuntura p-SnS/n-SnS consiguiendo así disminuir los defectos cristalinos entre películas y mejorar eficiencias.

### Referencias Bibliográficas

- Sánchez González, Y. (2016). Síntesis química de capas buffer para nuevas tecnologías de calcogenuros con aplicaciones fotovoltaicas.
- Accarino, J., Petrone, G., & Ramos, C. (2013). Symbolic algebra for the calculation of the series and parallel resistances in PV module model. *International Conference on Clean Electrical Power ICCEP*, 62–66.
- Ali, N., Hussein, S., Iqmal, S., Hutching, K., & Lane, D. (2013). Structural and optoelectronic properties of antimony tin sulphide thin films deposited by thermal evaporation techniques. *Optik 124*, 4746– 4749.
- Angarita Gutiérrez, L. G. (201). SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS POR LA TÉCNICA DE MAGNETRÓN SPUTTERING A PARTIR DE BLANCOS DE RENIO Y BORO.
- Archer , M., & Hill, R. (2001). *Clean electricity from photovoltaics*. Reino Unido: Imperial College. University of Northumbria.
- Ayop, R., Wei Tan, C., Saiful, M., Mahmu, A., Nasir, S., Al-Hadhrami, T., & Lawan, A. (2020). A simplified and fast computing photovoltaic model for string simulation under partial shading condition. *Sustainable Energy Technologies and Assessments. Volume 42*.
- Banguero Palacios, E. (2010). PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE SnS Y SnS:Bi DEPOSITADAS POR SULFURIZACIÓN. *Tesis de posgrado*.

- Basak, A., Hati, A., Mondal, A., Singh, U., & Taheruddin, S. (2018). Effect of substrate on the structural, optical and electrical properties of SnS thin films grown by thermal evaporation method. *Thin Solid Films* 645, 97-101.
- Bastidas, J., Petrone, G., & Ramos, C. (2017). A genetic algorithm for identifying the single diode model parameters of a photovoltaic panel. *Mathematics and Computers in Simulation. Volume 131*, 38-54.
- Bedoya Calle, A. H. (2015). Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones ópticas.
- Betancourth G, D., Gómez C., J. F., Mosquera, J. C., & Tirado Mejia, L. (2010). ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE ROCAS PROVENIENTES DE REGIÓN ESMERALDERA.
- Bjorklund, G. C., & Baer, T. M. (2008). INVESTIGACIÓN SOBRE CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA ORGÁNICA EN LA UNIVERSIDAD DE STANFORD. *ENTORNOS, No. 21*, 95-108.
- Blakesley, J., Castro, F., Koutsourakis, G., Laudani, A., Lozito, G., & Riganti, F. (2020). Towards non-destructive individual cell I-V characteristic curve extraction from photovoltaic module measurements. *Solar Energy. Volume 202*, 342-357.
- Botero, M., Bartolo Perez, P., Calderon, C., Romero, E., & Gordillo, G. (2009). STUDY OF SnS:Bi THIN FILMS PREPARED BY SULFURIZATION.

- Bowler, J., Trung Thành, N., & Sacks, P. (2020). *Evaluation of electrical conductivity and magnetic permeability variations with depth from surface voltage measurements*. Inverse Problems in Science and Engineering.
- Bube, R. H. (1998). Photovoltaic materials.
- Calderón, C., Gordillo, G., Banguero, E., Bartolo Pérez, P., & Botero, M. (2016). Estudio de propiedades fotoeléctricas de películas delgadas de SnS y SnS:Bi. *Revista Mexicana de Física* 62, 484–488.
- Castellanos Jaime, Y. E., & Galindo Moreno, C. C. (2020). *ANÁLISIS DE LA ESPECTROSCOPIA RAMAN PARA LA DETECCIÓN DE LA DIABETES*. Bogotá D.C.
- Chan, D., & Phang, J. (1987). Analytical methods for the extraction of solar-cell single- and double-diode model parameters from I-V characteristics. *IEEE Trans. Electron Devices* 34, 286–293.
- Cheng, M., & Prayogo, D. (2014). Symbiotic organisms search: a new metaheuristic optimization algorithm *Comput. Struct*, 98-112.
- Cifuentes, C., Botero, M., Romero, E., Calderon, C., & Gordillo, G. (2006). Optical and Structural Studies on SnS Films Grown by Co-Evaporation. *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36.
- Ciocia, A., Di Leo, P., Fichera, S., Giordano, F., Malgaroli, G., & Spertino, F. (2020). A novel procedure to adjust the equivalent circuit parameters of photovoltaic modules under shading. *2020 International Symposium on Power Electronics, Electrical Drives, Automation and Motion (SPEEDAM)*, 711-715.

