

Fabricación de Películas Delgadas Basadas en Azufre y Estaño para
Emplearse en Celdas Solares Fotovoltaicas

Linda Juliana Barrios Silva y María Teresa Alba Funes

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniera Electrónica e Ingeniera Electricista,
respectivamente.

Director

Carlos Eduardo Rondón Almeyda

Magister en ingeniería de materiales

Codirector

Mónica Andrea Botero Londoño

Doctora en ciencias físicas

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas

Escuela de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

A Dios por ser tan bueno conmigo y ayudarme a cumplir una meta más en mi vida.

A mis padres, José Barrios y Martha Silva por su amor, comprensión y apoyo incondicional en cada proyecto de mi vida. Gracias por brindarme los mejores valores, consejos y enseñanza para llegar a ser la persona y profesional que soy hoy en día y la que seré en el futuro.

A mi hermana, Carolina que me brindo su apoyo, comprensión y estuvo para mi siempre.

A mi tío Vladimir Caamaño y su esposa Danis Baez por creer en mí y estar siempre presente.

¡A mi nona, por ser parte fundamental en el inicio de este gran sueño!

A mis amigos que me brindaron su apoyo en todo este proceso.

Linda Juliana Barrios Silva

A la vida que me ha dado tanto. A mi tía Mary y a mi tío Hernando, quienes me acogieron en su hogar y me guiaron con su educación y valores, enseñándome a ser una mujer fuerte y a enfrentar las adversidades con valentía. A ellos les expreso mi profunda gratitud y todo mi amor.

María Teresa Alba Funes

Agradecimientos

A todas las personas que caminaron junto a mí en este proceso, el cual hoy llega a su fin y abre la puerta a nuevos retos. En especial:

A mis tíos Mary y Hernando, por su generosidad, bondad y cariño durante todos estos años en los que me han acompañado.

A mi tía Lucero, quien junto a su familia y sus queridas mascotas (Nayla, Milu y Annie) me brindaron cariño, compañía y apoyo.

A mi primo Iván Ariel y su familia, por ayudarme en el último peldaño de mi carrera profesional.

A mi primo César Andrés y su familia, por ser compañía y apoyo en mi esfuerzo final por alcanzar esta meta.

A mis amigas Paula Vargas, Nicole Cortés, Tatihana Vásquez, Tatiana Villabona, Carolina Padilla y Lenny Jaimes, cuya presencia, ayuda y alegría hicieron que no me sintiera sola en los momentos difíciles.

A mi amigo y novio Osneider, quien en tan poco tiempo me ha brindado lo mejor de él.

A mi compañera en este trabajo de grado, Juliana Barrios, por su paciencia y dedicación para entregar el mejor trabajo posible.

María Teresa Alba Funes

Expresamos nuestro agradecimiento a nuestro director de tesis, Carlos Rondón, por su dedicación y apoyo constante en la culminación de este trabajo; y a nuestra codirectora, Mónica Botero, por su generosidad y confianza al compartir su conocimiento. Además, reconocemos la colaboración de los grupos de investigación GISEL y CIMBIOS, quienes nos brindaron sus instalaciones para llevar a cabo el desarrollo de esta tesis.

Agradecemos también al Parque Tecnológico Guatiguará y a su equipo de trabajo, en especial a Leonela y al Sr. José Antonio, por su amable disposición en la entrega de los análisis de las películas que realizamos.

A la UIS, por ser nuestra casa a lo largo de todo el camino que recorrimos para llegar hasta aquí.

Gracias a todos por ser parte de esta travesía.

Linda y María.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos	14
1.1 Objetivo general	14
1.2 Objetivos específicos	14
2. Marco teórico	14
2.1 Celda solar	15
2.2 Clasificación de las celdas solares de película delgada	19
2.2.1 Celdas de homojuntura	20
2.2.2 Celdas de heterojuntura.....	21
2.3 Sulfuro de estaño (SnS)	21
2.4 Fabricación de películas delgadas.....	22
2.5 Evaporación por etapas	23
2.6 Técnicas de caracterización de películas delgadas	23
2.6.2 Espectroscopia infrarroja	23
2.6.3 Difracción de rayos X	24
3. Estado del arte de películas delgadas de SnS.....	25
4. Metodología experimental	28
4.1 Primera etapa: revisión bibliográfica	28
4.2 Segunda etapa: ajustes al sistema de control para la deposición de las películas delgadas	29
4.2.1 Ajuste del sistema de control de temperatura	29
4.2.1.1 Conmutador de dos salidas.	30
4.2.1.2 Reemplazo de componentes del sistema.....	31
4.2.2 Ajustes al sistema de fabricación de películas delgadas	32

4.2.2.1 Sistema de evaporación de estaño.....	32
4.2.2.2 Sistema de recocido del azufre.	32
4.3 Tercera etapa: síntesis de películas delgadas de Sn y S.....	33
4.3.1 Masas utilizadas para la síntesis de películas delgadas de azufre y estaño	34
4.3.2 Fabricación de películas delgadas de S y Sn	35
4.3.2.1 Limpieza del sustrato.	36
4.3.2.2 Evaporación del estaño.	36
4.3.2.3 Evaporación del azufre.	37
4.4 Cuarta etapa: caracterización de las películas de S y Sn	38
4.4.1 Difracción de rayos X	38
4.4.2 Espectroscopía IR	38
4.5 Quinta etapa: análisis de resultados y redacción del informe final.....	39
5. Análisis de resultados	39
5.1 Resultados de las modificaciones al sistema de control de temperatura	39
5.2 Difracción de rayos X de las películas delgadas de S y Sn	42
5.3 Espectroscopía IR de las películas de S y Sn.....	45
6. Conclusiones.....	48
7. Recomendaciones	49
Referencias.....	51
Apéndices.....	62

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Masas de cada elemento con su respectivo compuesto	35

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Diagrama de una celda fotovoltaica moderna	16
Figura 2. Eficiencias de conversión de la energía solar fotovoltaica de las celdas solares de unión múltiple, módulos cristalinos, películas delgadas y algunos módulos solares nuevos.	18
Figura 3. Prototipo del diagrama de flujo para el sistema de control de temperatura.	30
Figura 4. Esquemático del conmutador de dos salidas del sistema de control de temperatura	31
Figura 5. Foto del sistema de recocido del azufre.	33
Figura 6. Cámara de evaporación del estaño	37
Figura 7. Conmutador de dos salidas del sistema de control de temperatura	40
Figura 8. Foto del circuito electrónico del sistema de control de temperatura.	41
Figura 9. Difractogramas típicos de muestras fabricadas con las condiciones del lote 1	43
Figura 10. Difractogramas típicos de muestras fabricadas con las condiciones del lote 2	44
Figura 11. Espectrogramas de las películas delgadas de estaño.	46
Figura 12. Espectrogramas de las películas delgadas de azufre.	47

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Aspectos destacados de las tecnologías fotovoltaicas de celdas de unión múltiple, módulos cristalinos, películas delgadas y algunos módulos solares de otras tecnologías.	62
Apéndice B. Tabla parámetros de las pruebas experimentales de las películas delgadas de azufre y estaño con distintas relaciones de masa.	65

Resumen

Título: Fabricación de Películas Delgadas Basadas en Azufre y Estaño para Emplearse en Celdas Solares Fotovoltaicas*

Autor: Linda Juliana Barrios Silva y María Teresa Alba Funes**

Palabras Clave: Celda solar, Película delgada, Sulfuro de estaño, Evaporación por etapas, Sulfuración, Recocido, Relaciones de masa.

Descripción:

En este informe final, se describe la fabricación de películas delgadas basadas en azufre (S) y estaño (Sn) para su aplicación en celdas solares fotovoltaicas, empleando los equipos de los grupos de investigación GISEL y CIMBOS. Las películas fueron sintetizadas variando la relación de masas Sn/S entre 0.8 y 1.2, mediante la técnica de evaporación. Para ello, se utilizó una cámara de evaporación de estaño a una presión de 3.4×10^{-4} mbar y una temperatura de sustrato de 200°C. Posteriormente, se realizó un proceso de recocido del azufre bajo las mismas condiciones de presión, a temperaturas de 150°C para el lote 1 y de 100°C para el lote 2.

Las películas sintetizadas fueron caracterizadas utilizando difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (IR) en el Parque Tecnológico de Guatiguará. Del análisis de los difractogramas y espectros se determinó que el lote 1, con presencia de estaño, absorbe mayor radiación electromagnética en longitudes de onda entre 1000 y 2500 [nm], mientras que el lote 2, con presencia de azufre, absorbe mayor radiación electromagnética en longitudes de onda menores a 380 [nm].

Para el sistema de síntesis construido por los grupos de investigación, se consideró que los parámetros para obtener películas delgadas de azufre y estaño podrían ser: Sn/S entre 0.8 y 0.9, temperatura del sustrato de 200°C para la evaporación del estaño, temperatura de recocido del azufre menor o igual a 100°C durante un tiempo mayor a 30 minutos y una presión de vacío de 3.4×10^{-4} mbar.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Fisicomecánicas. Escuela de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones. Ingeniería Electrónica e Ingeniería eléctrica. Director: Carlos Eduardo Rondón Almeyda. Magister en ingeniería de materiales. Codirector: Mónica Andrea Botero Londoño. Doctora en ciencias físicas.

Abstract

Title: Fabrication of Thin Films Based on Sulfur and Tin for Use in Photovoltaic Solar Cells*

Author(s): Linda Juliana Barrios Silva y María Teresa Alba Funes**

Key Words: Solar Cell, Thin Film, Tin sulfide, Stage evaporation, Sulfurization, Annealing, Mass ratios.

Description:

In this final report, the fabrication of thin films based on sulfur (S) and tin (Sn) for application in photovoltaic solar cells is described, using the equipment of the GISEL and CIMBOS research groups. The films were synthesized by varying the Sn/S mass ratio between 0.8 and 1.2, using the stage evaporation technique. For this, a tin evaporation chamber was used at a pressure of 3.4×10^{-4} mbar and a substrate temperature of 200°C . Subsequently, a sulfur annealing process was carried out under the same pressure conditions, at temperatures of 150°C for batch 1 and 100°C for batch 2.

The synthesized films were characterized using X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (IR) at the Guatiguará Technology Park. From the analysis of the diffractograms and spectra, it was determined that batch 1, with the presence of tin, absorbs electromagnetic radiation at wavelengths between 1000 and 2500 nm, while batch 2, with the presence of sulfur, absorbs electromagnetic radiation at wavelengths below 380 [nm].

For the synthesis system developed by the research groups, it was determined that the parameters to obtain thin films of sulfur and tin should be within these ranges: Sn/S between 0.8 and 0.9, substrate temperature of 200°C for tin evaporation, sulfur annealing temperature of less than or equal to 100°C for a duration of more than 30 minutes, and a vacuum pressure of 3.4×10^{-4} mbar.

* Degree Work

** Faculty of Physical-Mechanical Engineering. School of Electrical, Electronic and Telecommunications. Electronic Engineering and Electrical Engineering. Director: Carlos Eduardo Rondón Almeyda. Master of Materials Engineering. Co-director: Mónica Andrea Botero Londoño. PhD in Physical Sciences.

Introducción

Se estima que la población mundial alcanzará los 1.100 millones de habitantes para el 2025 (Enciclopedia de Ciencias Forestales, 2018), lo cual impulsará el consumo masivo de energías basadas en combustibles fósiles y, en consecuencia, se producirá un aumento de la crisis ambiental causada por gases emitidos a la atmósfera, tales como: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), entre otros (YY, Feng., et al., 2013). Estos gases provocan lo que se conoce como efecto invernadero (Caballero, et al., 2007).

Para contrarrestar los impactos negativos provocados por el efecto invernadero, entidades públicas y privadas han incentivado el uso de energías renovables aportando un 9,3% en la generación de energía eléctrica mundial durante el período 2015-2019. En la Cumbre del Clima de la ONU, realizada en el 2019, se hizo un llamado a la comunidad internacional a reducir la huella de carbono a cero para el año 2050 (Sanyal, et al., 2020; Jacobson, et al., 2019).

Investigaciones recientes han establecido que la electricidad renovable y la eficiencia energética en combinación con un rediseño del sistema energético, desempeñarán un papel dominante en la transición energética, debido a su bajo costo y alta eficiencia (Bogdanov, et al., 2021; Eyre, N., 2021). En la actualidad, entre las energías renovables se destaca el crecimiento de la energía solar fotovoltaica debido a la reducción de sus costos en la generación de energía (Mathiesen, et al., 2015; Frutos, 2016).

Aunque el mercado de la energía solar fotovoltaica es dominado por las celdas de silicio monocristalino y policristalino (Montes, 2021), en el presente se están investigando nuevas tecnologías compuestas por materiales obtenidos a partir de elementos abundantes en la corteza

terrestre, con propiedades ópticas y eléctricas para su aplicación en celdas solares fotovoltaicas. A raíz de esto, los compuestos formados con azufre y estaño han generado interés en los investigadores para la fabricación de nuevas celdas solares de película delgada tipo homojuntura.

En consecuencia, este proyecto busca establecer relaciones de masa entre el estaño y el azufre que permitan sintetizar películas delgadas que cuenten con propiedades ópticas y estructurales para ser utilizadas en la fabricación de celdas solares de película delgada.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar películas delgadas basadas en azufre y estaño (Sn-S) mediante evaporación para usarse en celdas solares.

1.2 Objetivos específicos

Sintetizar películas delgadas variando la relación de masas de Sn/S entre 0.8 y 1.2.