De Soto, W., Klein, S., & Beckman, W. (2006). Improvement and validation of a model for photovoltaic array performance. *Sol. Energy* 80, 78-88.

DENTON VACUUM. (s.f.). Thin Film Evaporation Material Source Reference.

<https://www.dentonvacuum.com/resources/tools-references/>.

Devika, M., Koteeswara Reddy, N., Sreekantha Reddy, D., Venkatramana Reddy, S., Ramesh, K., Gopal, E., . . . Hahn, Y. B. (2007). Optimization of the distance between source and substrate for device-grade SnS films grown by the thermal evaporation technique. *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*, 12pp.

Dharmadasa, I. M. (2013). Photovoltaic solar energy conversion. En I. M. Dharmadasa, *Advances in thin-film solar cells*. pan stanford publishing.

Díez Vidal, J. J. (2019). Eficiencia en las nuevas tecnologías de células fotovoltaicas. *eadic*.  
Obtenido de <https://eadic.com/blog/entrada/eficiencia-en-las-nuevas-tecnologias-de-celulas-fotovoltaicas/>

Dussan, A., Mesa, F., & Gordillo, G. (2010). Effect of substitution of Sn for Bi on structural and electrical transport properties of SnS thin films. *J Mater Sci*, 45:2403–2407.

EZEKOYE, B., & et al. (2012). Chemical Bath Deposition Technique of Thin Films: A Review. *International Journal of Scientific Research*, vol. 2, pp. 452-456.

Ezugwu, A., & Prayogo, D. (2019). Algoritmo de búsqueda de organismos simbióticos: teoría, avances recientes y aplicaciones. *ResearchGate*, 184-209.

Filipovic, & Steinhaur. (2013). Modeling Spray Pyrolysis Deposition.

Florez Gomez, C., & Rojas Zambrano, W. (2016). *Impacto de dos estrategias de irrigación en la potencia generada y la temperatura de operación de un panel fotovoltaico upsolar 250w instalado sobre techo verde en la ciudad de Bucaramanga*. Bucaramanga. Colombia: Universidad Industrial de Santander.

Furuta, K., & et al. (2015). Improvement of  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cell efficiency by surface treatment. *physica status solidi (c)*.

GARZA HERNÁNDEZ, R. (2014). DEPÓSITO DE PELÍCULAS DELGADAS DE  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  POR EL MÉTODO SILAR PARA SU APLICACIÓN COMO ABSORBEDOR EN CELDAS SOLARES.

Gedi, S., Park, C., Zoppi, G., & Reddy Kotte, T. R. (2016). Influence of different substrates on the properties of sulfurized SnS films. *Science of Advanced Materials*.

Ghanshyam, G., Tejani, V., Savsani, J., & Vivek, K. (2016). Adaptive symbiotic organisms search (SOS) algorithm for structural design optimization. *Journal of Computational Design and Engineering*. Volume 3, 226-249.

Ghosh, S., Yadav, V., & Mukherjee, V. (2019). Improvement of partial shading resilience of PV array though modified bypass arrangement. *Renew Energy* 143, 1079-1093.

Green, M. A., & et al. (2015). Solar cell efficiency tables. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 805-812.

Gruezo V., D. F., & Solis M., V. S. (2022). Inversores inteligentes de energía solar fotovoltaica. *Pol. Con. (Edición núm. 67) Vol. 7*.

Guo, F., Guo, H., Zhang, K., Yuan, N., & Ding, J. (2017). Variations in structural and optoelectronic features of thermally coevaporated SnS films with different Sn contents. *Thin Solid Films* 642, 285–289.

Guoa, F., Guoa, H., Zhang, K., Yuana, N., & Dinga, J. (2017). Variations in structural and optoelectronic features of thermally coevaporated SnS films with different Sn contents. *Thin Solid Films* 642 , 285–289.

Gupta, Y., & Arun, P. (2017). Optimization of SnS active layer thickness for solar cell application. *J. Semicond.*

Hacke, P. (2013). Testing and Analysis for Lifetime Prediction of Crystalline Silicon PV Modules Undergoing Degradation by System Voltage Stress. *IEEE Journal of Photovoltaics. Vol. 3*, 246-253.

He, H. Y., & Fei, J. (2014). Optical and electrical properties of pure and Sn<sup>4+</sup>-doped n-SnS films deposited by chemical bath deposition. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 90--95.

He, H. -Y., Fei, J., & Lu, J. (2014). Optical and electrical properties of pure and Sn<sup>4+</sup>-doped n-SnS films deposited by chemical bath deposition. *Materials ScienceinSemiconductorProcessing*, 90–95.

He, H.-Y., Fei, J., & Lu, J. (2014). Optical and electrical properties of pure and Sn<sup>4+</sup>-doped n-SnS films deposited by chemical bath deposition. *Materials Sciencein Semiconductor Processing*, 90–95.

Heavens, O. S. (1991). *Optical properties of thin solid films*.

- Hegedus, S., & Shafarman, W. N. (2004). Thin-film solar cells: device measurements and analysis. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 155-176.
- Hernández, E., Quintero, L., & Torres, M. (2016). *Caracterización de la operación de paneles fotovoltaicos en condiciones tropicales bajo la influencia de un techo verde*. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander.
- Hovel, H. (1975). *Semiconductors and Semimetals: Volume 11-Solar Cells*. New York: Academic Press.
- Huang, C.-c., Liu, C.-j., Lin, Y.-j., & Yang, Y.-w. (2013). Photovoltaic properties of n-type SnS contact on the unpolished p-type Si surfaces with and without sulfide treatment. *Microelectronic Engineering*, 21–24.
- Humaid, M., Manish, K., & Rajesh, G. (2020). Bypass diode effect on temperature distribution in crystalline silicon photovoltaic module under partial shading. *Solar Energy. Volume 208*, 182-194.
- Hung et al., N. (2020). Defect-Induced Gas-Sensing Properties of a Flexible SnS Sensor under UV Illumination at Room Temperature. *Sensors*.
- Iberica, S. (2019). Reflectometría (medida de espesor de capa delgada).
- IEA. (2022). *GlobalEnergy Review: CO2 emissions in 2021*. Obtenido de <https://www.iea.org/reports/energy-efficiency-2021>
- Iguchi, Y., Inoue, K., Sugiyama, T., & Yanagui, H. (2018). Single-Crystal Growth of Cl-Doped n Type SnS Using SnCl<sub>2</sub> Self-Flux. *Inorganic Chemistry*, 6769–6772.

IRENE. (2022). “CRECIMIENTO RÉCORD EN ENERGÍAS RENOVABLES, PERO EL MUNDO PERDIÓ UNA OPORTUNIDAD HISTÓRICA PARA UNA RECUPERACIÓN DE ENERGÍA LIMPIA”.

Issei, S., Sakiko, K., Sage R. , B., Andriy, Z., Zexin, L., & Satoshi, T. (2021). N-Type Electrical Conduction in SnS Thin films.

Jamalid-Sheini, F., Niknia, F., Cheraghizade, M., Yousefi, R., & Mahmoudian, M. R. (2017). Broad Spectral Response of Se-Doped SnS Nanorods Synthesized through Electrodeposition. *ChemElectroChem*, 1478–1486.

Jiang, T., & Ozin, G. A. (1998). New directions in tin sulfide materials chemistry. *J. Mater. Chem.*, 1099-1108.

Johnson, Richard, Arnold, Miller, & Freund's . (2018). *Probability and Statistics for Engineers. Ninth edition.* Global edition: Pearson.

Kafashan, H. (2018). Comparison the effects of Se and Te inclusion on the physical and electrochemical properties of SnS thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*.