Caracterizar las películas sintetizadas a partir de difracción de rayos X (DRX) y transmitancia espectral.

Establecer las relaciones de masas para obtener películas delgadas de sulfuro de estaño, para ser utilizadas en celdas solares.

2. Marco teórico

Este capítulo recopila conceptos asociados a las celdas fotovoltaicas, tipos de celda solares actuales y los métodos de caracterización para conocer sus propiedades ópticas y estructurales.

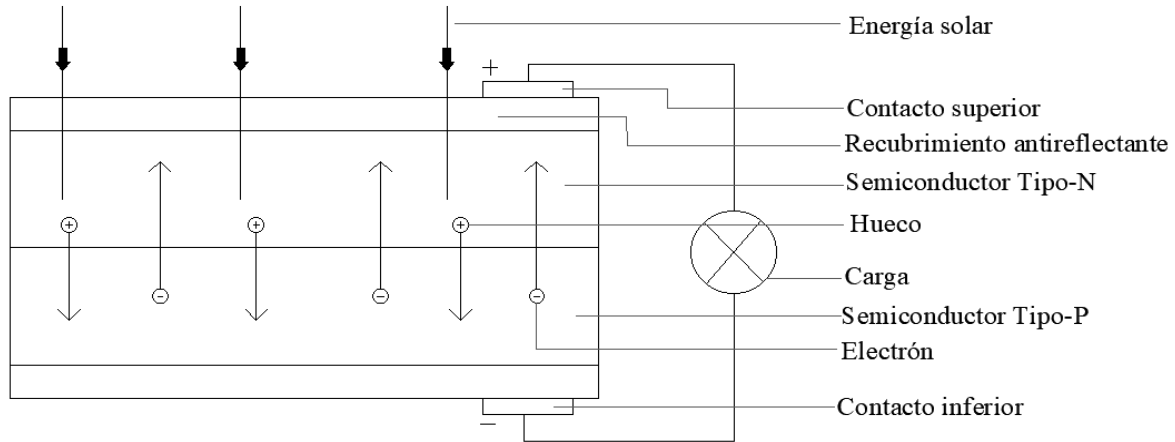
2.1 Celda solar

Una celda solar es un dispositivo optoelectrónico que transforma de forma directa la energía solar en energía eléctrica (Yao, et al., 2022). El registro científico sobre materiales que permiten el aprovechamiento de la radiación se remonta al siglo XIX. En 1839, el físico francés Edmund Becquerel (premio nobel) descubrió el efecto fotovoltaico cuando observó que dos electrodos de plata u oro sumergidos en una solución conductora de cloruro de plata generaban una pequeña corriente eléctrica cuando se exponían a la luz (Nag. *et al.*, 2022).

Este descubrimiento tuvo mayor relevancia en el siglo XX, gracias a los aportes científicos de William G. Adams (1836 – 1915) y Richard E. Day que demostraron que la luz incidente sobre barras de selenio produce un flujo de corriente eléctrica. A finales de la década de 1880, Charles Edgar Fritts desarrolló un prototipo de una celda fotovoltaica que a pesar de ser poco eficiente (entre el 1% - 2%) se convirtió en una base para el desarrollo de esta tecnología. En la figura 1 se muestra un diagrama típico de una celda fotovoltaica (Szabó, 2017).

Figura 1.

Diagrama de una celda fotovoltaica moderna



Nota. En la figura 1 se evidencia el diagrama descriptivo de los componentes básicos de una celda solar. Tomada y modificada de Nag, Gangopadhyay & Paserba, (2022) "Solar Photovoltaics: A Brief History of Technologies [History]," in IEEE Power and Energy Magazine, 20, (3), pp. 77-85.

En marzo de 1905, Albert Einstein publicó una explicación del efecto fotoeléctrico donde sustentó que la luz es un haz de partículas cuya energía está relacionada con la frecuencia de la fuente emisora. Cuando estos fotones o partículas poseen la energía suficiente para liberar electrones de un material conductor o semiconductor se produce el efecto fotoeléctrico (Lameirinhas, Marques., *et al.*, 2022).

En 1948, el ingeniero Russell Shoemaker Ohl patentó la celda solar moderna de unión semiconductor al descubrir la unión p-n (Desmond, 2016). En 1954, los investigadores del Laboratorio Bell, Daryl Chapin, Calvin Fuller y Gerard Pearson, obtuvieron la primera celda solar funcional con una eficiencia del 6% (Chapin, *et al.*, 1954).

Al inicio de la década de los 60 la eficiencia de conversión de las celdas solares alcanzó un valor del 14%. Sin embargo, no se logró obtener una celda económicamente asequible que permitiera su implementación en masa. No obstante, en aplicaciones de energía espacial las celdas existentes fueron una solución (Aps news april 25,1954).

En la actualidad, el desarrollo tecnológico permitió mejorar la eficiencia de las celdas solares; es así como, los módulos comerciales de silicio han alcanzado una eficiencia de conversión de energía entre el 15 y el 20% (Bhuwan, *et al.*, 2021).

A nivel de investigación, las celdas de múltiples uniones sobresalen de las demás tecnologías, por su mayor aprovechamiento del espectro de luz, ya que cada capa diseñada aprovecha un cierto rango de longitud de onda, lo que les permite transformar un espectro más amplio de la energía solar. Esto las hace tener la eficiencia a nivel de laboratorio (mayor al 46%, para el año 2023) más alta pero su precio es aproximadamente 150 veces más que el de las celdas solares de silicio (Bulent, *et al.*, 2021).

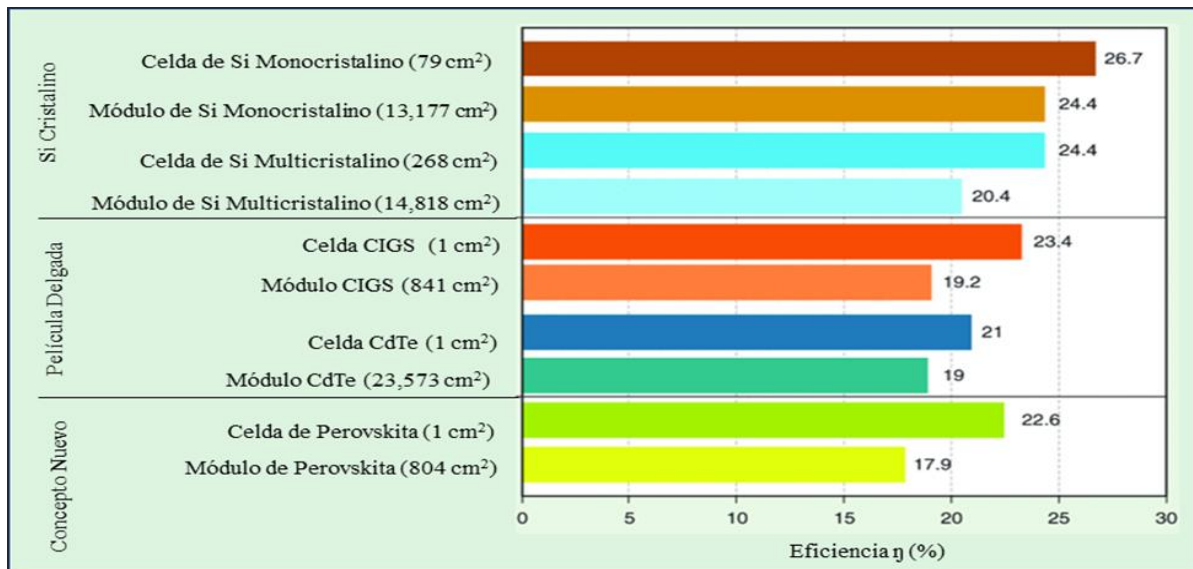
En el 2020, se desarrolló una nueva tecnología muy prometedora que utiliza celdas solares tándem de doble unión con películas delgadas, empleando perovskitas de haluro policristalinas tanto para las celdas superiores como inferiores. Su principal novedad radica en su capacidad para capturar fotones de energía a lo largo de todo el espectro, logrando una eficiencia estimada del 27.3% (Oni, *et al.*, 2024).

Tecnologías como esta, combinadas con diferentes materiales semiconductores, como las celdas compuestas por CdTe y CIS, representan la vanguardia en la investigación de celdas fotovoltaicas (Zaidi, 2024). El estudio de este tipo de estructuras ha logrado avances significativos en la eficiencia de las celdas solares, aunque aún no son comercialmente competitivas frente a las celdas tradicionales de silicio (Nguyen-Vinh, *et al.*, 2024).

En la figura 2 y en el apéndice A se presentan las características y eficiencias de las celdas solares mencionadas anteriormente, así como otras celdas de interés. De acuerdo con los datos de la eficiencia solar (figura 2), se puede observar que, las eficiencias de las celdas y los módulos de silicio cristalino superan a la de películas delgadas y la de algunos módulos solares nuevos. Además, la eficiencia de las celdas solares de silicio monocristalino es aproximadamente un 2,3% superior a la de las celdas de silicio policristalino, mientras que la eficiencia del seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS) es aproximadamente un 2,4% superior a la del telurio de cadmio (CdTe).

Figura 2.

Eficiencias de conversión de la energía solar fotovoltaica de las celdas solares de unión múltiple, módulos cristalinos, películas delgadas y algunos módulos solares nuevos.



Nota. Las eficiencias de conversión de la energía solar fotovoltaica de las celdas de unión múltiple, los módulos cristalinos, las películas delgadas y algunos módulos solares nuevos. Tomada y modificada de Nag, Gangopadhyay & Paserba, (2022) "Solar Photovoltaics: A Brief History of Technologies [History]," in IEEE Power and Energy Magazine, 20, (3), pp. 77-85.

2.2 Clasificación de las celdas solares de película delgada

Las celdas solares de primera generación se fabrican fundamentalmente con silicio cristalino. Actualmente, estas celdas ofrecen la mejor eficiencia comercial, alcanzando un valor entre el 20% y 26%. Sin embargo, su costo y tiempo de producción son elevados debido al espesor de la película (González, *et al.*, 2023; García, *et al.*, 2024). Con el fin de mejorar la eficiencia y reducir los gastos asociados a la fabricación de las celdas solares convencionales, se comenzó el estudio de nuevos materiales con propiedades ópticas que permitan la absorción de radiación utilizando menores espesores. Estas celdas son denominadas celdas solares de películas delgadas y de acuerdo con el tipo de material se pueden clasificar en celdas solares de segunda o tercera generación (Seshan, 2002).

Las películas delgadas de segunda generación utilizan materiales semiconductores tales como el telurio de cadmio (CdTe), el selenuro de cobre e indio (CIS), selenuro de cobre, indio y galio (CIGS), las kesteritas (CZTS), el sulfuro de estaño (SnS), entre otros. Estos materiales ofrecen ventajas en términos de costo y flexibilidad en comparación con los paneles tradicionales, sin embargo, sus eficiencias aún están por debajo de las celdas de silicio. (Caballero, 2016). Para las celdas solares de selenio de cobre, indio y galio (CIGS), se informó una eficiencia récord de laboratorio del 23,64% (Nature Energy, 2024) y una eficiencia a nivel comercial de 19,64% (Laboratorio Nacional de Energías Renovables, 2021). Asimismo, para las celdas solares de película delgada de seleniuro de cobre e indio (CIS) una eficiencia récord a nivel de laboratorio de 23.35% (Solar Frontier, 2019) y una eficiencia récord a nivel comercial de 13.8% (Solar Frontier, 2024). Por último, las celdas solares de película delgada de telurio de cadmio (CdTe) han logrado una eficiencia récord a nivel de laboratorio de 22.1% (Laboratorio Nacional de Energías

Renovables, 2016) y una eficiencia récord a nivel comercial del 19.7% (First Solar, 2024). A pesar de que las celdas solares de película delgada de segunda generación muestran eficiencias comparables a las celdas de silicio cristalino, si se hace referencia a la toxicidad de algunos metales utilizados para la síntesis de celdas solares de película delgada, como el cadmio y el telurio son perjudiciales para la salud y al medio ambiente. Además, materiales como el indio y el telurio, son relativamente raros y difíciles de obtener en grandes cantidades, lo que puede aumentar el costo de la celda. Por otro lado, aunque estas películas se pueden fabricar a bajo costo, la escalabilidad de la producción puede ser un desafío, ya que el proceso de síntesis requiere equipos especializados (Dias, *et al.*, 2016; Ramírez, 2002; Herrera, 2016).

Las películas delgadas de tercera generación de celdas solares utilizan materiales semiconductores avanzados tales como: perovskita, kesterita, entre otros. Sin embargo, estas tecnologías se encuentran en desarrollo a nivel de laboratorio por tal motivo, no se cuenta con una eficiencia de conversión comercial, esto debido a que algunas son propensas a la degradación bajo la exposición a la luz solar y la humedad, lo que también produce una reducción en la vida útil de la celda solar. La eficiencia de conversión a nivel de laboratorio es del 26,7% para la perovskita (Green, *et al.*, 2024) y del 13% para la kesterita (Machado, 2024). Cabe aclarar que para la producción a gran escala de estas celdas todavía se presentan desafíos tecnológicos y económicos (Rúgeles, 2017).