Koteeswara Reddy, N., & Ramakrishna Reddy, K. (2007). Preparation and characterisation of sprayed tin sulphide films grown at different precursor concentrations. *Materials Chemistry and Physics*, 13–18.

koteeswara reddy, N., Ramesh, K., Ganesan, R., Ramakrishna Reddy, K. T., Gunasekhar, K. R., & Gopal, E. S. (2006). Synthesis and characterisation of co-evaporated tin sulphide thin films. *Appl. Phys. A* 83, 133–138.

Lamigueiro, O., Colmenar, A., & Castro, M. (2012). *Diseño de sistemas fotovoltaicos*. España: Haro Artes Graficas.

López Pavón, L. A. (2011). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y PELÍCULAS DELGADAS POR MÉTODOS FÍSICOS A PARTIR DE ALEACIONES CON EFECTO DE MEMORIA DE FORMA.

Luque M., P. A. (2013). Depósitos de sulfuros de metales de transición por baño químico CBD.

Marín Q., J. M., & G., E. S. (s.f.). El futuro de los combustibles fósiles. *Grupo de Investigación Economía Política Internacional-Energía Departamento de Economía Aplicada*.

Markvart, T., & Castañer, L. (2013). Principles of Solar Cell. *Solar Cells*.

Martínez, F., Muñoz, J., & Lorenzo, E. (2010). Experimental model to estimate shading losses on PV arrays. *Sol Energy Mater Sol Cells* 94, 2298-2303.

Mattox , D. M. (2010). Physical Sputtering and Sputter Deposition (Sputtering). En D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. William Andrew is an imprint of Elsevier.

Medina Herrera, A. (2017). CARACTERIZACIÓN ÓPTICA MEDIANTE LA TÉCNICA DE FOTOLUMINISCENCIA DE SILICIO POROSO.

Medina L., L. F. (2020). EVALUACIÓN DE LA SÍNTESIS DE MATERIALES FOTOVOLTAICOS TIPO KESTERITA DE ALTA EFICIENCIA A PARTIR DE DISOLUCIONES PRECURSORAS.

Mejía Montero, A. (2014). Estudio mediante espectroscopía de fotoluminiscencia de aleaciones semiconductoras basadas en Ga (In) N.

Merck. (s.f.). Fotometría y reflectometría.

<https://www.sigmaaldrich.com/CO/es/applications/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry>.

Mesa Rodríguez, F. G., Dussan Cuenca, A., & Gordillo Guzmán, G. (2011). Effect of Bismuth on electrical properties of SnS thin films prepared by sulphurization. *AVANCES Investigación en Ingeniería 14*.

Miles, R. W., Zoppi, G., & Forbes, I. (2009). Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices. *Thin Solid Films*, 4702-4705.

Muhammad, I., Rathiah, H., & Noor, E. (2013). An Overview of Particle Swarm Optimization Variants. *Procedia Engineering. Volume 53*, 491-496.

Muñoz Quiñonez, I. A., & Zárate García, J. (2009). SISTEMA DE ADQUISICIÓN DE DATOS PARA LA VISUALIZACIÓN DE SEÑALES ELÉCTRICAS DE MOTORES AC Y DC.

NASR, J., CORDELL, J., GURUNATHAN, R., & BROWNSON, J. (2017). Phase Control of RF Sputtered SnSx with Post-Deposition Annealing for a Pseudo-Homojunction Photovoltaic Device. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*.

Nelson, J. (2003). *The physics of solar cells*. Imperial College Press.

Ninan, G. G. (2019). Optimization of opto-electronic properties of spray deposited n-type tin.

Ninan, G. G. (2019). *Optimization of opto-electronic properties of spray deposited n-type tin monosulfide thin film for photovoltaic application*. Kerala, India.

Ninan, G. G., Kartha, C. S., & Vijayakumar, K. P. (2016). Spray pyrolysed SnS thin films in n and p type: Optimization of deposition process and characterization of samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 120, 121–125.

Ninan, G. G., Kartha, C., & Vijayakuma, K. P. (2016). Spray pyrolysed SnS thin films in n and p type: Optimization of ofdeposition process and characterization of samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121–125.

Ninan, G. G., Rajeshmon, V. G., Kartha, C., & Vijayakumar, K. P. (2014). Cu Doping: An Effective Method For Improving Optoelectronic Properties Of Sprayed SnS Thin Films. *Solid State Physics*, 1440-1442.

Noguchi, H., Setiyadi, A., Tanamura, H., Nagatomo, T., & Omoto , O. (1994). Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 325-331.

Noguchi, H., Setiyadi, A., Tanamura, H., Nagatomo, T., & Omoto, O. (1994). Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 325-331.

Nwankwo, S. N. (2019). Process and Post-annealing Optimisation of SnS Thin Films with Alternative Buffer layers [Doctoral thesis]. *University of Northumbria at Newcastle*.

- Nwofe, P. (2013). Deposition and Characterisation of SnS Thin Films for Application in Photovoltaic Solar Cell Devices [Doctoral thesis]. *University of Northumbria at Newcastle*.
- Nwofe, P. A., Reddy, K. T., & Miles, R. W. (2013). Type conversion of p-SnS to n SnS using a SnCl<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OH heat treatment. *IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2518-2523.
- Ocaya, R. O. (March de 2014). A current–voltage–temperature method for fast extraction of schottky diode static parameters. *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 49, 246-255. doi:10.1016/j.measurement.2013.11.059
- Ortega A., S., Ángel S., E., & Jaramillo V., A. (2019). Estrategia de transformación del sector energético colombiano en el horizonte de 2030. *Financiado por la convocatoria 778 de Colciencias (Minciencias)*.
- Ortiz, A., Alonso, J. C., Garcia, M., & Toriz, J. (1996). Tin sulphide films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition. *Semicond. Sci. Technol.*, 243–247.
- Ortuño, I. G. (2009). Tratamiento y modificaciones superficiales del acero.
- Peña Cabrera, L. (2015). *DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS SEMICONDUCTORAS PARA POTENCIALES APLICACIONES EN CELDAS SOLARES FOTOVOLTAICAS*. Monterrey.
- Pinto Gómez, J. F. (2018). *DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UN SISTEMA SPRAY PIRÓLISIS CONTROLADO POR LABVIEW*.

- Pramanik, P., Basu, P. K., & Biswas, S. (1987). PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CHEMICALLY DEPOSITED TIN(II) SULPHIDE THIN FILMS. *Thin Solid Films*, 269-276 .
- Pulli, E., Rozzi, E., & Bella, F. (2020). *Transparent photovoltaic technologies: Current trends towards upscaling*, *Energy Conversion and Management*.
- Rodríguez C., S. (2018). Técnica de Rocío pirolítico ultrasonico para lo obtención de películas delgadas de SnS impurificadas con Cu (SnS:Cu) para aplicaciones fotovoltaicas.
- SAJEESH, T. H. (2012). *Spray Pyrolysed Tin Chalcogenide Thin Films: Optimization of optoelectronic properties of SnS for possible photovoltaic application as an absorber layer*. Kerala, India.
- Sajeesh, T. H., Warriar, A. R., Kartha, C., & Vijayakumar, K. P. (2010). Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS. *Thin Solid Films*, 4370–4374.
- Schroder, D. K. (1998). *SEMICONDUCTOR MATERIAL AND DEVICE CHARACTERIZATION*. Arizona.
- Sera, D., Teodorescu, R., & Rodriguez, P. (2007). PV panel model based on datasheet values. *IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, 2392–2396.
- Suzuki et al, I. (2021). n-type electrical conduction in SnS thin films. *Phys. Rev. Materials* 5, 125405.

Tanamura, H., Yamaguchi, M., Noguchi, H., Nagatomo, T., & Omoto, O. (1994).

INVESTIGATION ON SnS FILM BY RF SPUTTERING FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATION. *IEEE*, 5-9.

Tanamura, H., Yamaguchi, M., Noguchi, H., Nagatomo, T., & Omoto, O. (1994).