2.2.1 Celdas de homojuntura

La celda solar tipo homojuntura se forma al colocar en contacto un mismo material semiconductor con diferente tipo de conductividad (tipo-p y tipo-n), la cual es obtenida a partir del dopaje del material o la creación de defectos internos. Cuando se realiza esta unión se genera una redistribución de las cargas debido al gradiente de concentración de portadores entre el

semiconductor tipo-p y el semiconductor tipo-n. Los electrones de la zona n se desplazan hacia el semiconductor tipo p, generando una zona denominada región de agotamiento que da lugar a la formación de un campo electrostático que contribuye al movimiento de las cargas que se generan cuando la celda es expuesta a la radiación solar (Fonash, 2010).

2.2.2 Celdas de heterojuntura

Las celdas solares de películas delgada se caracterizan por presentar una estructura con la capacidad de ser altamente absorbentes. La región de agotamiento se forma de igual manera que en las celdas de homojuntura, solo que con dos materiales semiconductores diferentes. Cuando se unen dos materiales semiconductores debido a la diferencia en sus bandas de energía se produce una desalineación que puede crear una discontinuidad en la banda de energía prohibida facilitando la separación de los electrones y huecos (Kalogirou, 2017).

2.3 Sulfuro de estaño (SnS)

El sulfuro de estaño es un semiconductor de interés científico debido a las propiedades que presenta, como son, su baja toxicidad, un coeficiente de adsorción superior a 10^4 cm^{-1} , estabilidad química y conductividad tipo p. El SnS es un compuesto binario IV-VI que tiene una estructura cristalina ortorrómbica en capas y con enlaces combinados entre iónicos y covalentes; su banda de energía prohibida se encuentra entre 1,1 y 2,1 eV y puede modificarse mediante los métodos de síntesis. Por otro lado, el sulfuro de estaño también puede presentarse en fases como SnS₂ y Sn₂S₃. De estos, el SnS₂ es un semiconductor de tipo n con una banda prohibida indirecta entre 2,12 y 2,44 eV y el Sn₂S₃ es un semiconductor tipo p con una banda prohibida indirecta entre 1,9 y 2,2 eV (Said, 1973; Salah, *et al.*, 2005).

El SnS por tener los defectos intrínsecos de vacancia del Sn de baja energía de ionización, tiene un carácter de tipo p con una concentración de huecos de $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ y un coeficiente de adsorción superior a 10^4 cm^{-1} que lo hace adecuado para ser utilizado como fotoabsorbente. Al contar con buenas propiedades ópticas y eléctricas, el SnS es cada vez más estudiado para su aplicación en celdas solares como material absorbente (Ninan, 2019).

Por lo tanto, la fabricación de una película delgada de monosulfuro de estaño SnS de fase única sin la inclusión de las fases secundarias (SnS_2 y Sn_2S) es un objetivo para su aplicación en celdas solares (Xu, *et al.*, 2002).

2.4 Fabricación de películas delgadas

Para la fabricación de películas delgadas empleadas en celdas solares se debe tener en cuenta qué tipo de material semiconductor se va a utilizar cómo capa absorbente, ya que lo que se busca es aumentar la conversión de luz solar en electricidad. Además, de las ventajas o desventajas en términos de costo, eficiencia, toxicidad o flexibilidad.

Para la deposición de las capas de las películas delgadas se hace uso de un sustrato que puede ser de vidrio, plástico o metal; sus técnicas de deposición varían según su aplicación para el tipo de películas como las que se busca sintetizar en este informe, se encuentran: métodos de evaporación térmica, spin coating, depósito químico en fase vapor y depósito por baño químico, entre otras (Nieto, *et al.*, 1994).

2.5 Evaporación por etapas

La evaporación por etapas es un método de deposición térmico perteneciente a la tecnología de deposición física de fase vapor (PVD, por sus siglas en inglés). Este proceso consiste en la transferencia controlada, dentro de una cámara en vacío, de un elemento que previamente ha sido depositado en un crisol y es calentado hasta alcanzar su temperatura de evaporación. El elemento evaporado se adhiere a un sustrato localizado a cierta distancia, en donde formará la película. La evaporización del material situado en el crisol se puede hacer mediante: resistencia directa, corrientes de Foucault, haz de electrones, laser, o descarga de arco. Este proceso se realiza en niveles de vacío entre 10^{-5} y 10^{-6} torr con el objetivo de evitar la dispersión de los átomos del material evaporado con partículas presentes en el ambiente (Sánchez, 2022).

2.6 Técnicas de caracterización de películas delgadas

Para el análisis de las propiedades ópticas y estructurales de películas delgadas se cuentan con algunas técnicas de caracterización tales como: microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), microscopía de fuerza atómica (AFM), espectroscopía de fotoelectrones por rayos X (XPS), espectroscopia UV-VIS, entre otros. Para el desarrollo de este trabajo de investigación se implementó espectroscopia infrarroja y XRD.

2.6.2 Espectroscopia infrarroja

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica analítica utilizada para estudiar la interacción de sustancias con la radiación electromagnética en la región del infrarrojo. Esta interacción puede manifestarse en procesos como transmisión, absorción, dispersión y reflexión

de la luz, los cuales se registran en un espectro IR. Este espectro proporciona información sobre las frecuencias o longitudes de onda en las que el material absorbe la radiación infrarroja.

Entre las modalidades más empleadas de esta técnica se encuentra la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), utilizada para la caracterización, identificación y análisis cuantitativo de compuestos o materiales. La técnica FTIR ofrece ventajas significativas, tales como la rápida adquisición de datos espectrales, la mínima o nula preparación de muestras, la capacidad de realizar análisis no destructivos, y la posibilidad de evaluar múltiples analitos de manera simultánea (Shukla, 2020).

2.6.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se manifiesta cuando un haz de rayos X interactúa con la estructura cristalina de un material, provocando que las ondas incidentes se dispersen y generen patrones de difracción característicos. Estos patrones se emplean para establecer la disposición atómica y molecular en el interior del cristal, proporcionando información detallada sobre su arquitectura interna.

La técnica de difracción de rayos X es importante en disciplinas como la química, la física y la biología estructural, ya que permite una identificación y caracterización precisa de la estructura de compuestos sólidos. A través del análisis de los patrones de difracción, es posible deducir la distancia entre planos atómicos y la organización espacial de los átomos en un cristal. Esta información permite entender las propiedades físicas y químicas de los materiales, así como para el desarrollo de nuevos compuestos y fármacos (Sands, 1993).

3. Estado del arte de películas delgadas de SnS

Según el estudio de Cifuentes *et al.*, (2005) prepararon películas delgadas de SnS mediante la técnica de co-evaporación usando como especies precursoras el sulfuro y el estaño sobre un sustrato de vidrio, el cual fue calentado a temperaturas entre 200 °C y 400° C utilizando una relación de masas S/Sn entre 2 y 20; para estas condiciones obtuvieron los compuestos SnS, SnS₂, y Sn₂S₃ que presentaron una conductividad tipo p, un alto coeficiente de absorción y una banda de energía prohibida (band gap) cercana a 1.3 eV. Zhan & Yigang, (2012) fabricaron películas de monosulfuro de estaño (SnS) mediante el método de reacción en estado sólido con una relación de masa Sn/S de 1, obteniendo una banda de energía prohibida de 1.45 eV. Caballero *et al.*, (2016) fabricaron películas delgadas de SnS policristalino a partir de un proceso por etapas; en la primera etapa, sintetizaron películas delgadas de Sn sobre vidrio soda lime y Mo/vidrio mediante la técnica de haz electrones y en la segunda etapa, las capas de Sn fueron sulfuradas utilizando S en polvo a 220 °C. A partir de la investigación se determinó que la temperatura de sulfuración es uno de los parámetros más importantes para el desarrollo de una capa monofásica de SnS. Sall, *et al.*, (2017) prepararon películas delgadas de monosulfuro de estaño (SnS) mediante la técnica de pirólisis por pulverización química, a partir de relaciones de masa S/Sn entre 1 y 4, las cuales fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio con una temperatura constante de 300°C; bajo estas condiciones, la banda de energía prohibida disminuye cuando las proporciones S/Sn aumentan, por tanto, para obtener películas delgadas de SnS con características para aplicaciones fotovoltaicas, su relación de masa S/Sn debe ser cercana a 1. Yoji Akaki, *et al.*, (2017) sintetizaron películas delgadas de SnS a partir de precursores de Sn y SnS utilizando una temperatura de

sustrato entre 25°C y 300°C y un tratamiento térmico entre 100 °C y 500°C durante una hora utilizando como fuente H₂S. Como resultado se obtuvieron películas de SnS con estructura ortorrómbica y banda de energía prohibida 1,4 y 1,5 eV. Guo, *et al.*, (2017) sintetizaron películas de SnS mediante evaporación térmica con la intención de estudiar la influencia del contenido de Sn sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. De este modo se estableció que un exceso de Sn genera un cambio de conductividad de tipo p a tipo n; por otro lado, las películas presentaron una banda de energía prohibida entre 1,25 y 1,57 eV. Aimi *et al.*, (2018) fabricaron películas delgadas de SnS mediante la técnica de co-evaporación sobre un sustrato de vidrio, el cual fue calentado en un rango de temperatura de 250°C a 350°C; las películas delgadas de SnS fueron fabricadas con relaciones de masa Sn/S entre 0.88 a 1.28; para estas condiciones se obtuvo un dispositivo de celda solar usando una película con Sn/S = 0.91, el cual presentó un voltaje de circuito abierto de 0.078 V, una densidad de corriente de cortocircuito de 17 mA/cm², un factor de llenado de 0.27 y una eficiencia de conversión de 0.35%, además, encontraron una mayor eficiencia en celdas solares que contienen películas de sulfuro de estaño ligeramente pobres en Sn. Dipika, *et al.*, (2020) fabricaron películas delgadas de SnS y SnS₂ por medio de la técnica de evaporación térmica, utilizando como precursor SnS, el cual fue depositado en un tiempo entre 1 y 2 minutos a temperaturas de 250°C, 350°C y 450°C a una presión de vacío de 5x10⁻⁵ Pa. A partir de los resultados fotoelectroquímicos, las películas sintetizadas presentan una conductividad tipo n y tipo p para el SnS₂ y el SnS, respectivamente. Nisha *et al.*, (2022) sintetizaron películas delgadas con nanopartículas de SnS usando un enfoque de reacción directa y manipulando sus propiedades a través de la variación de la composición Sn/S entre 0.7 y 2.16; las películas sintetizadas con una relación de masa S/Sn de 0.7 presentaron una estructura SnS policristalina con una banda de energía prohibida directa de 1.63 eV. Deepti *et al.*, (2023) examinaron la

influencia de la temperatura del tratamiento térmico en las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y ópticas de películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) evaporadas térmicamente. Las películas fueron tratadas térmicamente sin vacío a una temperatura entre 100 y 300°C. Las películas delgadas mostraron la presencia de la fase mixta SnS-SnO₂, atribuida a la reacción de SnS con oxígeno atmosférico. Se estimó un intervalo de banda en el rango de 1,7 a 1,94 eV para las películas obtenidas. Sánchez *et al.*, (2024) trabajaron en la deposición de películas delgadas cúbicas de SnS (SnS-CUB) mediante evaporación térmica al vacío a temperaturas de sustrato de 400 °C-475°C. Con una velocidad de deposición lenta de 3nm min⁻¹, una fuente de polvo de SnS a 900°C y la temperatura de sustrato de 450°C obtuvieron películas delgadas SnS-CUB con un voltaje de circuito abierto 0.478 V.

Con este estado de arte se revisará el proceso, las propiedades ópticas y estructurales relevantes para la deposición de películas delgadas de azufre y estaño que pueden ser de utilidad para este trabajo de grado.

4. Metodología experimental

Para el cumplimiento a cabalidad de los objetivos planteados se realizó una revisión bibliográfica de artículos científicos con conceptos relacionados a la fabricación de películas delgadas de azufre y estaño utilizando la técnica de evaporación. En la primera parte de la metodología experimental, se presentan los ajustes implementados en el sistema de control de temperatura y en los sistemas de síntesis para el azufre y estaño; seguidamente se establecen las masas de los precursores, utilizadas en el proceso de síntesis, correspondientes a las relaciones de masa Sn/S ya establecida en los objetivos. Luego se presenta el proceso utilizado para sintetizar películas delgadas de SnS mediante el sistema compuesto por un reactor de vacío donde se evaporó el estaño y un sistema de sulfuración en espacio cerrado donde se evaporó el azufre. Posteriormente, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas en el desarrollo de este proyecto, las cuales fueron: Difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (IR).

4.1 Primera etapa: revisión bibliográfica

Esta etapa se desarrolló en paralelo con cada una de las actividades de este trabajo de investigación. En ella se realizó una revisión bibliográfica de artículos científicos desde el año 2017 hasta el año 2024; y a partir de la literatura consultada se establecieron las variables para la síntesis de películas delgadas basadas en azufre y estaño mediante la técnica de evaporación, utilizando como precursores al azufre y estaño en estado elemental. Este proyecto se realizó

teniendo en cuenta la temperatura del sustrato y del tratamiento térmico, las relaciones de masa y los tiempos de evaporación.

4.2 Segunda etapa: ajustes al sistema de control para la deposición de las películas delgadas

Durante el desarrollo de este trabajo, se llevaron a cabo ajustes en el sistema de control de temperatura donde se diseñó un conmutador de dos salidas y se instaló un diodo rectificador y un fusible. Además, se reemplazó una resistencia, el optoacoplador y el triac. A continuación, se detallan las modificaciones realizadas.