INVESTIGATION ON SnS FILM BY RF SPUTTERING FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATION. *Actas de la 1.ª Conferencia mundial sobre conversión de energía fotovoltaica del IEEE de 1994 - WCPEC*, 365-368 vol.1.

Tariq, G. H., Lane, D. W., & Anis-ur-Rehman, M. (2015). Physical properties of chalcogenide Sn–Bi–S graded thin films annealed in argon. *Appl. Phys. A*.

Thangaraju, B., & Kaliannan, P. (2000). Spray pyrolytic deposition and characterization of SnS and SnS<sub>2</sub> thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1054–1059.

Vanegas Pineda, L. G. (2015). DEPOSICIÓN POR ROCÍO PIROLÍTICO (SPRAY PIROLISIS DEPOSITION).

Vélez, J. (2019). *Metodología no invasiva para la estimación de parámetros del diodo bypass de un módulo fotovoltaico con celdas policristalinas*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.

Venegas Pineda, L. G. (2015). DEPOSICIÓN POR ROCÍO PIROLÍTICO (SPRAY PIROLISIS DEPOSITION).

Vij, D. R. (1998). Luminescence of Solids. *J. Am. química Soc.* .

Vilasó Cadre, J. E. (2020). Microscopía de Fuerza Atómica.

Wenner, F. (s.f.). *A METHOD OF MEASURING EARTH RESISTIVITY*.

Yashika, G., & P., A. (2017). Optimization of SnS active layer thickness for solar cell application. *Journal of Semiconductors*.

## Apéndices

### Apéndice A Propiedades ópticas y parámetros de síntesis.

Método PVD	Coefficiente de absorción	Bang gap	Temperatura del sustrato (oC)	Temperatura de evaporación (oC)	Temperatura de recocido (oC)	Elemento dopante	Presión al vacío	Distancia fuente - sustrato (cm)	Proporción de Sn/S	Referencia
E				140	400	Bismuto				(Mesa Rodríguez et al., 2011)
E	$>10^4$	1,27 a 1,43	150		400	Bismuto	$1 \times 10^{-5}$ mbar	21		(Tariq et al., 2015)
CE	$> 10^4$	1.25–1.57	225	400			$5 \times 10^{-3}$ Pa	30	1.26-1.51	(Guo et al., 2017)
E	$7 \times 10^4$	2					$4 \times 10^{-3}$ Torr	12		(Gupta y Arun, 2017)
E		1.41 - 1.47			400	Bismuto	$2 \times 10^{-3}$ Torr			(Botero et al., 2009)
E		1.35			400-500	SnCl <sub>4</sub> /CH <sub>3</sub> OH	$10^{-6}$ Torr			(Nwofe et al., 2013)
E		1.36	300				$10^{-6}$ Torr	> 15	1.43	(Devika et al., 2007)
CE	$> 10^4$	1,37	300		200		$10^{-5}$ Torr	15	1.13	(koteeswara reddy et al., 2006)
E	$1.2 \times 10^4$	$1.26 \pm 0.05$	300	100			$10^{-6}$ mbar		1.86	(Nwankwo, 2019)
S	$> 10^4$	1.37-1.47	ambiente	400		Bismuto	$2 \times 10^{-5}$ Torr			(Calderón et al., 2016)
E	$5 \times 10^5$	1.75–2	ambiente	275		Antimonio	$2 \times 10^{-4}$ mbar			(Ali et al., 2013)
S	$> 10^4$		ambiente	350		Bismuto	$10^{-6}$ mbar			(Dussan et al., 2010)
RF	$10^4$		300			cl y plasma S	$5 \times 10^{-4}$ Pa			(Suzuki et al., 2021)
RF		1.43	350	350	400		$5 \times 10^{-2}$ Torr	8		(Tanamura et al., 1994)
RF				250	300		$30 \times 10^{-2}$ Torr	6.8		(Hung et al., 2020)
E	$>10^5 \text{ cm}^{-1}$	1.3-1.4	350	300	300		$10^{-5}$ Torr	3.1		(Nwofe P., 2013)
S	$10^4 \text{ cm}^{-1}$	1.27	350	140		Bismuto	$10^{-6}$ mbar			(Banguero Palacios, 2010)