4.2.1 Ajuste del sistema de control de temperatura

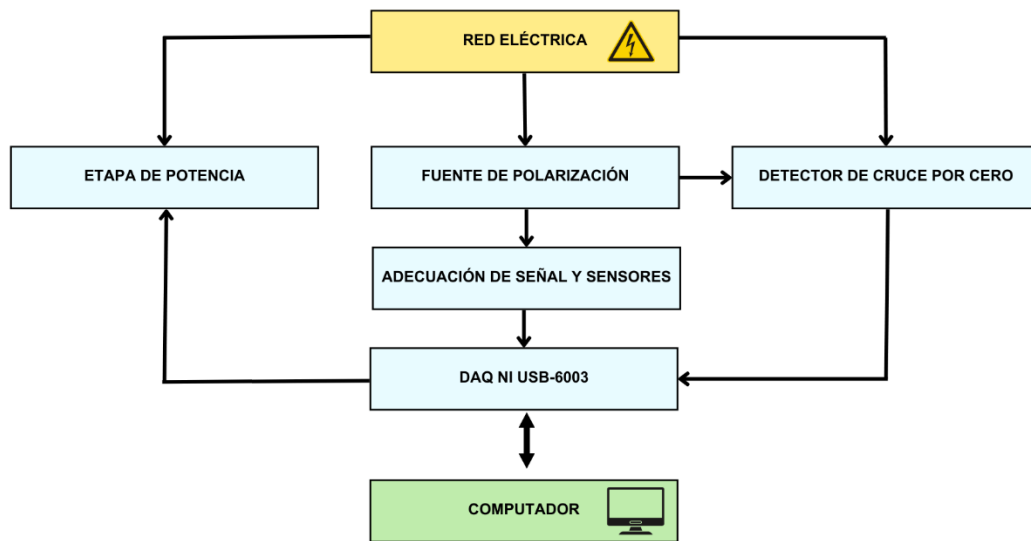
El sistema de control de temperatura existente se basa en el diseño de un control de corriente alterna (AC) on-off line para regular la potencia entregada a las lámparas halógenas encargadas del calentamiento del sustrato y la evaporación de azufre. Está compuesto por dos etapas: la etapa de sincronización, que utiliza un detector de cruce por cero (ZCD) con un optoacoplador MOC3041 para generar señales digitales precisas, y la etapa de comando y potencia, que controla la conexión y desconexión de la carga mediante una señal PWM y un optoacoplador MOC3011, aislando los sistemas digitales del sistema de potencia.

El sistema de potencia incluye un TRIAC BTA26-6000 y el arreglo de lámparas halógenas conectado en paralelo, junto con una fuente de voltaje de 110 [Vrms] diseñada para proteger el equipo electrónico. Esta fuente está compuesta por un transformador de 115 a 12 VAC, un puente rectificador de onda completa y un regulador LM7805 para generar una salida de corriente continua estable de 5 voltios. (Arévalo & Robles, 2019). En la figura 3 se puede observar el sistema de control de temperatura que regula la potencia entregada al arreglo de lámparas halógenas por

medio del diseño de control de corriente alterna (AC) on-off line que será utilizado para la síntesis de películas delgadas de azufre y estaño.

Figura 3.

Prototipo del diagrama de flujo para el sistema de control de temperatura.



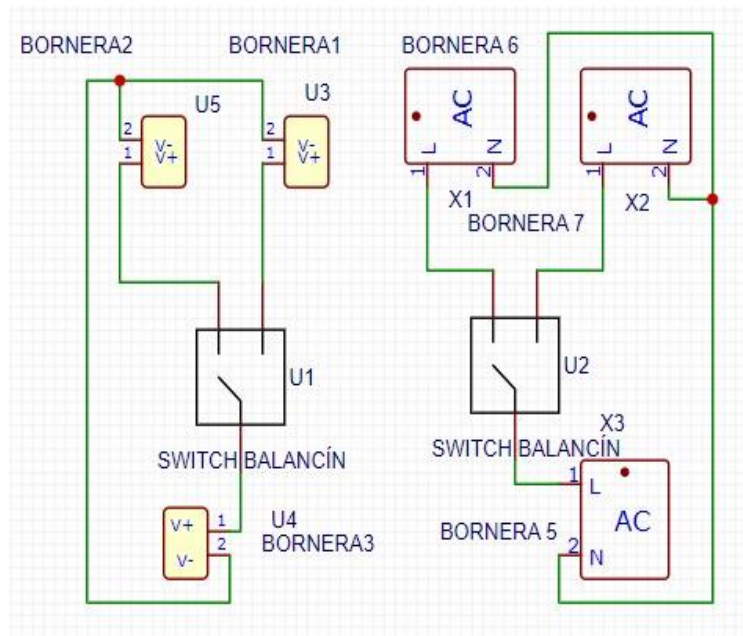
Nota. Etapas de Mando y Potencia, sincronización y fuente de tensión. Tomada de: Arévalo. J. Robles, A. “Diseño e implementación de un Sistema de calentamiento para el sustrato en la síntesis de kesterita por PVD (Deposición física en fase de vapor)” [Tesis]

4.2.1.1 Conmutador de dos salidas. Para la adecuación del sistema de control de temperatura del proyecto, se implementó un conmutador de dos salidas para controlar de manera independiente la temperatura tanto en la cámara deposición del estaño como en la cámara de sulfuración para la deposición del azufre de forma secuencial sobre el sustrato. Estableciendo dos salidas para las lámparas halógenas y dos salidas para el sistema de censado de temperatura. Para

esto se diseñó un circuito integrado con dos switches balancín de tres pines y seis borneras, ver figura 4.

Figura 4.

Esquemático del conmutador de dos salidas del sistema de control de temperatura



Nota. En la figura 4 se muestra el esquemático del circuito diseñado en el software EASYEDA del conmutador de dos salidas con dos switches balancín y seis borneras de dos pines.

4.2.1.2 Reemplazo de componentes del sistema. Debido a un sobrepico de tensión presentado en el sistema de control se realizó una inspección de cada una de las partes que conforman el sistema, lo que permitió establecer el reemplazo del optoacoplador, la resistencia de precisión de 150Ω y el triac en la etapa de mando y potencia. Además, se colocó un diodo rectificador entre la línea y el neutro de la bornera 5 del conmutador (ver figura 5) y un fusible para proteger al sistema de futuras sobretensiones.

4.2.2 Ajustes al sistema de fabricación de películas delgadas

Para la fabricación de películas delgadas se contó con la colaboración del director de esta tesis, quien también participo en los ajustes que fueron realizados al sistema de evaporación del estaño y al sistema de recocido del azufre.

4.2.2.1 Sistema de evaporación de estaño. Se realizaron cambios comenzando con el rediseño del porta-sustrato, encargado de calentar de forma homogénea el vidrio soda lime, utilizado como sustrato, mediante dos bombillas halógenas. Para su fabricación se seleccionó acero inoxidable 304 para evitar la formación de productos de corrosión dentro de la cámara de síntesis. Por otro lado, con la intención de realizar un proceso in situ, es decir manipular y transportar las muestras dentro del sistema de fabricación sin necesidad de eliminar el vacío y abrir la cámara, se diseñó un sistema de transporte magnético utilizando imanes de neodimio. Este diseño cuenta con un sistema magnético unido a una barra de acero inoxidable con pinzas que permiten un movimiento horizontal de la muestra y un sistema magnético unido al porta-sustrato que permite un movimiento vertical y un movimiento angular.

Se incorporó al reactor principal (cámara de evaporación del estaño) el sistema de tratamiento térmico de azufre (cámara de sulfuración), utilizando una válvula de cierre que protege la cámara de evaporación de estaño del vapor de azufre, garantizando condiciones para la síntesis de las películas delgadas.

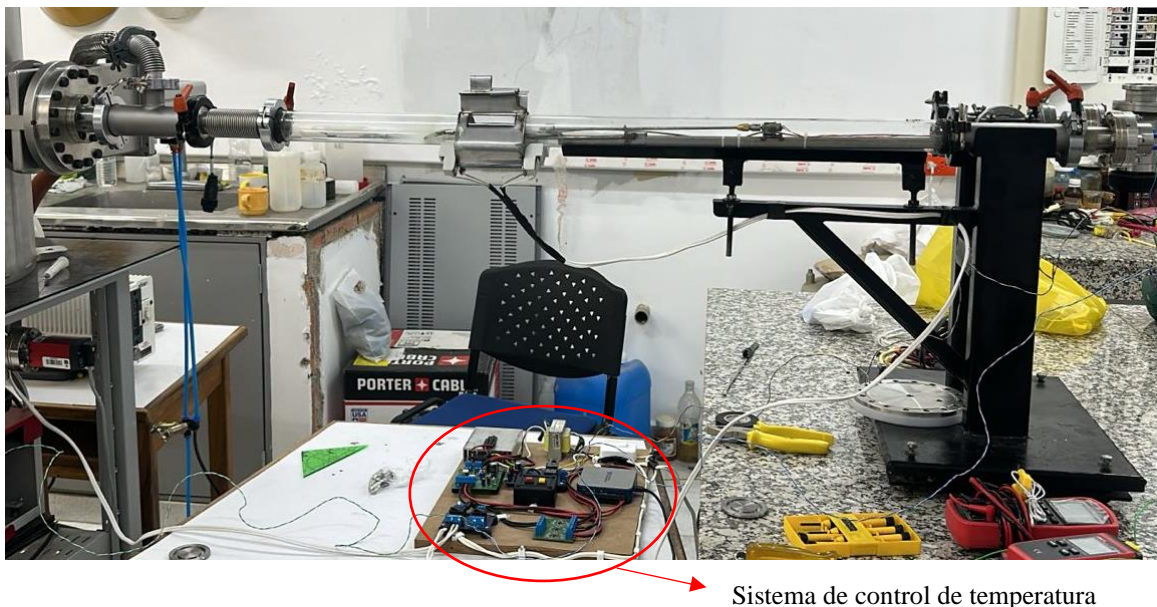
4.2.2.2 Sistema de recocido del azufre. Se diseñó un sistema para el recocido de azufre, que incluye un tubo de vidrio conectado mediante una válvula a la cámara de evaporación de estaño. Asimismo, se integró un porta-sustrato para colocar la película de estaño y el sistema para depositar el azufre en polvo a evaporar. La temperatura de evaporación fue controlada por el sistema de control de temperatura, utilizando una bombilla halógena como fuente de calor. Este

diseño también cuenta con una segunda válvula, destinada a la expulsión del vacío al finalizar la síntesis.

En la figura 5 se evidencia el sistema de tratamiento térmico para el azufre. También se observa el sistema de calentamiento y de control de temperatura.

Figura 5.

Foto del sistema de recocido del azufre.



4.3 Tercera etapa: síntesis de películas delgadas de Sn y S

En esta etapa, se determina la cantidad de masa de azufre y estaño, partiendo de las relaciones de masas establecidas en los objetivos. Además, se detalla como fue el proceso de fabricación, caracterización y análisis para obtener películas delgadas de azufre y estaño.

4.3.1 Masas utilizadas para la síntesis de películas delgadas de azufre y estaño

A partir de los datos consultados en la literatura y las relaciones de masa establecidas en los objetivos, $(\text{Sn/S}) = X$, entre 0.8 y 1.2, con un paso de variable de 0.1, se realizaron los cálculos correspondientes para establecer las masas de los precursores; para un total de diez experimentos. Cada experimento fue realizado por duplicado para un total de 20 unidades experimentales. Para determinar la masa de los elementos precursores se realizaron los siguientes cálculos:

$$f_{\text{Sn}} + f_{\text{S}} = 1 \quad (1) \qquad X = \frac{f_{\text{Sn}}}{f_{\text{S}}} \quad (2)$$

La fracción molar de la composición de azufre y estaño debe ser igual 1 como se muestra en la ecuación (1).

A partir de las ecuaciones 1 y 2 se determinaron las fracciones molares correspondientes de azufre y estaño en función de la relación de masa. A continuación, se presentan las ecuaciones obtenidas.

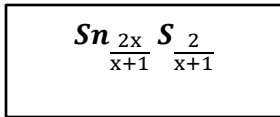
$$f_{\text{S}} = \frac{1}{X + 1} \quad (3)$$

$$f_{\text{Sn}} = \frac{X}{X + 1} \quad (4)$$

Teniendo en cuenta la estequiometría del sulfuro de estaño se estableció 1 mol para cada elemento, de tal forma que la fracción molar de cada elemento puede ser representada por la ecuación 5.

$$f_e = \frac{\text{Mol elemento}}{2} \quad (5)$$

La fórmula química del sulfuro de estaño en función de la relación de masa X se observa a continuación.



Tanto la masa del azufre y del estaño como el compuesto químico correspondiente para 0,004 mol (Lote 1) y 0,0025 mol (Lote 2) de sulfuro de estaño se pueden observar en la tabla 1.

Tabla 1.

Masas de cada elemento con su respectivo compuesto

X	0,0025 mol		0,004 mol		Compuesto formado
	Masa de Sn (g)	Masa de S (g)	Masa de Sn (g)	Masa de S (g)	
0,8	0,2638	0,0891	0,4221	0,1425	Sn _{0,89} S _{1,11}
0,9	0,2812	0,0844	0,4498	0,1350	Sn _{0,95} S _{1,05}
1	0,2968	0,0802	0,4748	0,1283	SnS
1,1	0,3109	0,0763	0,4975	0,1222	Sn _{1,05} S _{0,95}
1,2	0,3238	0,0729	0,5180	0,1166	Sn _{1,09} S _{0,91}

Es de aclarar que se realizaron muestras por duplicado para un total de 20 experimentos.

4.3.2 Fabricación de películas delgadas de S y Sn

Con el fin de garantizar que la fabricación de las películas delgadas sea reproducible, mejorar la adherencia de las películas al sustrato y disminuir el número de impurezas en los sistemas, se sintetizaron películas delgadas de azufre y estaño realizando la limpieza y preparación de los vidrios soda lime. Luego, se llevó a cabo la evaporación del estaño en una cámara donde se controló la temperatura manteniendo la condición de vacío de 10⁻⁴ mbar. Finalmente, la película de estaño fue sometida a una etapa de sulfuración en un sistema de recocido, donde se evaporó azufre para completar la fabricación. En el Apéndice B se detallan los parámetros de síntesis utilizados en el desarrollo experimental de este proyecto.

4.3.2.1 Limpieza del sustrato. Los vidrios soda lime empleados como sustrato para el desarrollo de esta investigación, fueron cortados y posteriormente limpiados utilizando una solución de ácido nítrico (HNO_3) al 10%, durante 12 horas. Posteriormente, cada vidrio se retiró de la solución, se lavó con agua destilada y se secó a 105°C .

4.3.2.2 Evaporación del estaño. Para la evaporación del Sn se utilizó un reactor de vacío (figura 6) que contiene un porta-sustrato con un sistema de calentamiento y un crisol para depositar y evaporar los precursores. El precursor de estaño fue previamente pesado y depositado sobre el crisol. De igual forma el vidrio soda lime, que fue limpiado, se colocó en el porta-sustrato y seguidamente, se cerró la cámara y se hizo vacío hasta llegar a una presión de 3.4×10^{-4} mbar. Durante el proceso de deposición el sustrato se mantuvo a una temperatura de 200°C mediante el sistema de control de temperatura y el proceso de evaporación se realizó con una corriente sobre el crisol de 130 A. Esta corriente se obtuvo a través de una fuente de alimentación compuesta de un autotransformador de 12.1 kVA con tensión de entrada bifásica de 240 V y una tensión de salida regulable entre 0-280 V que se conectó a un transformador de 1kVA con tensión primaria de 220 V y tensión secundaria de 5 V.

Figura 6.

Cámara de evaporación del estaño



4.3.2.3 Evaporación del azufre. En esta parte del proceso de síntesis, la película de estaño depositada sobre el sustrato fue trasladada a la cámara de sulfuración compuesta por un tubo de vidrio y un porta-sustrato, donde previamente se había incorporado la masa de azufre a evaporar. El proceso de tratamiento térmico se hizo a temperaturas de 150° C durante 30 minutos y a 100° C durante 15 minutos para las muestras correspondientes al lote 1 y lote 2, respectivamente. La temperatura de evaporación de azufre fue regulada por medio del sistema de control actualizado.

4.4 Cuarta etapa: caracterización de las películas de S y Sn

Esta etapa se desarrolló simultáneamente con la anterior. Las películas delgadas fabricadas previamente a partir de Sn y S fueron caracterizadas mediante espectroscopía infrarroja (IR) y difracción de rayos X (DRX). Se obtuvieron 20 muestras de películas delgadas, que se dividieron en dos lotes, como se detalla en la Tabla 1. Estas muestras fueron trasladadas al Parque Tecnológico Guatiguará. Durante este proceso se analizaron aspectos clave como la absorción de luz y la estructura cristalina de las películas, lo que permitió evaluar la calidad de los materiales sintetizados a partir de diferentes relaciones de masa.

4.4.1 Difracción de rayos X

Las películas delgadas obtenidas fueron analizadas mediante el empleo del difractor de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con un foco lineal (radiación $\text{CuK}\alpha_1$, 40 kV, 40 mA) sobre haces paralelos de alta resolución con una geometría DaVinci en el rango de (04 - 40) ° con pasos de 0.02035° y un tiempo de pasos de 0.06 segundos.

4.4.2 Espectroscopía IR

Las muestras mencionadas anteriormente fueron analizadas mediante el espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) Nicolet iS50 de ThermoScientific, equipado con un detector de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). El análisis de estas muestras se realizó a temperatura ambiente.

4.5 Quinta etapa: análisis de resultados y redacción del informe final

Después de las etapas anteriores se analizaron los resultados obtenidos en cada una de las caracterizaciones y se redactó el informe final.

5. Análisis de resultados

En este capítulo se examinan los resultados obtenidos en las etapas anteriores donde se ajustó el sistema de control de temperatura y se sintetizaron películas delgadas de azufre y estaño a través de procesos de evaporación. Primero se depositó una película de estaño sobre un sustrato soda lime a una temperatura de 200 °C y luego se evaporó el azufre, mediante un proceso de tratamiento térmico a temperaturas de 150°C y 100°C. Esto se hizo variando la relación de masa de las especies precursoras según lo establecido en la tabla 1.

Se elaboraron dos lotes, designados como lote 1 y lote 2, cada uno de estos con cinco experimentos duplicados para un total de 20 muestras. La diferencia entre estos dos lotes es la cantidad de masa de azufre y estaño que se utilizó para cada relación de masa en los experimentos.

5.1 Resultados de las modificaciones al sistema de control de temperatura

Para el control de la temperatura de la técnica de evaporación se hizo una modificación al diseño del sistema existente, ya que éste sólo controlaba la temperatura de la cámara de estaño, pero no la de la cámara de sulfuración. Por consiguiente, se diseñó e implementó un conmutador

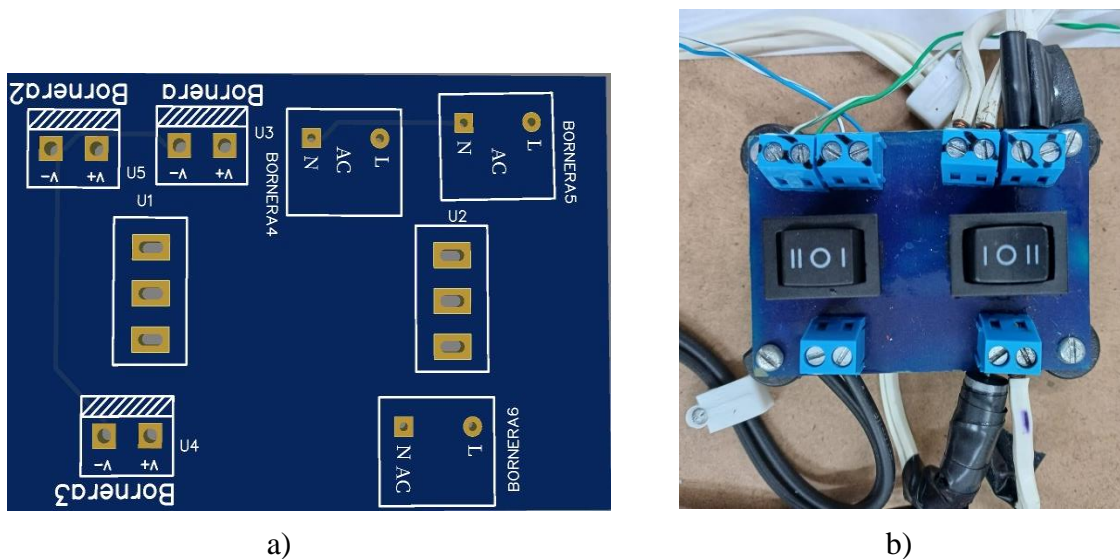
de dos salidas, que se puede ver en la figura 7, para direccionar tanto el flujo de la corriente a las lámparas halógenas como las termocuplas para el control de los dos sistemas de evaporación.

Figura 7.

Conmutador de dos salidas del sistema de control de temperatura

a) PCB del conmutador de dos salidas del sistema de control de temperatura.

b) Conmutador de dos salidas físico.



Nota. En la figura 7a) se muestra la PCB diseñada en el software EASYEDA con los componentes del diseño en 3D del conmutador de dos salidas. En la figura 7b) se muestra el producto final del circuito del conmutador con dos switches balancín y seis borneras de dos pines.

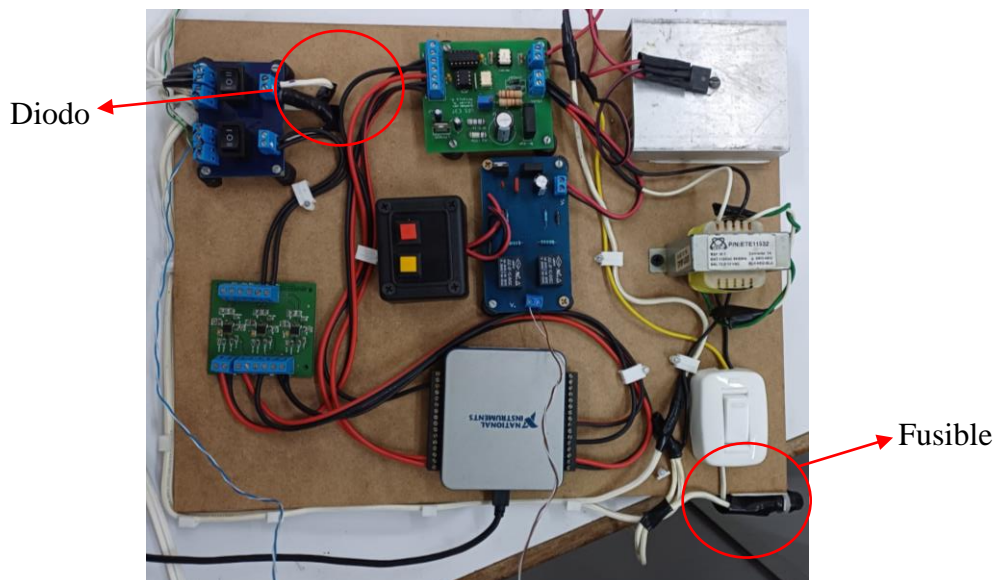
Por último, se reemplazó el integrado optoacoplador tipo optotriac de referencia MOC3011 por uno nuevo para asegurar que la señal lógica de entrada (0 o 1 lógico) continúe traduciendo correctamente la conexión y desconexión de la carga, manteniendo el aislamiento entre el sistema

digital y de potencia; la resistencia de precisión de 150 ohm y el triac, con el objetivo de restaurar la funcionalidad y proteger la integridad del circuito.

En la figura 8 se puede observar el circuito electrónico que se usó para el control de la temperatura en la fabricación de las películas delgadas de azufre y estaño.

Figura 8.

Foto del circuito electrónico del sistema de control de temperatura.



Nota. El sistema de control que se observa en la figura 8 fue diseñado y elaborado por los autores de Arévalo. J. Robles, A. (2022) “Diseño e implementación de un sistema de calentamiento para el sustrato en la síntesis de kesterita por PVD (Deposición física en fase de vapor) [Tesis]” in IEEE Power and Energy Magazine, vol. 20, no. 3, pp. 77-85. A este sistema se le hicieron mejoras para adaptarlo a las condiciones requeridas para el desarrollo de este proyecto.

5.2 Difracción de rayos X de las películas delgadas de S y Sn

En las figuras 9 y 10 se muestran los difractogramas típicos obtenidos para cada uno de los lotes. En la figura 9a) se presenta un difractograma correspondiente a la muestra experimental (rojo) del lote 1 fabricada con una presión de vacío 3.4×10^{-4} mbar y una temperatura de tratamiento térmico de 150°C durante 30 minutos. En la figura 9b) se ve en color rojo los picos del difractograma experimental y en la parte inferior (gris) los datos de la base de datos Inorganic Crystal structure Database (ICSD) para el Sn. Esta comparación fue realizada con el software HighScore Plus y el patrón correspondiente con código de referencia 98-004-0037. En el difractograma obtenido se muestra una estructura policristalina con tendencia a orientación preferencial en Sn en los picos más intensos con ángulos dos theta (2θ) de 32° y 30,7 ° correspondientes a los planos cristalográficos (011) y (020), respectivamente. Además, se identifican otros picos en los ángulos 2θ de 44,9° y 43,9°, para los planos cristal gráficos (121) y (220), con intensidades normalizadas del 29,31% y 11,25%, respectivamente.

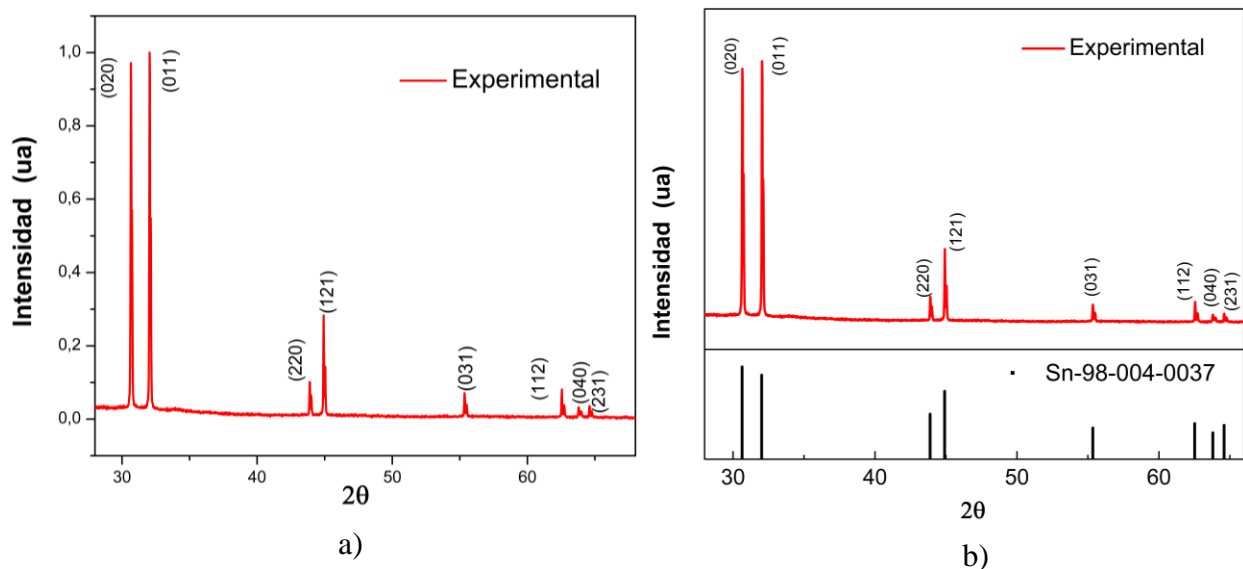
De estos resultados se puede identificar que las películas delgadas obtenidas en las muestras del lote 1 solo tienen presencia de Sn. Esto probablemente se deba a una re-evaporación del azufre durante la etapa de tratamiento térmico. Al comparar este resultado con el estudio presentado por S. John *et al.*, (2023) sobre el efecto de las temperaturas de tratamiento térmico se establece que, al utilizar una temperatura de 150°C para el recocido ocurre una re-evaporación en la cámara de sulfuración.

Figura 9.

Difractogramas típicos de muestras fabricadas con las condiciones del lote 1

a) Difractograma normalizado.

b) Difractograma comparativo.



Por otro lado, en la figura 10a) se presenta un difractograma correspondiente a la muestra experimental (azul) del lote 2 fabricada con una temperatura de recocido de 100°C durante 15 minutos y una presión de vacío de 3.4×10^{-4} mbar. En la figura 10b) se observa en la parte superior los picos de color azul del difractograma experimental y en la parte inferior (gris) los datos de la base de datos Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) para el S₈. Esta comparación fue realizada con el software HighScore Plus y el patrón correspondiente con código de referencia 98-006-3082. En el difractograma obtenido, se observa que el pico más intenso se encuentra en el ángulo 2θ igual a 23,07° para el plano cristalográfico (222) del ciclo-octasulfuro (S₈), respectivamente. Además, se identifican otros picos en los ángulos 2θ de 27,69°, 31,39° y 21,88°.

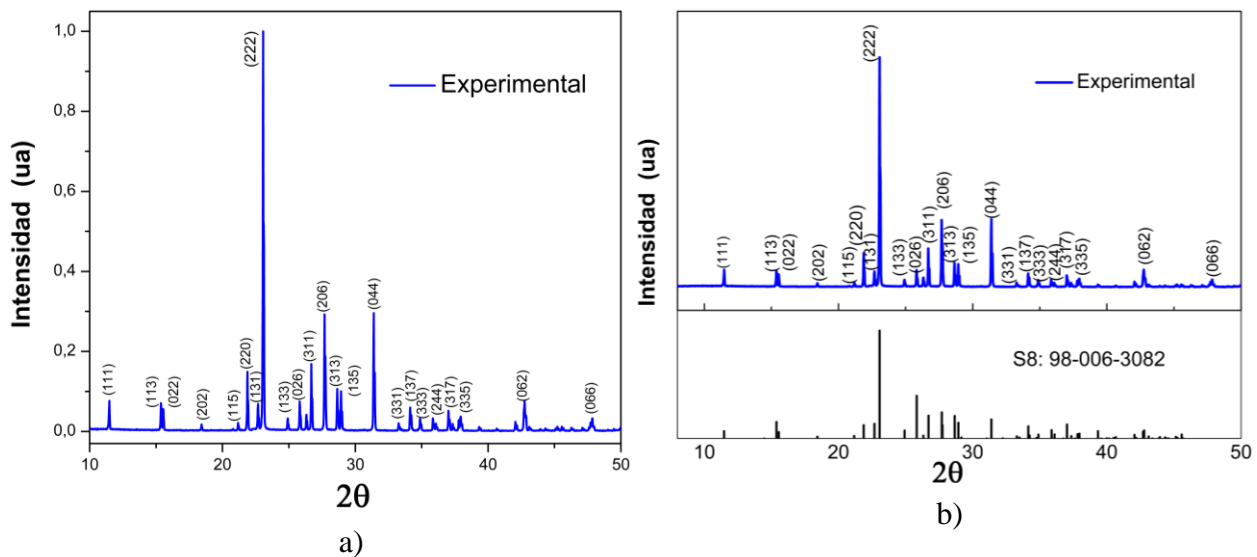
para los planos cristalográficos (206), (044) y (220), con intensidades normalizadas del 30%, 30% y 15%, respectivamente.

Figura 10.

Difractogramas típicos de muestras fabricadas con las condiciones del lote 2

a) *Difractograma normalizado.*

b) *Difractograma comparativo.*



De estos resultados se puede identificar que las películas delgadas obtenidas en las muestras del lote 2 sólo tienen presencia de S. Esto probablemente se deba al tiempo durante la etapa de tratamiento térmico, debido a que 15 minutos puede no ser suficiente para que el azufre y el estaño reaccionen entre sí. Al comparar este resultado con el estudio de Djamil *et al.* (2017) sobre el efecto del aumento en el tiempo del tratamiento térmico se considera que para lograr la interacción del azufre y del estaño se debe aumentar el tiempo de tratamiento térmico con el

objetivo de mejorar la organización atómica y la formación de fases deseadas. Según el estudio de Revathi *et al.* (2014), el tiempo de tratamiento térmico debería ser de igual o mayor a 60 minutos.

5.3 Espectroscopía IR de las películas de S y Sn

En la figura 11 las imágenes a y b presentan los espectros de transmitancia para las muestras experimentales del lote 1, obtenidas con relaciones de masa X igual a 0.8 y 0.9. Los espectros de transmitancia presentados en las imágenes a y b, aunque son idénticos, corresponden a relaciones de masa diferente. La transmitancia en estas graficas tiene su valor máximo en la región visible y disminuye cuando la longitud de onda aumenta en dirección a la región infrarroja.

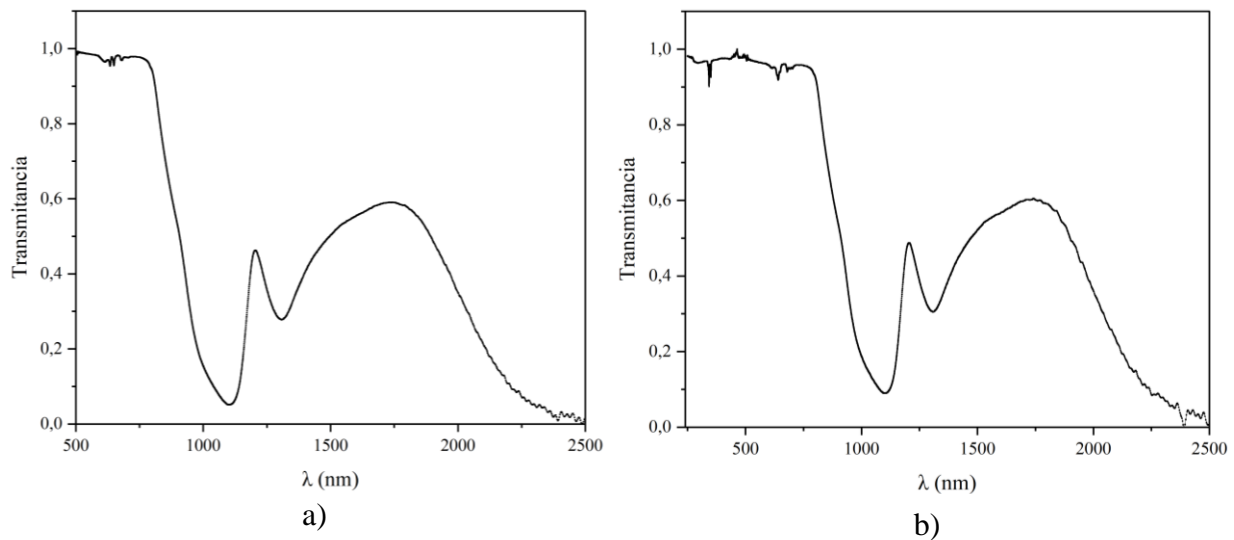
De estos resultados se puede establecer que el material en la región infrarroja absorbe la radiación electromagnética de longitudes de onda entre 1000 y 2500 [nm].

Figura 11.

Espectrogramas de las películas delgadas de estaño.

a) *Espectrograma de la película delgada de estaño con $X = 0.8$*

b) *Espectrograma de la película delgada de estaño con $X=0.9$*



La figura 11 se comparó con las figuras de los espectros de estaño en estado elemental de la investigación de Moradi-Haji *et al.* (2014) y con las figuras de los espectros del compuesto dopado con estaño del estudio de Quijano (2023); con esto se verificó que las muestras del lote 1 están compuestas de estaño lo que coincide con el resultado obtenido en DRX.

En la figura 12 se presentan los espectros de transmitancia correspondientes a las muestras experimentales del lote 2, obtenidas con relaciones de masa X igual a 0.8 y 0.9. En la figura 12a) se muestran bandas con intensidades cercanas al 100% para longitudes de onda alrededor de 1200 nm; así mismo se observó que el espesor de la película no es homogéneo por bandas de interferencia; además, el rango de menor transmitancia sucede cuando la longitud de onda de la luz incidente está en la región del espectro de luz visible (380 nm a 750nm). En la figura 12b) se

obtiene la presencia de bandas y valles no definidos, es una curva con interferencias en su trazo. El comportamiento de la transmitancia es semejante al obtenido en el espectro correspondiente a la muestra con relación de masa $X=0.8$ (Figura 12a)).

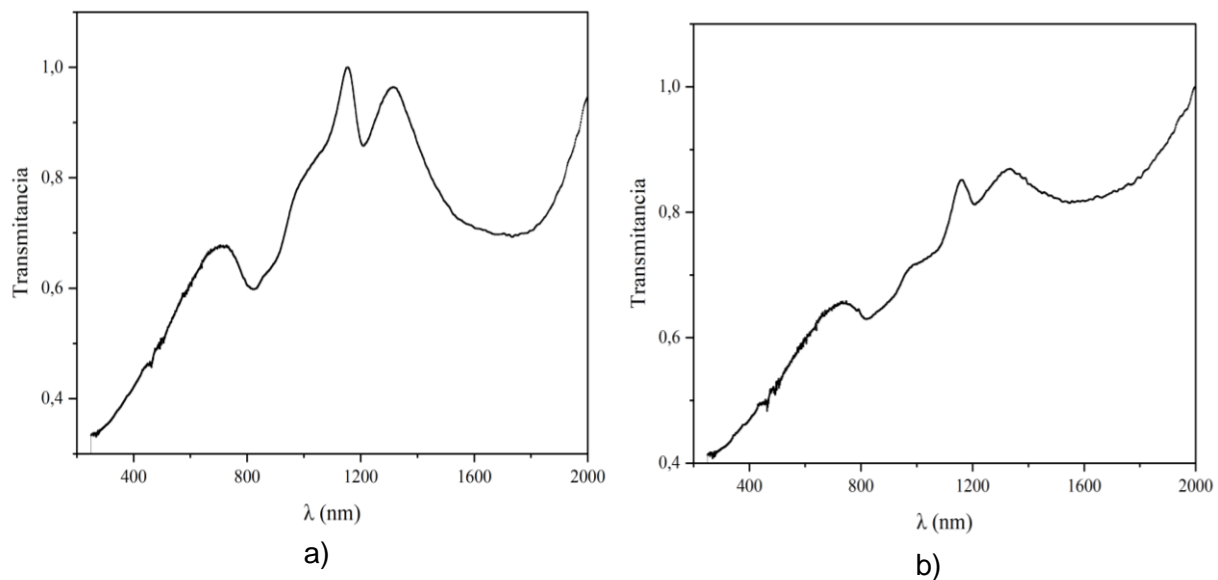
De estos resultados se puede concluir que el material tiene mayor absorción de la radiación electromagnética en longitudes de onda menores a 380 [nm].

Figura 12.

Espectrogramas de las películas delgadas de azufre.

a) *Espectrograma de la película delgada de azufre con $X = 0.8$*

b) *Espectrograma de la película delgada de azufre con $X=0.9$*



Como conclusión del análisis de la caracterización, se determina que las películas delgadas del lote 1 en la región infrarroja presentan mayor absorción de la radiación electromagnética, mientras que las películas del lote 2 lo hacen en longitudes de onda menores a 380 [nm]. Para el sistema construido por los grupos de investigación GISEL y CIMBIOS, se considera que las

condiciones de síntesis para obtener películas delgadas de azufre y estaño podrían ser: Sn/S entre 0.8 y 0.9, temperatura del sustrato de 200°C para la evaporación del estaño, temperatura de recocido del azufre menor o igual a 100°C durante un tiempo mayor o igual a 60 minutos y una presión de vacío de 3.4×10^{-4} mbar.

6. Conclusiones

A partir de todo lo expuesto en este trabajo de investigación podemos concluir:

Se establecieron los valores de temperatura para la fabricación de películas delgadas de azufre y estaño mediante la técnica de evaporación. Los valores de temperatura designados fueron de 200°C para el sustrato durante la evaporación del estaño y de 100°C para el tratamiento térmico de azufre; con una presión de 3.4×10^{-4} mbar.

Se obtuvieron películas delgadas con presencia de fases cristalinas de azufre y estaño que fueron sintetizadas con relaciones de masa de 0.8, 0.9, 1.0, 1.1 y 1.2.

Según la metodología y el análisis de la caracterización de las películas obtenidas se considera que, con relaciones de masa Sn/S 0.8 y 0.9 se podrían conseguir películas delgadas compuestas de azufre y estaño.

En el lote 1, se obtuvieron películas delgadas con presencia de estaño que absorben la radiación electromagnética para longitudes de onda entre 1000 y 2500 [nm]. En el caso del lote 2, se lograron películas delgadas con presencia de azufre que absorben la radiación electromagnética en longitudes de onda menores a 380 [nm].

Para obtener películas delgadas basadas en S y Sn, es fundamental que el sistema de fabricación esté completamente hermético entre la cámara de evaporación de estaño y el sistema de recocido de azufre. Esto evitará la contaminación de las películas y la formación de un recubrimiento de azufre.

En el sistema de recocido de azufre del laboratorio de los grupos de investigación GISEL y CIMBIOS, es preferible mantener temperaturas de recocido iguales o inferiores a 100°C. Esto evita la re-evaporación del azufre en las películas que contienen el estaño previamente depositado, asegurando la obtención de películas que con compuestos de sulfuro de estaño.

7. Recomendaciones

Se sugiere seguir investigando y fabricando películas del SnS tanto para aplicaciones fotovoltaicas como para ser empleadas en diodos, ya que los últimos estudios han mostrado resultados prometedores al comparar sus propiedades estructurales y eléctricas con las del diodo Schottky.

Se sugiere continuar con la investigación teórica y experimental de la fabricación de películas delgada de sulfuro de estaño para emplearse en celdas solares modificando las variables de deposición, ya que se evidencian propiedades ópticas y estructurales adecuadas para su aplicación a gran escala.

Debido a que los tiempos para llegar a la temperatura de evaporación y recocido están entre el rango de 1-1:30 h, se propone construir un módulo WIFI que permita conectar el sistema de control de temperatura con una aplicación móvil.

Se recomienda que el sistema de fabricación de las películas se automatice para hacer eficiente el proceso de transporte de una etapa a otra, es decir, pasar de la cámara de evaporación de estaño a la cámara de sulfuración. Esto también permitiría aumentar la cantidad de muestras posibles a fabricar durante el proceso.

Para continuar con la fabricación de películas delgadas de SnS es esencial mantener el sistema acoplado para evitar la contaminación de las películas durante el proceso.

Referencias

- Akaki, Y.; Iwasaki, K.; Nakamura, S. & Araki, H. (2017) Effects of Annealing and Substrate Temperature for Sn-S Thin Films. IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC), pp. 2338-2341.
- APS News April 25, (1954) Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell.
<http://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm>
- Bogdanov, D.; Ram, M.; Aghahosseini, A.; Gulagi, A.; Oyewo, A. S. & Child, M. (2021). La electricidad renovable de bajo costo como factor clave de la transición energética global hacia la sostenibilidad. *Energy*, 227.
- Brusso, B. C. (2019). A Brief History of the Energy Conversion of Light [History]. *IEEE Industry Applications Magazine* 25 (4) pp. 8-13. doi: 10.1109/MIAS.2019.2908804.
- Bulent G., A.; Tuncel, B. & Badescu, V. (2021) Beyond 3rd generation solar cells and the full spectrum project. Recent advances and new emerging solar cells, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 46 pp. 101287, ISSN 2213-1388, <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101287>.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213138821002976>
- Caballero, M., Lozano, S., & Ortega, B. (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. *Revista digital universitaria*, 8(10), pp. 1-12.

- Caballero, R.; Condé, V. & León, M. (2016) SnS thin films grown by sulfurization of evaporated Sn layers: Effect of sulfurization temperature and pressure, *Thin Solid Films*, Volume 612, pp. 202-207.
- Chapin, D. M.; Fuller, C. S. & Pearson, G. L. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of applied physics*, 25 (5). pp. 676.
- Cifuentes, C. Botero, M.; Calderón, E. & Gordillo, G.. (2005). Estudios ópticos y estructurales sobre películas de SnS cultivadas por coevaporación. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- Desmond, K. (2016) *Innovators in Battery Technology: Profiles of 95 Influential Electrochemists*, McFarland & Company, Incorporated Publishers. ProQuest Ebook Central, <https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliouis-ebooks/detail.action?docID=4530131>.
- Dias, P.; Javimczik, S.; Benevit, M.; Veit, H. & Bernardes, A. M. (2016). Recycling WEEE: extraction and concentration of silver from waste crystalline silicon photovoltaic modules. *Waste Management*, 57, 220-225. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.016>
- Deepti Jain, Garima Jain, Anand Pal, Shashwat Agarwal, Sanjeev Kumar. (2023). Mixed phase formation of SnS-SnO₂ on air-annealed thermally evaporated SnS thin films, *Thin Solid Films*, Volume 780, 139973, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139973>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609023003036>)
- Djamil, R., Aicha, K., Souifi, A., & Fayçal, D. (2017). Effect of annealing time on the performance of tin oxide thin films ultraviolet photodetectors. *Thin Solid Films*, 623, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.035>

- Dubus, M. (2018). Capítulo 9. Difracción de los Rayos X. En *Arqueometría* (pp. 189–209). Institut français d'études andines. <https://doi.org/10.4000/books.ifea.12945> eficiencias del 2.2 clasificación de celdas CIGS 23,64%
- Enciclopedia de Ciencias Forestales (2018). *El estado de los bosques del mundo 2018 - Vías forestales hacia el desarrollo sostenible El estado del mundo*, Roma, 10.1016/b0-12-145160-7/00156-3
- Energy & Environmental Science, (2019) Eficiencia en las nuevas tecnologías de células fotovoltaicas <https://eadic.com/blog/entrada/eficiencia-en-las-nuevas-tecnologias-de-celulas-fotovoltaicas/#:~:text=Las%20c%C3%A9lulas%20de%20seleniuro%20de,superiores%20al%2020%25%20en%20laboratorio>
- Estrada Rugeles, J. (2017). Síntesis y caracterización de películas delgadas ZnO y WO₃ para ser usadas como ETL en celdas solares tipo perovskita.
- Eyre, N. (2021) Del uso del calor al uso del trabajo: reconceptualización de la transición energética sin emisiones de carbono. *Eficiencia Energética*, 14 (7) pp. 1-20.
- Fabiola De Bray Sánchez et al 2024 *Semicond. Ciencia. Tecnología*. 39 015003
- Feng, Y.Y.; Chen, S.Q. & Zhang L.X. (2013) Modelado de la dinámica del sistema para el consumo de energía urbana y las emisiones de CO₂: un estudio de caso de Beijing, China. *Ecol. Modelo*, 25 pp. 44 – 52
- First Solar, (2024) Series 7 Advanced Thin Film Solar Technology. <https://www.firstsolar.com/-/media/First-Solar/Technical-Documents/Series-7/Series-7-TR1-High-Bin-Datasheet.ashx?la=en>

- Fonash, S. J. (2010) Chapter Four - Homojunction Solar Cells. *Solar Cell Device Physics* (Second Edition). pp. 121-182, ISBN 9780123747747, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374774-7.00004-2>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123747747000042>
- Francisco frutos R. (2016). Análisis del mercado fotovoltaico: la fotovoltaica como estrategia energética en la empresa española
- Furao, G., Huafei, H., Kezhi, Z.; Ningyi, Y. & Jianning, D. (2017). Variations in structural and optoelectronic features of thermally co-evaporated SnS films with different Sn contents, *Thin Solid Films*, Volume 642, PP. 285-289, ISSN 0040-6090.
- García Figueredo, Y.; Martín Alfonso, J. A. & García Reina, F. (2024). Evaluación de eficiencia en celdas solares según parámetros electro-ópticos. *Universidad & Ciencia*, 13(1), 10–20. <https://doi.org/10.5281/zenodo.11479770>
- González-Sánchez, T., et al. (2023). Celdas solares: funcionamiento y estado actual. <http://www.riiit.com.mx/>
- Green, M. A.; Dunlop, E.D. & Yoshita, M.(2024).Solar Cell efficiency tables(Versión 63). *Progress in Photovoltaics: Research and applications*, 32(1). Pp. 3-13
- Green MA, Dunlop ED, Yoshita M, et al. Solar cell efficiency tables (Version 64). *Prog Photovolt Res Appl*. 2024; 32(7): 425-441. doi:10.1002/pip.3831
- Herrera, K. (2016) Empleo de mezclas binarias de tipo carbonato de propileno: 3-metoxipropionitrilo para la preparación del electrolito adicionado a celdas solares sensibilizadas con los tintes black dye y mesoporfirina IX efecto de la composición molar de las mezclas sobre el factor de llenado. [Tesis] Centro de investigación y desarrollo tecnológico de electroquímica. <https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/39/1/Empleo%20de%20mezclas%20binarias%20de%20tipo%20carbonato%20de%20propileno%203->

metoxipropionitrilo%20para%20la%20preparaci%20del%20electrolito%20adicionado%20a%20celdas%20solares..pdf

Jacobson, M. Z.; Delucchi, M. A.; Cameron, M. A.; Coughlin, S. J. & Hay, C. A. & Manogaran, I.P. (2019) Los impactos de los planes energéticos del nuevo trato verde en la estabilidad de la red cuesta empleos, salud y clima en 143 países. *One Earth*, 1, (4), pp. 449-463

Jeong M, Choi IW , Go EM , et al. (2020) Células solares de perovskita estables con una eficiencia superior al 24,8 % y una pérdida de voltaje de 0,3 V. *Science* . 369 (6511): 1615 - 1620. doi: 10.1126/science.abb7167

Kalogirou, S. (2017). *McEvoy's handbook of photovoltaics: Fundamentals and applications*. Elsevier Science & Technology.

Katagiri, H.; Jimbo, k.; Maw, W. S.; Oishi, L.; Yamazaki, M.; Araki, A. & Takeuchi, A. (2009) Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films* 517 (7) pp. 2455-2460, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.002>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609008013953>

John, S. & Francis, M. & Mary, A. & Geetha, V. (2023). Influence of annealing on the properties of chemically prepared SnS thin films. *Chalcogenide Letters*. 20. 315-323. 10.15251/CL.2023.205.315.

Laboratorio Nacional de Energías Renovables, (2016) Primer Solar sobre vidrio 36 Comunicado de prensa de First Solar. First Solar logra otro récord mundial en eficiencia de conversión de células.

Laboratorio Nacional de Energías Renovables, (2021) Avancis asegura una eficiencia del 19,64% para el módulo CIGS. <https://www.pv-magazine.com/2021/03/04/avancis-claims-19-64-efficiency-for-cigs-module/>

- Marques Lameirinhas, R.A.; Torres, J.P.N & De Melo Cunha, J.P. (2022). Una revisión de la tecnología fotovoltaica: Historia, fundamentos y aplicaciones *Energías*, 15 (5), pp. 18-23.
- Mathiesen, B. V.; Lund, H.; Connolly, D.; Wenzel, H.; Østergaard, P. A. & Möller, B. et al., (2015) Sistemas de energía inteligentes para soluciones coherentes de energía y transporte 100 % renovables. *Appl. Energía*, 145, pp. 139-154.
- McMurry, J. (2016). *Química orgánica* (novena edición). Cengage Learning. ISBN: 9781305080485.
- Montes, M. (2021). No se vive cambio... sino la crisis climática. CE Noticias Financieras <https://www-proquest-com.bibliotecavirtual.uis.edu.co/wire-feeds/no-se-vive-cambio-sino-crisis-climática/docview/2510227845/se-2?accountid=29068>
- Moradi-Haji Jafan, M., Zamani-Meymian, MR., Rahimi, R. *et al.* The effect of solvents and the thickness on structural, optical and electrical properties of ITO thin films prepared by a sol-gel spin-coating process. *J Nanostruct Chem* **4**, 89 (2014). <https://doi.org/10.1007/s40097-014-0089-y>
- Nag, S. K.; Gangopadhyay, T. K. & Paserba, J. (2022). Solar Photovoltaics: A Brief History of Technologies [History]. *IEEE Power and Energy Magazine*, 20 (3) pp. 77-85. doi: 10.1109/MPE.2022.3150814.
- Nature Energy, (2024) Presentan una célula solar CIGS con una eficiencia récord mundial del 23,64% <https://www.pv-magazine-latam.com/2024/03/07/presentan-una-celula-solar-cigs-con-una-eficiencia-record-mundial-del-2364/>
- Nguyen-Vinh, K.; Gonapaladeniya, S.; Nguyen-Quang N. & Leonowicz, Z. (2024) A Review of Photovoltaic Technology. 2024 24th International Scientific Conference on Electric Power

- Engineering (EPE), Kouty nad Desnou, Czech Republic, pp. 1-6, doi: 10.1109/EPE61521.2024.10559575.
- Nieto, E., Fernandez, F., Duran, P. & Moure C..(1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones, (3)
- Ninan, G. G. (2019). Optimization of opto-electronic properties of spray deposited n-type tin monosulfide thin film for photovoltaic application. Kerala, India
- Nisha, Pawan Kumar, Prosenjit Sarkar, Ram S. Katiyar, (2022) Influence of S/Sn ratio on microstructural, morphological and optical properties of tin monosulfide thin films, Optical Materials, Volume 133, pp. 112792, ISSN 0925-3467.
- Oni, A. M.; Mohsin, A. S. M.; Rahman, M.; Hossain Bhuian, M. B. (2024) A comprehensive evaluation of solar cell technologies, associated loss mechanisms, and efficiency enhancement strategies for photovoltaic cells, Energy Reports, 11. Pp. 3345-3366, ISSN 2352-4847, <https://doi.org/10.1016/j.egy.2024.03.007>.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484724001525>)
- Poortmans, J., & Arkhipov, V.I. (2006). Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications. <https://www.semanticscholar.org/paper/Thin-Film-Solar-Cells%3A-Fabrication%2C-and-Poortmans-Arkhipov/f62123ea6b0fa9fa9a2b9ac6c74b909ebcb45642>
- Pratap Singh, B.; Kumar Goyal, S. & Kumar, P. (2021) Solar PV cell materials and technologies: Analyzing the recent developments, Materials Today: Proceedings, 43, Part 5, pp. 2843-2849, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.003>.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785321000146>

- ProQuest Ebook Central, (2017) McEvoy's Handbook of Photovoltaics : Fundamentals and Applications, edited by Soteris Kalogirou, Elsevier Science & Technology, <https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliouis-ebooks/detail.action?docID=4986274>.
- Quijano Palomino, J. D. (2023). Determinación de azufre mediante calibración no convencional "multi-energy" en muestras de origen foliar por formación de la molécula diatómica Sn-S haciendo uso de la técnica de espectroscopía de absorción atómica de fuente continua de alta resolución (HR-CS-AAS).
- Ramírez, A. (2002) Toxicología del cadmio. Conceptos actuales para evaluar exposición ambiental u ocupacional con indicadores biológicos
- Revathi, N., Bereznev, S., Loorits, M., Raudoja, J., Lehner, J., Gurevits, J., Traksmaa, R., Mikli, V., Mellikov, E., & Volobujeva, O. (2014). Annealing effect for SnS thin films prepared by high-vacuum evaporation. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 32(6), 061506. <https://doi.org/10.1116/1.4896334>
- Salah, H. & Bouzouita, Hassen & Rezig, Bahri. (2005). Preparation and characterization of tin sulphide thin films by a spray pyrolysis technique. *Thin Solid Films*. 480. 439-442. 10.1016/j.tsf.2004.11.035.
- Sall, T., Mollar, M. & Marí, B. (2017). Películas delgadas de monosulfuro de estaño (SnS) preparadas por pirólisis química por aspersión con diferentes relaciones [S]/[Sn]. *Opt Quant Electron* 49, 386 <https://doi.org/bibliotecavirtual.uis.edu.co/10.1007/s11082-017-1219-9>
- Sánchez Orozco, I. (2022). Procesos de sulfurización en películas delgadas de SnS (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).

- Sands, D. (1993). Capitulo 5. X-Ray Diffraction. En Introduction to Crystallography (pp. 83-125) (2a ed.). REVERTÉ S.A.
- Sanyal, A.; Goswami, A. K.; Tiwari P. K. & Kumar, T. V. S. (2020). A Treatise on Impact of Renewables in the Power Market. IEEE Students Conference on Engineering & Systems (SCES), pp. 1-5, doi: 10.1109/SCES50439.2020.9236689.
- Seshan, K. (2002). Handbook Of Thin-Film Deposition Processes And Techniques. Principles, Methods, Equipment and Applications. K. Seshan. Norwich, New York, U.S.A.: William Andrew Publishing.
- Sharma, D.; Kamboj, N.; Agarwal, K. & Mehta, B.R. (2020) Structural, optical and photoelectrochemical properties of phase pure SnS and SnS₂ thin films prepared by vacuum evaporation method, Journal of Alloys and Compounds, 822 PP. 153653. ISSN 0925-8388.
- Shukla, A. K. (2020). Spectroscopic Techniques & Artificial Intelligence for Food and Beverage Analysis. Springer.
- Solar Energy (2016). Comunicado de prensa de First Solar. First Solar logra otro récord mundial en eficiencia de conversión de células, 2016
- Solar Frontier, (2019). Solar Frontier achieves CIS thin-film lab efficiency record of 23.35%. <https://www.pv-tech.org/solar-frontier-achieves-cis-thin-film-efficiency-record-of-23-35/>
- Solar Frontier, (2024) PowerModule Serie-S. Product Brochure <https://www.solar-frontier.eu/fileadmin/content/downloads/product-brochure/SF-Product-Brochure-EN.pdf>
- Szabó, L. (2017). The history of using solar energy. 2017 International Conference on Modern Power Systems (MPS), Cluj-Napoca, Romania, pp. 1-8, doi: 10.1109/MPS.2017.7974451.

- Visakh V. Mohan, K.C. Akshaya, K.P. Vijayakumar. (2023). Fabrication of p-type and n-type SnS thin films through vacuum-free deposition techniques, *Materials Today: Proceedings*, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.104>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785323006223>)
- Willeke, G. P. & Weber, E. R. (2012). *Semiconductors and Semimetals, Volume 87 - Advances in Photovoltaics, Part 1 - 3.1.2 A Challenge for Governments, Society, and Industry*. pp. 10. Elsevier. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UQWCFC/semiconductors-semimetals/challenge-governments>
- Xing-Long, G.; Jun, C. Pan-Wen, S. (2005) Synthesis, characterization and application of SnS_x (x=1, 2) nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. 93 (2-3) pp. 557-566, ISSN 0254-0584, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.04.008>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058405002439>
- Xu JX , Boyd CC , Yu ZJ , et al. (2020) Perovskitas de triple haluro con banda ancha y segregación de fase suprimida para tandems eficientes , *Science*. 367 (6482): 1097 - 1104. doi: 10.1126/science.aaz5074
- Yago, A. Kibishi, T. Akaki, Y. Nakamura, S. Pomar, H. Katagiri H. y Araki, H. (2018) "Influence in Sn/S composition ratio on Sn S thin-film solar cell produced via co-evaporation method", *Jpn. J. Appl. Phys.* 57 02CE08.
- Yao, J. & Zhang, R. (2022) Analysis of structural characteristics and development trend of solar cells. 2022 International Conference on Applied Physics and Computing (ICAPC). pp. 47-51, doi: 10.1109/ICAPC57304.2022.00015.
- Zaidi, A. (2024) A bibliometric analysis of machine learning techniques in photovoltaic cells and solar energy (2014–2022), *Energy Reports*, 11 pp. 2768-2779, ISSN 2352-4847,

<https://doi.org/10.1016/j.egy.2024.02.036>.

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484724001185>

Zhan X. & Yigang C. (2012) *Semicond. Sci. Technol.* 27 035007

Apéndices

Apéndice A. Aspectos destacados de las tecnologías fotovoltaicas de celdas de unión múltiple, módulos cristalinos, películas delgadas y algunos módulos solares de otras tecnologías.

Tecnología Solar	Características	Eficiencia en 2019 (%)	Ventajas	Desventajas
Monocristalino	La silicona monocristalina es un material puro con una estructura cristalina entrelazada continua e ininterrumpida.	26.7	1) Larga vida útil. 2) Bajo costo de instalación. 3) No es peligroso.	1) Alto costo. 2) Fragilidad. 3) Desperdicio de silicona durante el proceso Czochralski.
Policristalino	Numerosos granos de silicona monocristalina son usados para crear silicona policristalina.	22.3	1) Proceso simple de producción. 2) Más resistente al calor que los paneles monocristalinos.	1) Menos eficientes que los paneles monocristalinos. 2) Mayor área requerida para la instalación del panel.
CIGS	La energía solar es convertida en electricidad por capas semiconductoras de CIGS.	23.4	1) El material es menos o nada tóxico comparado con el Telurio de Cadmio. 2) Mejor resistencia al calor que los paneles basados en Silicio.	1) Una alternativa menos eficiente que los paneles monocristalinos.
CdTe	Está basado en la compresión del	21.0	1) La energía solar es absorbida	1) El Cadmio es altamente tóxico.

Tecnología Solar	Características	Eficiencia en 2019 (%)	Ventajas	Desventajas
	supersustrato hecho de sucesivas capas del vidrio soda lime, óxido de indio y estaño, sulfuro de cadmio y contacto posterior de CdTe.		en menores longitudes de onda. 2) El Cadmio es abundante por tanto representa menores costos de producción.	2) Los paneles viejos se convierten en un problema de disposición. 3) Menos eficientes comprados con los paneles cristalinos.
Silicona Amorfa	Está formado por átomos de sílice dispuestos en capas finas y homogéneas.	13.4	1) Dispositivo con capacidad de conexión múltiple. 2)Fácil Fabricación. 3)Alto coeficiente de absorción óptico. 4) Menos toxico que el CIGS o CdTe. 5) Flexible y menos susceptible a rotura.	1) Baja eficiencia.
Celdas Solares sensibilizadas por colorante	Incluye la capa de película del electrodo, el óxido conductor transparente conductivo, la capa de contraelectrodo y la capa de electrolito redox.	11.1	1) Son de bajo costo. 2) Pueden funcionar con poca luz y desde un ángulo más amplio. 3) Son durables y mecánicamente robustos.	1) Los disolventes orgánicos volátiles forman el líquido electrolítico. 2) No se puede utilizar con casos a gran escala con altos requisitos

Tecnología Solar	Características	Eficiencia en 2019 (%)	Ventajas	Desventajas
Celdas Solares de Perovskita	Utiliza una capa activa de recolección de luz basada en la estructura cristalina ABX, también conocida como perovskita.	20.9	1) Fabricación rentable. 2) Ampliación económica. 3) Requiere de menor espacio para su instalación. 4) Alta eficiencia.	de costo y eficiencia. 1) La degradación del material ocurre rápidamente cuando se expone al calor, la humedad o la nieve. 2) La sustancia es tóxica por naturaleza.
Polímero	Contiene una estructura en capas que consta de un electrodo frontal transparente, una capa activa y un electrodo posterior.	3-8	1) Fácil de dimensionar y moldear gracias a su ligereza y flexibilidad. 2) Fácilmente almacenable y transportable. 3) Ecológico por ser de naturaleza orgánica.	1) Eficiencia extremadamente baja. 2) La degradación es más rápida cuando se expone a condiciones exteriores.

Nota. Esta tabla resume algunos de los aspectos destacados de las tecnologías fotovoltaicas de celdas de unión múltiple, módulos cristalinos, películas delgadas y algunos módulos solares nuevos. Tomada y traducida de S. K. Nag, T. K. Gangopadhyay and J. Paserba, "Solar Photovoltaics: A Brief History of Technologies [History]," in IEEE Power and Energy Magazine, vol. 20, no. 3, pp. 77-85, May-June 2022.

Apéndice B. Tabla parámetros de las pruebas experimentales de las películas delgadas de azufre y estaño con distintas relaciones de masa.

El proceso de fabricación de cada una de las películas delgadas de las muestras numeradas del 1 al 5, requirió un tiempo aproximado de 2 horas y 10 min. La fabricación de cada una de las películas delgadas de las muestras numeradas del 6 al 10, requirió un tiempo aproximado de 2 horas y 40 min.

N° Prueba	Relación de masa Sn/S	Masa Sn [g]	Masa S [g]	Presión [mbar]	Temperatura del sustrato Sn (°C)	Temperatura del recocido S(°C)	Tiempo de recocido S (m)
1	0.8	0,4221	0,1494	3.4×10^{-4}	200	150	30
2	0.9	0,4498	0,1350	3.4×10^{-4}	200	150	30
3	1	0,4873	0,1283	3.4×10^{-4}	200	150	30
4	1.1	0,5060	0,1222	3.4×10^{-4}	200	150	30
5	1.2	0,5180	0,1166	3.4×10^{-4}	200	150	30
6	0.8	0,2638	0,088	3.4×10^{-4}	200	100	15
7	0.9	0,2812	0,084	3.4×10^{-4}	200	100	15
8	1	0,2968	0,080	3.4×10^{-4}	200	100	15
9	1.1	0,3109	0,0763	3.4×10^{-4}	200	100	15
10	1.2	0,3228	0,0729	3.4×10^{-4}	200	100	15

Nota. Las muestras del 1 al 5 tiene una relación de masas entre 0,8 y 1,2 de las especies precursoras S y Sn con condiciones de temperatura y presión de 200°C, 150°C y 3.4×10^{-4} mbar con una duración del proceso de recocido de 30 min. Estas se denominaron lote 2, donde se obtuvo películas delgadas de estaño. Las muestras del 6 al 10 tiene una relación de masas entre 0,8 y 1,2 de las especies precursoras S y Sn con condiciones de temperatura y presión de 200°C, 100°C y 3.4×10^{-4} mbar con una duración del proceso de recocido de 15 min. Estas se denominaron lote 1, donde se obtuvo películas delgadas de azufre.

Tabla variación de la temperatura de recocido del azufre.

Luego de los resultados obtenidos en la caracterización del lote 2, se identificó que se estaba produciendo una re-evaporación, por tal motivo se hicieron unas pruebas de azufre para evitar que esto sucediera.

Temperatura de recocido [°C]	Observaciones
80	Se empezó a evaporar en 41°C, a 51°C se empezó a formar película sobre la superficie de la película de estaño previamente depositado.
90	La película de estaño se recubrió por el azufre debido a que se evidencio la evaporación de toda la cantidad depositada de la especie precursora.
100	La capa de azufre se mantenía uniformemente adherida a la película del estaño.
120	Re-evaporación del azufre de la película delgada de estaño.
150	Re-evaporación del azufre de la película delgada de estaño.